



HAL
open science

Étude des propriétés optiques de molécules organiques encagées dans des matrices solides synthétisées par procede sol-gel. Applications : lasers accordables, mémoire optique.

Michael Canva

► To cite this version:

Michael Canva. Étude des propriétés optiques de molécules organiques encagées dans des matrices solides synthétisées par procede sol-gel. Applications : lasers accordables, mémoire optique.. Optique [physics.optics]. Université Paris Sud - Paris XI, 1992. Français. NNT : . pastel-00713718

HAL Id: pastel-00713718

<https://pastel.hal.science/pastel-00713718>

Submitted on 2 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THÈSE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR
EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michael CANVA

ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DE MOLECULES ORGANIQUES
ENCAGEES DANS DES MATRICES SOLIDES SYNTHETISEES
PAR PROCEDE SOL-GEL.
APPLICATIONS : LASERS ACCORDABLES, MEMOIRE OPTIQUE.

Soutenue le 14 février 1992 devant la commission d'examen

MM. J. ZARZYCKI	PRÉSIDENT-Rapporteur
J.P. GOEDGEBUER	Rapporteur
J.P. BOILOT	
A. BRUN	
M. LIZOT	
Y. MEYER	
C. SOL	

*A Nathalie ,
Blandine ,
et Sébastien*

...

« Quand on expose à l'action prolongée d'une atmosphère humide l'un des deux éthers siliciques (...), on remarque que le liquide finit par se solidifier en une masse transparente (...). Il est permis d'espérer, d'après les propriétés de l'hydrate silicique, qu'on pourra l'utiliser dans la construction des instruments d'optique. »

M. Ebelmen

Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 21, 502, (1845)

Remerciements

J'ai effectué cette thèse dans les laboratoires de l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée d'Orsay, je remercie Monsieur le Professeur Christian IMBERT de m'y avoir accueilli.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Messieurs les membres du jury d'avoir accepté de prendre de leur temps afin de lire et de juger ce mémoire : Monsieur le Professeur Jerzy ZARZYCKI, du laboratoire de Science des Matériaux Vitreux de l'Université de Montpellier, Monsieur le Professeur Jean-Pierre GOEDGEBUER, du laboratoire d'Optique de l'Université des Sciences de Besançon, Monsieur le Professeur Jean-Pierre BOILOT du groupe de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique de Palaiseau, Monsieur le Professeur Alain BRUN, du groupe d'Optique Non Linéaire de l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée d'Orsay, Monsieur Max LIZOT du service Recherche Optique et Optronique de la D.R.E.T., Monsieur le Professeur Yves MEYER du laboratoire de Photophysique Moléculaire de l'Université d'Orsay, et Monsieur le Professeur Charles SOL de l'École Normale Supérieure de Cachan.

J'ai effectué ce travail dans le groupe d'Optique Non Linéaire du Professeur Alain BRUN, je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de thèse ainsi que pour la liberté que j'ai eue pour le traiter sous sa direction.

Ce travail n'a été possible que grâce à des collaborations extérieures : en particulier, avec Monsieur le professeur Jerzy ZARZYCKI et Monsieur Denis LARRUE du laboratoire de Science des Matériaux Vitreux de l'Université de Montpellier, ainsi qu'avec Monsieur le Professeur Jean-Pierre BOILOT et Monsieur Frédéric CHAPUT du groupe de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique de Palaiseau. Ils ont toujours su, avec rapidité, adapter leurs procédés de synthèse aux besoins de nos expériences ; qu'ils soient également remerciés pour toutes les fructueuses discussions qui ont rendu ce travail de thèse si enrichissant et si passionnant.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Gilles COLAS des ateliers du Verre de l'Institut d'Optique d'avoir, malgré tous les écueils mécaniques et les impératifs de "planning", assuré le polissage des échantillons qui le nécessitaient.

Je suis également reconnaissant à la D.R.E.T. pour le soutien financier d'une partie des travaux de cette thèse.

Au moment de remercier toutes les personnes de l'Institut d'Optique qui ont contribué au bon déroulement de ce travail de thèse, je tiens à saluer tout spécialement Patrick GEORGES dont la compétence et l'entrain n'ont d'égal que l'amitié et le dévouement. Je n'oublierai pas non plus Gilles LE SAUX et François SALIN qui étaient toujours prêts à partager leur savoir et leur expérience. Je tiens aussi à remercier Gérard ROGER pour ses conseils au laboratoire, Michel ALLAIN pour son aide en informatique, Alain AIDE et André VILLING pour leurs montages d'électronique, Nelly BONAVENT pour son efficacité aux moments de rédiger.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont toujours été prêts à écouter mes questions et à y répondre, tout spécialement Yves LEVY, Jean-Claude LOULERGUE, Michel DUMONT, Florian BENTIVEGNA, Eric AKMANSOY, Yann BOUCHER, ... et tous les autres. Ils ont contribué à la bonne ambiance qui a régné tout au long de ce travail.

De façon plus générale je tiens à remercier toutes les personnes de l'Institut d'Optique qui par leur compétence et leur bonne volonté ont permis le bon déroulement de ce travail de thèse.

Merci également à Monsieur le Professeur Charles SOL et Monsieur le Professeur Jacques BAUCHE pour leurs bons conseils déterminants au cours de mes études.

Enfin, je remercierai mes parents et ma famille pour avoir su éveiller en moi la curiosité qui m'a poussé à exercer une activité qui me passionne tant.

ABSTRACT

We have studied optical properties of organic molecules trapped in solid matrices synthesized by sol-gel processes. We show that such materials may have applications as tunable solid lasers and in the field of non linear optics.

The sol-gel process allows us to transform a solution, called sol, into a solid porous gel, called xerogel, by inorganic polymerization. The initial sol may be doped by organic molecules which will then be trapped in the pores of the solid medium after gelification. The sol-gel process offers numerous possibilities of synthesizing different solid matrices and we were thus able to study many different doped xerogels. It appears that the behavior of the organic molecules is strongly affected by the type of solid matrix which governs the nature of the interaction between the doping molecules and the matrix. We have studied these host interactions with two groups of organic molecules : some generally used as dye lasers and others known as saturable absorbers.

We have shown the importance of two parameters of the synthesis which largely determine the behavior of the doping molecules : first, the water contained in the initial sol, second, the initial environment of the atoms (ex : Si) whose oxide (SiO_2) is synthesized.

By means of linear optical experiments and their interpretation, we were able to gain better understanding of the physical and chemical structure of these doped xerogels of which certain characteristics were modeled. The importance of the interaction between the host matrix and the doping molecules was shown through temporal analysis of the saturation absorption of malachite green doped xerogels. The results of such analysis led us to characterize these materials in terms of "apparent viscosity", which varies in function of the chemical composition of the pore surface.

Concerning the applications, our results show that it is possible to choose the type of matrix such that the optical properties of the doping molecule in the liquid phase are retained in the solid xerogel. Solid tunable dye lasers are thus obtained. On the other hand, it is possible to obtain new properties by choosing other doping molecules/host matrix combinations. In the case of doped xerogels we called OPTOGELS (OPTically active xeroGELS), we are able to locally align the doping molecules using the electric field of a polarized optical ultrashort light pulse. One alignment is conserved until another is imposed. The system thus represents an optical memory whose resolution is limited only by the spatial dimensions of the two (command and lecture) optical beams. We have demonstrated the possibility of using such materials as an optical memory matrix, and we interpret the particular behavior of OPTOGELS in terms of a memorisable optical Kerr effect.

TABLE DES MATIERES

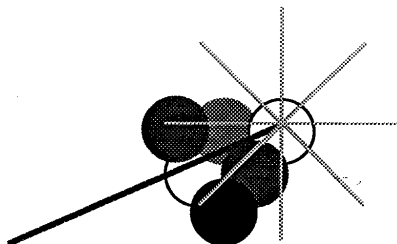
CHAPITRE I - INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE II - PRÉPARATION DES ECHANTILLONS PAR PROCÉDÉ SOL-GEL	9
1. PROCÉDE SOL-GEL	11
1.1. Historique	11
1.2. Elaboration, précurseurs	12
1.3. Hydrolyse et condensation	14
1.4. Séchage	17
1.5. Conclusion	18
2. L'HYDROLYSE RAPIDE	19
2.1. Gels classiques de silice	19
2.2. Sonogels de silice	22
2.3. Gels mixtes silice/oxyde de titane	22
2.4. Gels mixtes silice/alumine	23
2.5. Gels mixtes organiques/inorganiques (ORMOSILS)	25
2.6. Procédé d'imprégnation	26
3. L'HYDROLYSE LENTE	29
3.1. Xérogels mixtes silice/zircone	30
3.2. Matrices mixtes organiques/inorganiques dans le système silice/zircone. ...	30
4. LE DOPAGE DES ECHANTILLONS	33
4.1. Le dopage organique	33
4.2. Le dopage inorganique	36
5. POLISSAGE ET TENUE MECANIQUE	36
6. CONCLUSION	39
CHAPITRE III - CARACTERISATIONS EN OPTIQUE LINEAIRE	43
1. INTRODUCTION	45
2. TYPE DE POROSITE	46
2.1. Porosité et densité	46
2.2. Porosité ouverte ou fermée	49

3. ABSORPTION OPTIQUE DES ECHANTILLONS	55
3.1. Observations	55
3.2. Mesures spectrales.....	57
3.3. Analyse des spectres d'absorption.....	61
3.4. Conclusions	67
4. FLUORESCENCE DES ECHANTILLONS	67
4.1. Observations et mesures expérimentales.....	67
4.2. Conclusions	70
5. ETUDE DE LA GELIFICATION	71
5.1. Buts et moyens de l'étude	71
5.2. Protocole expérimental.....	72
5.3. Interprétation	73
5.4. Conclusions	76
6. EVOLUTION ET OPACIFICATION DES XEROGELS	78
6.1. Observations	78
6.2. Interprétation	79
7. MESURES D'INDICE	81
7.1. Introduction - Mode opératoire.....	81
7.2. Résultats	83
7.3. Interprétation	89
8. DIFFUSION ET DIFFRACTION STRUCTURALES	98
8.1. Cellule de Benard-Marangoni	99
8.2. Fractalité ou bullage	101
9. CONCLUSIONS	105
9.1. Xérogels obtenus par hydrolyse rapide	105
9.2. Xérogels obtenus par hydrolyse lente.....	106
 CHAPITRE IV - INTERACTIONS FAIBLES - APPLICATIONS LASERS	
SOLIDES ACCORDABLES	107
 1. INTRODUCTION	109
2. CAVITES LASER	112

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	118
3.1. Efficacité.....	119
3.2. Accordabilité	123
3.3. Durée de vie.....	124
3.4. Longévité.....	128
3.5. Problèmes thermiques.....	131
4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	139
CHAPITRE V - INTERACTIONS FORTES - APPLICATIONS.....	143
1. INTRODUCTION.....	145
2. MESURE DE LA VISCOSITE APPARENTE.....	145
2.1. La saturation d'absorption.....	146
2.2. Montage expérimental de spectroscopie r�solv�e en temps.....	149
2.3. Résultats expérimentaux et interprétation	153
2.3.1. Matrice inorganique de zircone-silice.....	153
2.3.2. Matrices mixtes organiques/inorganiques zircone-silice	157
2.3.3. Triphénylméthanes autres que le vert de malachite	158
3. MESURE DE L'ENERGIE DE LIAISON DOPANT/MATRICE.....	160
3.1. L'effet Kerr.....	161
3.2. Montage et résultats expérimentaux d'effet Kerr.....	166
3.2.1. Introduction expérience d'effet Kerr classique.....	166
3.2.2. L'effet Kerr à mémoire.....	167
3.2.3. Contrôle de la direction des axes neutres.	170
3.2.4. Influences de différents paramètres sur l'inscription de l'effet Kerr mémoire.	173
3.3. Interprétation et modélisation.....	179
4. CONCLUSION	198
CHAPITRE VI - CONCLUSION GENERALE.....	199
BIBLIOGRAPHIE.....	203

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE



Il y a environ 25 ans que les molécules organiques sont utilisées dans les domaines des lasers et de l'optique non-linéaire. L'efficacité de ces matériaux organiques n'est plus à démontrer, les non-linéarités que nous pouvons obtenir sont bien supérieures à celles que nous mesurons dans des solides inorganiques. De telles propriétés des molécules organiques en ont fait des matériaux de choix pour la photonique, en particulier pour les lasers et l'optoélectronique.

Peu de domaines ont connu un développement aussi rapide que la photonique. Depuis que Th. Maiman fit fonctionner le premier laser en juin 1960 dans le Laboratoire de Recherche de la Hugues Craft Co. en Californie, il y a eu de nombreuses découvertes. En trente ans à peine, au même titre que l'informatique, l'emploi des lasers s'est généralisé dans presque tous les domaines de la recherche et de l'industrie. De l'étude de l'infiniment bref (quelques femtosecondes ($\sim 10^{-15}$ s)) à l'étude de l'infiniment puissant (100 TW pendant 1 ns) en passant par des domaines aussi divers que la chirurgie ou la découpe industrielle, la transmission d'informations ou l'acquisition de données, le laser s'est révélé être un outil indispensable. Les lasers ont également ouvert la voie à un nouveau domaine d'étude : l'optique non linéaire. Cette étude a en effet été rendue possible par la mise au point des lasers à impulsions qui permettent de concentrer, en des temps très brefs, une énergie qui, même modeste, peut être la cause de puissances crêtes importantes. La réponse de la plupart des matériaux à ces ondes électromagnétiques puissantes n'est alors plus linéaire en fonction de l'énergie.

L'informatique et les télécommunications, en plein essor, demandent au monde de la recherche une meilleure compréhension et une optimisation de ces nouveaux matériaux. La

course à la densité d'informations traitées a conduit à rechercher des systèmes de plus en plus rapides. En particulier, les télécommunications optiques ont besoin de composants optiques toujours plus efficaces et plus rapides. Ces composants mettent en jeu les effets non linéaires de la matière. A terme, ces dispositifs doivent permettre non seulement de transmettre et stocker l'information mais également de la traiter de façon logique. Sur l'électronique, l'optique présente outre la rapidité, les avantages liés au parallélisme et à la souplesse d'interconnexion. Un développement des composants optiques ne pourra néanmoins être rendu possible que par de gros progrès technologiques dans l'élaboration des matériaux non linéaires. De tels progrès passent nécessairement par une meilleure connaissance fondamentale des interactions lumière-matière responsables de ces non-linéarités.

C'est pour cette raison que l'étude de matériaux pour les lasers et l'optique non linéaire revêt une telle importance. Nous pouvons diviser ces matériaux en deux classes nettement distinctes : les matériaux inorganiques et les matériaux organiques. Les principaux avantages sont la stabilité chimique pour les premiers et l'efficacité pour les seconds.

La comparaison de ces matériaux de base et des règles de leur synthèse permet de comprendre que les matériaux organiques sont infiniment plus nombreux que les matériaux inorganiques. L'ingénierie moléculaire, dont les limites sont les lois de la synthèse organique, permet aux chimistes de tenter de synthétiser des molécules dont le plan (composition chimique et arrangement structural) aura été réalisé en vue d'optimiser un ou plusieurs paramètres relatifs aux applications optiques visées. En France, le CNET, le CEA, et le LCR ont des laboratoires particulièrement dynamiques sur ce sujet d'avenir. Une fois que les molécules désirées ont été synthétisées, il s'agit de les employer. Ici encore, on distingue deux groupes d'études : d'une part les molécules organiques qui sont étudiées sous forme solide, cristalline en général, et celles qui sont étudiées en solution. Bien entendu, la production de molécules dispersées en solution est bien plus aisée que sous forme cristallisée. Malheureusement si une solution de molécules n'est pas une gêne pour l'étude de leur comportement dans des laboratoires, il n'en va pas de même pour leur utilisation à l'extérieur de ceux-ci. Pour maintes raisons que nous développerons, il serait souhaitable de disposer de milieux laser sous forme solide. En ce qui concerne les matériaux pour l'optique non linéaire, cet intérêt est encore plus évident. Si l'on veut, par exemple, envisager des réalisations en optique intégrée, cette condition de l'état solide du matériau est indispensable.

Ce problème peut être résolu par la chimie des gels qui permet d'incorporer des molécules organiques dans des matrices solides.

Depuis des décennies, les chimistes verriers savent produire des verres à basse température. A température ambiante, ils peuvent, à partir d'une solution de liquides organiques, synthétiser un gel qui, recuit sans fusion, conduit à un verre. Un tel procédé est connu sous le nom de procédé sol-gel. En 1984, D. Avnir et al. de l'Université de Jérusalem, ont proposé d'incorporer des molécules organiques optiquement actives dans la solution de départ. Une fois le gel solidifié, ces dernières sont prisonnières de la matrice solide. Le gel se présente comme un solide amorphe "d'apparence vitreuse" et peut, sous certaines conditions, être rendu transparent, ce qui est indispensable à son utilisation en optique. En se dispensant d'un traitement thermique à haute température qui détruirait les molécules organiques, nous avons donc la possibilité d'encager celles-ci dans une matrice solide. Outre les applications dont il a été question précédemment, un tel système doit permettre de conférer des propriétés optiques à tous les matériaux vitreux imaginables qui pourront être commandés passivement ou sous contrôle extérieur. On peut citer quelques applications d'un tel procédé : par exemple les lunettes solaires ou de protection, les fenêtres, transparentes ou opaques au gré de l'utilisateur ou de la lumière ambiante,... Ces matrices solides peuvent être de type inorganique, de la silice vitreuse par exemple, ou de type mixte organique/inorganique. Dans ce second cas, tout comme pour l'ingénierie moléculaire, les matrices synthétisables sont en nombre infini. Si l'on ajoute maintenant que pour une même composition de la matrice, la matière amorphe peut être arrangée de façon plus ou moins dense et avec des structures différentes, on se rend vraiment compte que l'on peut synthétiser d'innombrables matrices solides par ce procédé.

L'étude de gels dopés avec des molécules organiques connues pour leurs propriétés optiques est née de l'association de laboratoires dans lesquels quelques unes de ces innombrables molécules organiques ou de ces innombrables matrices solides sont étudiées. La figure I.1 illustre la rapide augmentation du nombre de publications dans les domaines auxquels nous nous sommes intéressés. On s'aperçoit que le groupe d'Optique Non-Linéaire de l'Institut d'Optique a été parmi les premiers, en 1988, à effectuer des recherches dans le domaine des gels dopés, pour les lasers et l'optique non linéaire [fig I.1.c]. Le travail présenté dans ce mémoire a consisté à défricher et à étudier quelques uns de ces matériaux et d'essayer de voir en quoi les molécules organiques dopantes sont affectées par leur environnement d'apparence solide. La compréhension des interactions entre les molécules organiques et la matrice solide pourra permettre l'optimisation de ces matériaux s'ils s'avèrent utiles en optique. Il convient de noter que si le procédé sol-gel est ancien, l'étude du gel en lui-même est très récente et a, de fait, été conduite en relation avec ses applications à l'optique. Seuls, les verres avaient jusqu'alors été abondamment étudiés. Les propriétés des gels (vieillessement par exemple) n'avaient été que très peu étudiées car ces gels n'étaient que des intermédiaires de synthèse des matériaux vitreux .

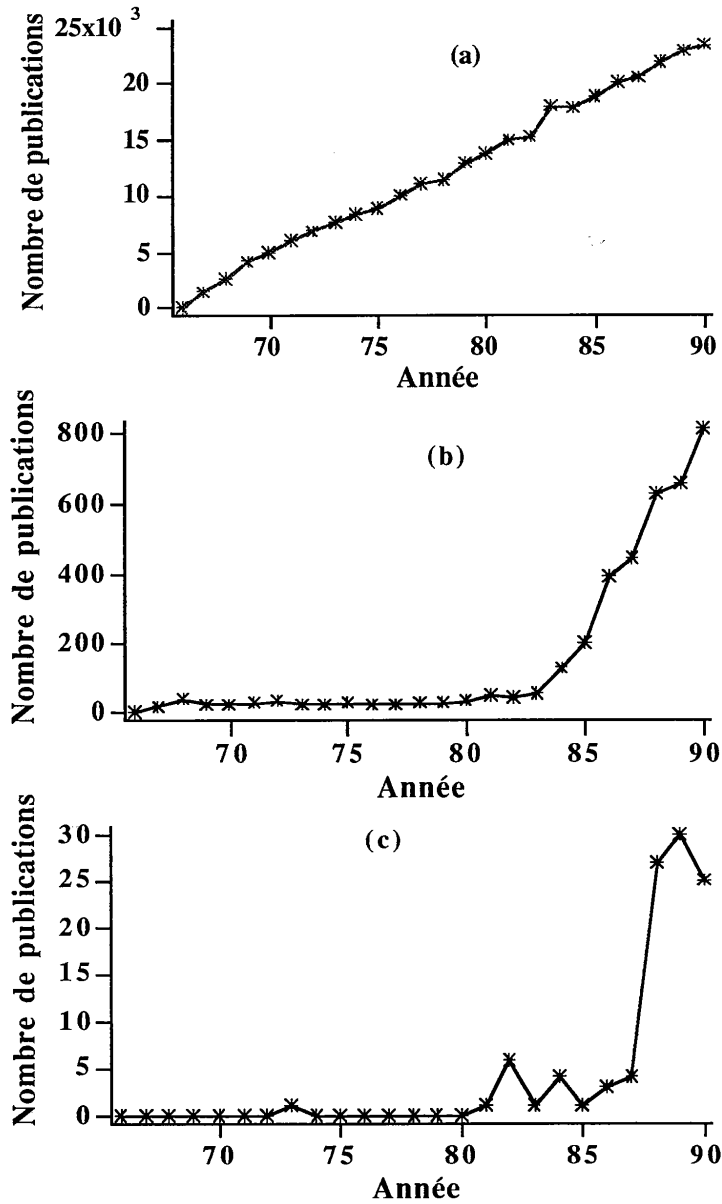


Figure 1.1 : Nombres des publications recensées à partir des mots clefs ["laser" ou "optique non-linéaire"] (a), ["procédé sol-gel"] (b), et [("laser" ou "optique non-linéaire") et ("procédé sol-gel")] (c). La base de données interrogée le 1 décembre 1991 est Physical and Chemical Abstracts.

Outre, ce premier chapitre d'**introduction**, le mémoire est organisé de la façon suivante :

Dans le chapitre II, nous décrivons les **principes de base du procédé sol-gel** ainsi que les voies de synthèse utilisées pour la préparation des échantillons que nous avons étudiés.

Dans le chapitre III seront rapportées différentes **caractéristiques d'optique linéaire de nos matériaux**, qui à l'état de gels étaient méconnus.

A ce stade, deux grandes familles de matériaux pourront être distinguées; de caractéristiques et d'applications différentes, elles seront étudiées séparément. Les échantillons dans lesquels les interactions entre les molécules dopantes et la matrice hôte sont faibles, sont utilisés comme **milieu à gain de lasers solides accordables** dont l'étude sera rapportée dans le chapitre IV.

Les échantillons pour lesquels il existe de fortes interactions entre la matrice hôte et les molécules organiques ont fait l'objet d'expériences d'**optique non-linéaire** (absorption saturée et effet Kerr). Ces études seront décrites dans le chapitre V. Les interactions seront tout d'abord décrites en terme de "**viscosité apparente**". Nous montrerons qu'avec un choix judicieux du couple matrice/dopant, nous pouvons obtenir des matériaux présentant des caractéristiques de **mémoires optiques reconfigurables**. Ces dernières présentant un caractère original, une interprétation théorique de leur mode de fonctionnement sera proposée.

En conclusion, nous dégagerons les faits saillants de la synthèse des xérogels et de leurs conséquences sur les interactions entre les molécules organiques dopantes et les matrices hôtes. Nous résumerons également les performances des différents dispositifs optiques fonctionnant avec ces **nouveaux matériaux** que sont les xérogels dopés.

Ce travail a été réalisé dans le groupe d'Optique Non Linéaire de l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée d'Orsay. Il a pu être mené grâce à la collaboration de deux laboratoires de chimie des matériaux : le Laboratoire de Science des Matériaux Vitreux de l'Université de Montpellier 2 (Professeur Jerzy Zarzycki et Denis Larrue) et le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique (Professeur Jean-Pierre Boilot et Frédéric Chapat). Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés en parallèle ; les résultats expérimentaux et les interprétations en "temps réel" ont conduit à modifier au fur et à mesure les produits ou procédés de synthèse des échantillons.

CHAPITRE II

**PREPARATION DES ECHANTILLONS
PAR PROCEDE SOL-GEL**

1. PROCEDE SOL-GEL

1.1. Historique

Le procédé sol-gel peut être défini comme l'ensemble des voies de synthèse qui permettent d'obtenir des matériaux dits "hautes températures", tels les verres, les vitrocéramiques et les céramiques, à des températures relativement basses et avec des formes variées. Tel que nous le définissons, un tel procédé remonte à la nuit des temps, dans le domaine des céramiques traditionnelles qui sont de fait des gels d'argile obtenus à partir de solutions colloïdales. La première publication de chimie sur le sujet remonte à l'année 1845 dans un compte rendu de l'Académie des Sciences [Ebelmen 1845]¹. Le terme même de sol-gel est relativement récent, une vingtaine d'années environ. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le nombre annuel de publications sur le sujet est en très rapide augmentation, ce qui est un indice quant à son importance industrielle et à la richesse du sujet.

Le but premier de ce procédé est d'obtenir un matériau vitreux, sans avoir à passer par la phase de fusion de ses constituants. Cela est réalisé à température basse, voire ambiante, à partir d'une solution réactionnelle appelée sol. Dans ce sol, il se forme progressivement, par croissance, un réseau solide amorphe tridimensionnel [Zarzycki 86]². La fraction liquide du sol reste alors prisonnière dans les pores du réseau solide. La viscosité de l'ensemble est telle que le milieu semble figé et le sol maintenant appelé gel ne coule plus. Le processus de gélification qui a permis la transition de la solution réactionnelle appelée sol au solide appelé gel est appelé **une réaction sol-gel**. Ceci définit le processus de base du procédé sol-gel. Le gel obtenu est ensuite séché et éventuellement densifié par traitement thermique. Le produit ainsi obtenu est un verre [Klein 87]³.

Les principaux avantages de ce procédé de préparation sont [Zarzycki 82]⁴ :

- a) la grande pureté inhérente à la qualité des produits chimiques utilisés dans le sol,
- b) la grande homogénéité des matériaux obtenus,
- c) la possibilité de synthétiser des verres ou des céramiques difficiles à élaborer par d'autres techniques (pour des raisons de faisabilité, viscosité, faible réactivité des constituants, évaporation...),
- d) la faible température nécessitée par la réaction de gélification,

- e) le traitement thermique, nécessitant des températures moyennes bien inférieures à celles utilisées pour la fusion ou le frittage de matériaux équivalents,
- f) la possibilité d'obtenir des matériaux de même composition chimique mais très différents en densité car plus ou moins poreux, permettant la réalisation de structures hôtes facilement configurables.

C'est le point d) qui nous permet de doper le sol avec des molécules organiques qui ne seront pas détruites thermiquement pendant la synthèse du gel. En effet, ces matériaux ne sont pas traités thermiquement à des températures supérieures à 50°C dans le cadre de notre étude. Ce sont les points c) et f) qui nous permettent d'avoir à notre disposition une quasi infinité d'échantillons à étudier, de façon à optimiser les matériaux.

1.2. Elaboration, précurseurs

Le passage du sol au gel par polymérisation peut être décrit comme la succession de quatre étapes [Chaput 88]⁵ [Fig. II.1] :

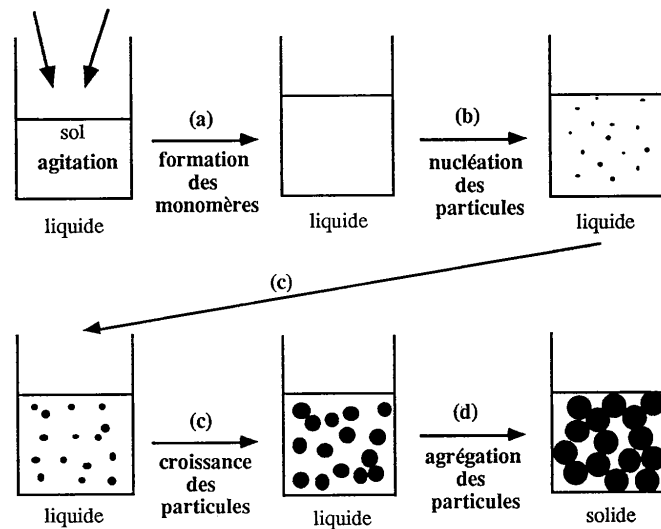


Figure II.1. : Principe de polymérisation inorganique par procédé sol-gel. Dans une première étape les réactions chimiques forment dans le sol des monomères (a). Dans une deuxième étape, ceux-ci s'assemblent pour former de petites particules, c'est la nucléation des particules (b). La troisième étape est caractérisée par la croissance des particules formées (c). Jusque-là, notre milieu est liquide. La quatrième étape consiste en l'agrégation des particules (d), cela conduit à figer notre milieu qui apparaît alors comme solide.

- a) la formation des monomères, molécules chimiques de base pour la polymérisation,
- b) la nucléation de particules dans la solution où quelques uns des monomères s'assemblent de façon homogène pour former de petites particules en suspension,
- c) la croissance des particules, phase pendant laquelle la plupart des monomères viennent grossir les particules,
- d) l'agrégation, où enfin les particules s'assemblent entre elles pour former un réseau polymérique tridimensionnel. C'est lors de cette phase que la gélification, c'est à dire la prise en masse, a lieu.

La méthode la plus employée pour la formation de monomères est celle qui consiste à choisir comme matériaux de base des alcoolats métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M est l'élément dont on veut obtenir l'oxyde, R est un groupement organique alkyl (C_mH_{2m+1}) et n la valence de l'élément considéré. Ces matériaux de base, qui sont aussi appelés alkoxydes, sont des précurseurs de la réaction de gélification par procédé sol-gel. De tels précurseurs sont intéressants à de nombreux points de vue. Ces produits sont en général disponibles à l'état pur. Ils sont pour la plupart sous forme liquide, et ceux qui existent sous forme solide sont habituellement solubles dans un grand nombre de solvants organiques. La synthèse de ces précurseurs, commercialisés pour la plupart, est relativement aisée. Nombre d'entre eux entrant dans la composition de peintures, leur production à gros tonnage assure des coûts d'achat relativement bas. Le monomère recherché pour amorcer la synthèse du gel d'oxyde, c'est à dire l'oxyde hydraté métallique est toujours obtenu en hydrolysant ces précurseurs. Le choix des rapports molaires $[H_2O]/[M(OR)_n]$ permet de contrôler la vitesse d'hydrolyse et de nucléation. Le choix du groupement organique R permet quant à lui de modifier la réactivité de l'alkoxyde vis à vis de l'eau. Enfin les corps pouvant être mis sous cette forme sont nombreux [Hubert-Pfalzgraf 87]⁶: 65 éléments du tableau périodique des éléments, comme le montre la figure II.2.a. Ces précurseurs peuvent être, de plus, modifiés de façon à greffer des groupements organiques actifs ou passifs sur la matrice, ce qui permet de modifier la nature chimique de la surface interne des échantillons et donc, nous le verrons par la suite, le comportement des molécules organiques avec lesquelles nous dopons ces échantillons. Un dernier avantage de tels matériaux de base est de permettre l'obtention relativement aisée de gels mixtes composés de plusieurs oxydes différents (par exemple silice/oxyde de titane (SiO_2 et TiO_2), silice/alumine (SiO_2 et Al_2O_3), ou silice/zircone (SiO_2 et ZrO_2)) homogènes à l'échelle macroscopique. C'est à partir de tels précurseurs, dénommés alcoolats métalliques ou alkoxydes, que les gels étudiés dans ce mémoire ont été synthétisés.

Signalons qu'il existe un autre moyen d'induire la nucléation des particules sans passer par la phase de formation des monomères. Il s'agit de la déstabilisation d'un sol où de fines particules (1 à 10 nm) de composés organo-métalliques sont en suspension. Ce type de procédé a permis la synthèse de matériaux optiquement actifs [Kobayashi 88, Sasaki 90]^{7,8}. Cette méthode est néanmoins limitée à quelques corps du tableau périodique des éléments [Fig. II.2.b] et la préparation de gels mixtes est dans ce cas très délicate.

X (a) **X** (b)

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**Ac															

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Figure II.2. : Tableau périodique des éléments où sont indiqués les 65 éléments pouvant exister sous forme d'alkoxydes (a), ainsi que les 18 éléments métalliques que nous avons recensés comme pouvant être mis en suspension et déstabilisés dans un sol (b).

1.3. Hydrolyse et condensation

Chimiquement, le principe de la synthèse utilisée est donc le suivant : soit M un métal dont on veut obtenir l'oxyde par la voie sol-gel. La solution de départ, appelée sol, doit donc posséder un précurseur chimiquement réactif de cet élément M . Comme nous venons de le voir, ce précurseur est généralement un alkoxyde de formule générale $M(OR)_n$ [Fig. II.3.a].

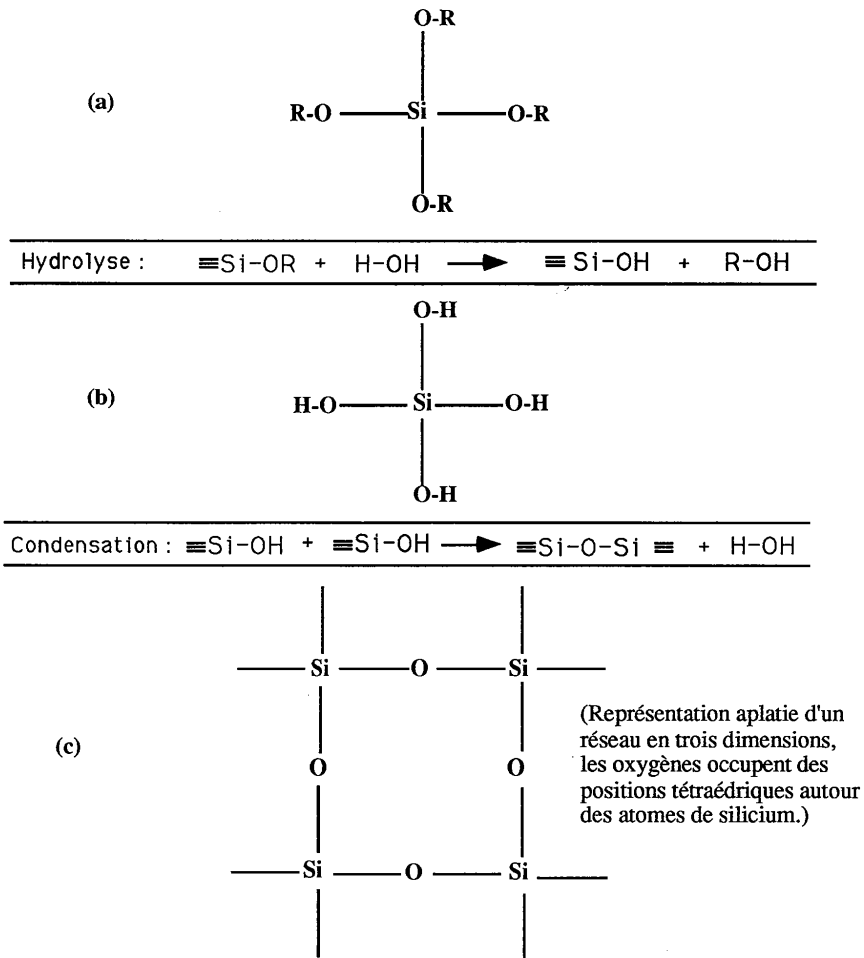
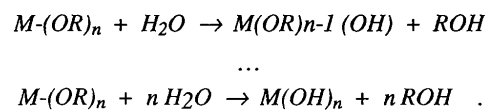


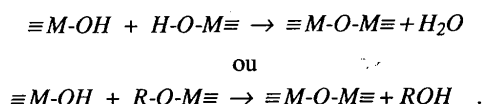
Figure II.3. : Réactions de base du procédé sol-gel représenté pour un précurseur du silicium. Les alkoxydes (a) sont hydrolysés. Les hydroxydes (b) condensent pour former un réseau de silice (c).

En présence d'eau, cet alkoxyde s'hydrolyse partiellement ou totalement suivant la réaction :



La réaction d'hydrolyse produit de l'alcool à raison d'une mole d'alcool par mole d'eau consommée.

Les hydroxydes [Fig. II.3.b] ainsi formés polymérisent du fait des réactions de condensation suivantes (représentées pour $n = 4$) :



L'hydrolyse et la condensation de l'alkoxyde conduisent donc à un réseau polymérique formé de liaisons ... $M - O - M$... La valence de M étant en général supérieure à 2 ($Si:4, Ti:4, Zr:4, Al:3$), ce réseau n'est pas linéaire mais tridimensionnel. Par exemple, l'arrangement des atomes d'oxygène se fait suivant une géométrie tétraédrique autour du silicium. Ce réseau de liaisons est représenté à plat (en dimension 2) sur la figure II.3.c., rappelons que ce réseau n'est pas cristallin mais amorphe. Sa structure dépend fortement du type de catalyse employée, acide ou basique. Une catalyse acide favorise une croissance de structure en amas, alors qu'une catalyse basique favorise celle d'une structure ramifiée.

La stœchiométrie de cette réaction d'hydrolyse puis de condensation est telle que pour une mole d'alkoxyde de valence 4 ($M(OR)_4$), deux moles d'eau (H_2O) sont consommées et 4 moles d'alcool ($R-OH$) sont formées. Notons dès à présent que si la stœchiométrie de la réaction totale est de deux moles consommées pour l'eau, la réaction d'hydrolyse seule nécessite 4 moles d'eau. Néanmoins, les réactions étant simultanées, la quantité d'eau minimale est celle nécessaire à la réaction globale soit 2 moles d'eau par mole de précurseur. Une hydrolyse rapide et totale des alkoxydes nécessitera donc au moins la présence de cette quantité d'eau dans le sol initial.

Les travaux que nous avons effectués nous ont amenés à séparer en deux grandes familles les procédés de préparation. Ceux-ci vont conduire à des échantillons de gels dopés, de comportements très différents. Nous avons vu que la présence d'eau est nécessaire pour permettre les réactions chimiques mises en jeu lors de la synthèse. Si celle-ci est présente en excès dans le mélange réactionnel de départ nous aurons une *hydrolyse rapide* des précurseurs et les échantillons appartiendront à la première famille. Nous étudierons plus spécialement celle-ci dans le chapitre IV relatif aux interactions faibles entre matrices et dopants. Si, à l'inverse, l'eau n'entre pas dans la composition du mélange de base, alors l'hydrolyse en question n'aura lieu que grâce à l'humidité de l'air et cette *hydrolyse* sera *lente*. Ce second procédé de synthèse

conduira aux échantillons de la seconde famille dont l'étude est plus spécifiquement rapportée dans le chapitre V relatif aux interactions fortes entre la matrice et les dopants organiques.

1.4. Séchage

Une fois le gel obtenu, il est possible d'évacuer de façon hypercritique (c'est à dire en contournant le point critique dans le diagramme de phase pression-température pour passer de l'état liquide à l'état gazeux sans transition de phase) le liquide interstitiel baignant les pores de la matrice vitreuse sans contrainte sur la structure du réseau solide lui-même. Les pores de la matrice sont alors remplis d'air. Le produit obtenu est appelé un aérogel [Kistler 31, Teichner 76, Prassas 81, Vacher 90]⁹⁻¹². Ce produit, avec son squelette de silice, était étonnamment dur vue sa légèreté. Il était également très mauvais conducteur de la chaleur et pouvait être rendu transparent en prenant quelques précautions lors de la synthèse. Ces propriétés en ont fait un candidat très prometteur pour : l'isolation thermique, le vitrage isolant (que l'on pourra d'ailleurs traiter anti-reflet par un autre procédé sol-gel), les capteurs d'énergie solaire... Pour fixer les idées, nous dirons que l'on peut classiquement obtenir des matériaux rigides, les aérogels, constitués de 1 % en volume de silice et 99 % d'air ! La masse volumique d'un tel matériau est alors de l'ordre de 0,02 g/cm³. Un autre paramètre essentiel des gels est la superficie accessible à l'intérieur des pores ou surface spécifique. Celle-ci est définie comme la surface totale des pores, c'est à dire de l'interface solide/air (de la même façon que l'on parle de la surface interne d'un poumon (200 m²)). Celle-ci peut être de 1 000 m²/g. Ce paramètre est essentiel pour un des autres grands champs d'application des matériaux obtenus par procédé sol-gel : les catalyseurs, dont l'efficacité est d'autant plus grande que la surface spécifique est élevée. Pour cette application, on pourra désirer conserver un liquide remplissant les pores de la matrice amorphe. Suivant qu'il s'agit d'eau ou d'alcool, on parlera d'aquagels ou alcogels.

Une autre grande famille de matériaux peut être obtenue par procédé sol-gel : les xérogels. A la différence des aérogels, lorsque le liquide interstitiel appelé alors liquide de synérèse s'évapore, le squelette vitreux formant le réseau solide se rétracte [Fig. II.4]. [Scherer 88]¹³ Si la phase d'évaporation est retardée, le rétreint s'effectue en expulsant le surplus de liquide de synérèse à l'extérieur du volume occupé par la matrice solide [Zarzycki 82]¹⁴. Pour des verres de silice, la densité apparente de ces matériaux secs est de l'ordre de 1,2 à 1,7 (la densité de la silice vitreuse obtenue par fusion est de 2,2). La porosité est alors de l'ordre de quelques dizaines de pour-cent. La surface spécifique, nettement moins importante que dans le cas des aérogels, reste néanmoins très appréciable : quelques centaines de m²/g.

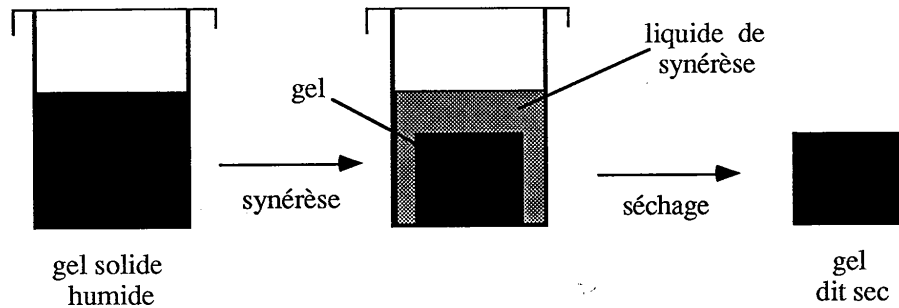


Figure II.4. : Après la prise en masse du gel, celui-ci se contracte et expulse à l'extérieur du volume de l'échantillon une partie du liquide interstitiel (synérèse). Nous laissons ce liquide s'évaporer (séchage) et obtenons l'échantillon d'aspect solide et sec. Le volume du gel est donc inférieur à celui du sol à partir duquel il a été créé, on parle alors du rétreint de l'échantillon.

Pour notre étude, il nous a semblé plus intéressant de nous attacher aux xérogels mécaniquement plus résistants et de surface de qualité optique bien meilleure que les aérogels. Nos travaux relatifs aux lasers et aux propriétés d'optique non linéaire ne nous ont pas poussés à nous orienter vers ces dernières structures trop poreuses, bien au contraire !

1.5. Conclusion

Nous avons décrit le principe des grandes étapes de la synthèse d'un gel par procédé sol-gel: hydrolyse, polycondensation et séchage. Dans la deuxième et la troisième partie de ce chapitre, nous allons rapporter successivement et succinctement les différentes méthodes de synthèse utilisées pour l'obtention des échantillons dont l'étude est rapportée dans ce mémoire.

En ce qui concerne l'**hydrolyse rapide** nous décrivons la synthèse dite classique de gel de silice, conduisant à des gels classiques, puis celle utilisant la "sonocatalyse" conduisant à des "sonogels". Les synthèses d'autres compositions chimiques de la matrice tels des mélanges $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ou $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seront également évoquées, ainsi que le principe de la préparation des matrices mixtes organiques/inorganiques de type ORMOSIL. Nous aborderons enfin le procédé d'imprégnation que l'on peut appliquer aux gels obtenus par les procédés précédents et qui conduit à l'amélioration de la plupart des paramètres étudiés.

En ce qui concerne l'**hydrolyse lente**, nous décrivons principalement la synthèse de matrices mixtes $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Nous aborderons aussi la synthèse de matrices mixtes organique-

inorganique obtenues par modification des produits de base de la matrice ZrO_2-SiO_2 .

Dans la quatrième partie nous verrons comment ces matériaux peuvent être dopés en vue de nos études en optique. Ce dopage pourra être organique et/ou inorganique et les problèmes rencontrés pour le réaliser seront brièvement rapportés.

Les problèmes de polissage et de tenue mécanique que nous avons rencontrés seront discutés dans une cinquième partie.

Enfin, dans une dernière partie, nous concluerons quant aux potentialités du procédé sol-gel et nous ferons le point sur les échantillons étudiés.

2. L'HYDROLYSE RAPIDE

Tous les modes opératoires rapportés dans cette partie, à l'exception de la synthèse des matrices silice/alumine, ont conduit à la réalisation d'échantillons par Denis Larrue de l'Université de Montpellier. Ce dernier travaille dans le groupe du Professeur Jerzy Zarzycki du Laboratoire de Science des Matériaux Vitreux.

2.1. Gels classiques de silice

Le précurseur de silicium utilisé est le TMOS, tétraméthoxysilane de formule $Si(OCH_3)_4$. Il s'agit de l'alkoxyde de silicium ayant le plus faible encombrement stérique et c'est donc celui qui donne les échantillons les plus denses [Woignier 84]¹⁵. Le solvant utilisé est le méthanol, CH_3OH , celui-ci est identique à l'alcool produit par la réaction d'hydrolyse de l'alkoxyde de silicium. Le catalyseur de la réaction est l'acide nitrique HNO_3 , il entraîne une catalyse de type acide. En effet une telle catalyse conduit à des gels de plus faible porosité résiduelle que les catalyses basiques [Colby 86]¹⁶. Afin d'homogénéiser la distribution de la taille des pores et d'éviter la fissuration voire l'éclatement des gels en cours de séchage, il a été montré qu'il est intéressant d'ajouter un "additif chimique de contrôle du séchage" (D.C.C.A., Drying Chemical Control Additive) [Hench 86]¹⁷. Des études réalisées à l'Université de Montpellier ont comparé trois d'entre eux : la formamide ($HCONH_2$), l'acétamide (CH_3CONH_2) et le glycérol ($CH_2OHCHOHCH_2OH$). Le glycérol n'a pas donné de bons résultats, l'acétamide semble

permettre l'obtention de gels très denses et pourra être utilisée à l'avenir. La formamide conduit à des gels monolithiques, sans fissure, dont la porosité est de l'ordre de 30 %. Un tel DCCA a été abondamment étudié car il représente un bon compromis. C'est ce dernier qui a été utilisé jusqu'à présent pour la synthèse de nos échantillons. Enfin, le dernier produit qui est responsable de la rapidité de la réaction d'hydrolyse est l'eau (H_2O). Le rapport $R_w = [H_2O]/[TMOS]$ a été fixé à 10 comme le préconise Hench [Hench 86]¹⁷.

Les produits utilisés sont donc les suivants :

- | | |
|------------------|--|
| - TMOS | C > 98 % [de Fluka], |
| - Méthanol | C > 99,5 % [de Prolabo], |
| - Formamide | C > 99 % [de Prolabo], |
| - Acide nitrique | C > 52 % [de Prolabo], |
| - Eau distillée | eau obtenue en laboratoire par distillation. |

L'obtention du sol est réalisée à partir du protocole expérimental suivant [Fig. II.5.a] :

- 15 cm³ de TMOS sont mélangés à 12,5 cm³ de méthanol,
- 12,5 cm³ de formamide sont ajoutés,
- immédiatement après l'ajout de 18,3 cm³ d'eau et 2,5 cm³ d'acide nitrique, la solution est homogénéisée par agitation magnétique pendant 15 min,
- le sol obtenu est laissé au repos dans un récipient hermétiquement clos et la gélification a lieu après une dizaine d'heures,
- la réaction se poursuit et, dans les jours qui suivent, le gel obtenu se rétracte en expulsant un liquide appelé liquide de synérèse,
- après sept jours à température ambiante ou trois jours à 40°C, le récipient est ouvert, le liquide de synérèse s'évapore, le gel sèche. Cette phase prend un mois à température ambiante (TA) ou peut être réalisée à température plus élevée dans une étuve,
- le gel peut alors être poli pour être utilisé dans des montages optiques.

L'influence de la température a été étudiée [Colby 86]¹⁶ en comparant des gels dont les synthèses ne diffèrent que par la température du processus, TA ou 40°C.

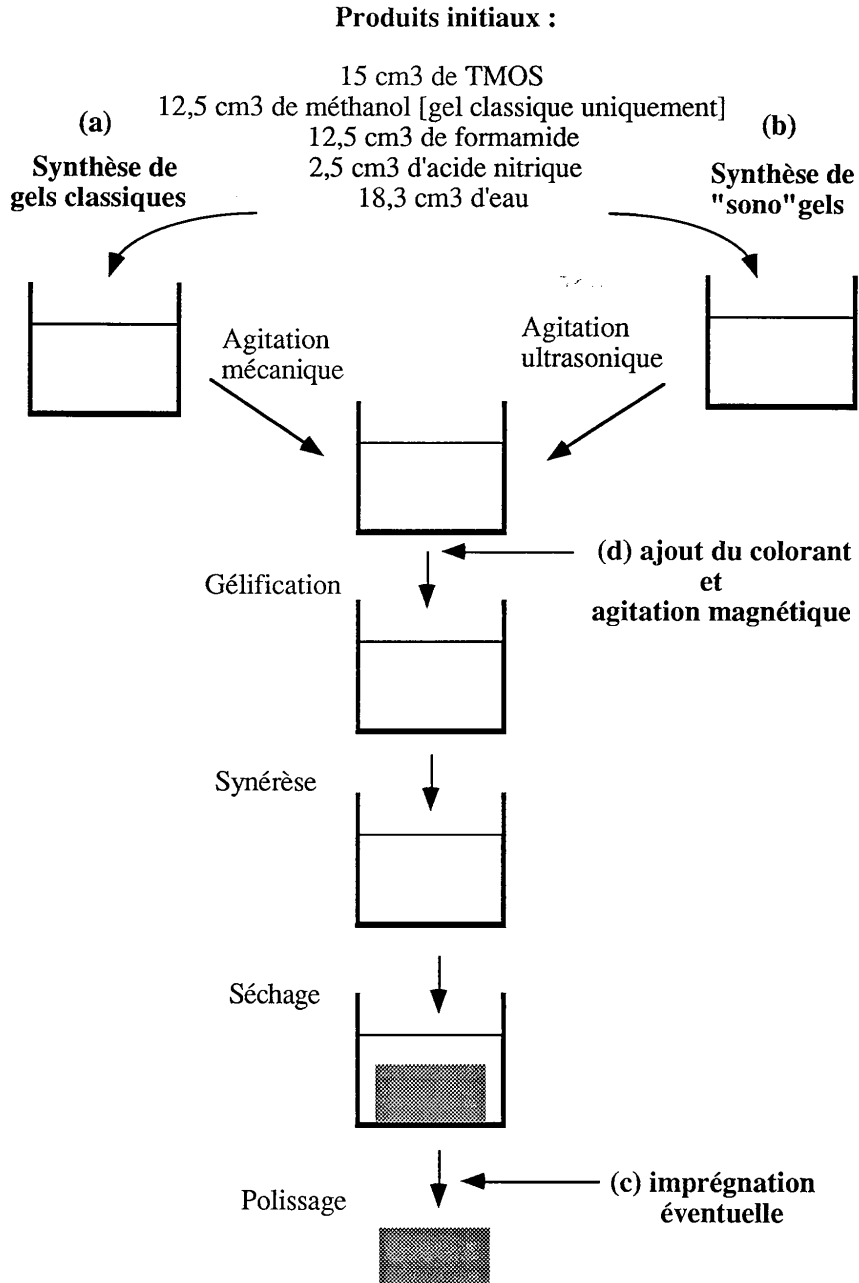


Figure II.5. : Synthèse des gels de silice par hydrolyse rapide : gels classiques (a), sonogels (b), imprégnation éventuelle des gels (c), dopage éventuel avec des molécules organiques de colorant (d).

2.2. Sonogels de silice

Cette technique est peu utilisée en dehors des universités de Montpellier et de Cadix (Espagne) où elle a été mise au point conjointement. Les échantillons ainsi obtenus sont donc moins connus que les gels classiques.

Les produits de base sont identiques à ceux utilisés pour l'obtention de gels classiques, à l'exception du solvant alcoolique qui n'est pas utilisé : TMOS, formamide, acide nitrique, eau distillée. Les seules différences sont : le mode d'agitation, les 15 min d'agitation magnétique de l'étape c) qui sont remplacées par trois minutes d'agitation ultrasonique [Fig. II.5.b], et l'absence de solvant commun dans la solution réactionnelle de départ. La puissance de l'irradiation ultrasonique est de 180 W, ce qui correspond à une intensité de cavitation d'environ 150 W/cm².

Cette agitation ultrasonique permet la création rapide et homogène tant en taille qu'en répartition spatiale de petits amas de silice polymérisée. Cette initiation de la réaction de polycondensation permet d'obtenir un produit final plus dense et une répartition de pores plus homogène que dans le cas d'un gel classique [Zarzycki 89]¹⁸.

2.3. Gels mixtes SiO₂-TiO₂

Les gels de silice ayant une relativement faible tenue mécanique il peut être intéressant d'introduire du titane dans la composition de la matrice. En effet, la présence de ce dernier renforce les propriétés mécaniques du gel. La synthèse de gel mixte (SiO₂)_{1-x}(TiO₂)_x a donc été entreprise avec des valeurs de x allant de 0 à 0,68. Ce type de synthèse a été réalisé par d'autres laboratoires et les différents problèmes rencontrés ont déjà été signalés [Doeuff 87 - Gunji 89]^{19,20}. Le plus important réside dans les différences de vitesse d'hydrolyse des deux alkoxydes, ce qui est une des caractéristiques communes à toutes les synthèses de gels mixtes par procédé sol-gel. Dans le cas qui nous intéresse ici, l'alkoxyde de titane s'hydrolyse beaucoup plus rapidement que l'alkoxyde de silicium et un simple mélange sans précaution particulière entraîne la précipitation d'un oxyde de titane hydraté. Profitant des expériences publiées, les produits de synthèse employés ont été les suivants :

- le TEOS (tétraéthoxysilane) de formule $Si(OC_2H_5)_4$,
- le TEOT (tétraéthoxytitanate) de formule $Ti(OC_2H_5)_4$,
- le choix des précurseurs éthyloxy ($-OC_2H_5$) conduit à choisir l'éthanol de formule C_2H_5OH comme solvant,
- l'acide acétique de formule CH_3COOH est utilisé pour stabiliser le TEOT par formation d'un complexe du titane,
- la catalyse acide utilise encore l'acide nitrique de formule HNO_3 ,
- le DCCA utilisé est toujours la formamide.

Le protocole de synthèse est décrit ci-dessous.

On prépare une solution contenant un certain volume de TEOT mélangé à 0,29 fois son volume en acide acétique. Cette solution est agitée magnétiquement pendant 3 min.

Par ailleurs, on mélange 7,5 cm³ de TEOS à 7,5 cm³ d'éthanol et 7,5 cm³ de formamide. L'eau acidulée à $pH=2$ est versée dans ce mélange (0,61 cm³). L'agitation magnétique dure 15 min. Une fois cette dernière opération achevée, la première solution contenant le TEOT est versée goutte à goutte dans celle contenant le TEOS. Une fois ce mélange réalisé une nouvelle phase d'agitation magnétique a lieu pendant 10 min. Un complément d'eau acidulée est versé pour obtenir le rapport $R_w = 10$ (R_w : rapport molaire [eau]/ [précurseurs]). Une dernière agitation magnétique de 5 minutes a alors lieu. Le sol obtenu est ensuite mis à gélifier comme pour un gel classique.

2.4. Gels mixtes silice/alumine

Ces échantillons ont été réalisés par Frédéric Chaput de l'équipe de Chimie du Solide de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau. Ce dernier travaille dans le groupe du Professeur Jean Pierre Boilot du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée.

Une autre façon d'obtenir un gel composé de deux (ou plusieurs) éléments différents consiste à choisir un précurseur mixte où des liaisons $M-O-M'$ existent déjà. De tels réactifs ne présentent pas le risque de voir un des corps, M ou M' , précipiter ou s'agglomérer à grande échelle. Une matrice obtenue à partir d'un tel précurseur est microscopiquement homogène.

Le précurseur choisi pour cette synthèse [Pouxviel 87, Pouxviel 89]^{21,22} est un alkoxyde double d'aluminium et de silicium, $(-O-C_4H_9)_2 - Al-O-Si (-O-C_2H_5)_3$ [Fig. II.6.a], et est commercialisé par Hülls. Les premières études en résonance magnétique nucléaire (RMN) ont montré que les molécules de cet alkoxyde double sont présentes principalement à l'état de dimères et de tétramères. Ces arrangements moléculaires influent sur le gel obtenu. Ces mêmes travaux en RMN ont également montré que l'aluminium s'hydrolyse beaucoup plus rapidement que le silicium. En cas d'hydrolyse incomplète ce sont les groupements alkoxy du silicium qui se retrouveront préférentiellement à la surface des pores. Et ceci est d'autant plus vrai que le pH de la solution est tamponné par l'hydroxyde d'aluminium formé (à $pH=7$ l'hydrolyse des groupements éthoxy du silicium est faible).

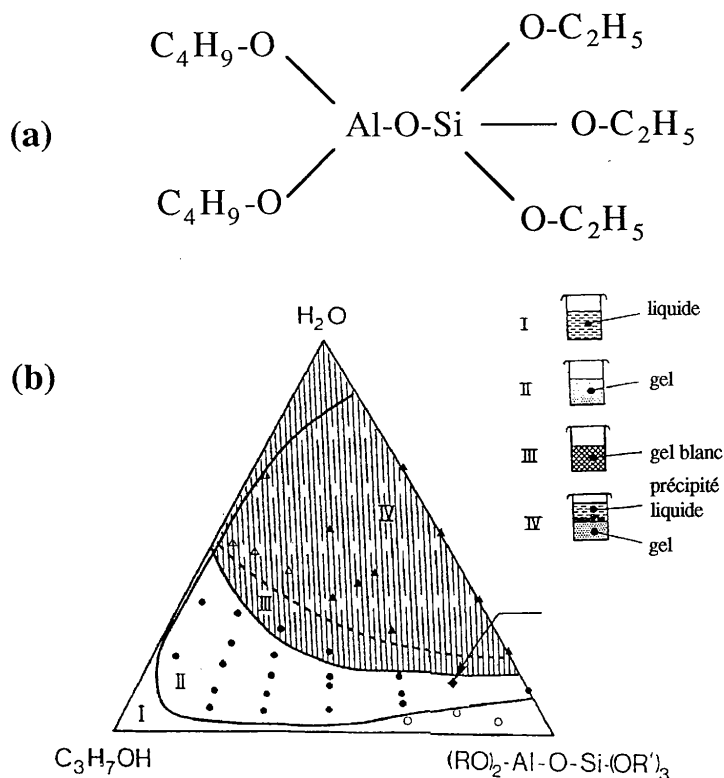


Figure II.6. : Représentation du double alkoxyde utilisé pour la synthèse de gels mixtes aluminosilice (a). Diagramme ternaire indiquant les différents aspects du produit final synthétisé en fonction des proportions molaires d'eau, de solvant et de précurseur (les points du triangle représentent les différents corps purs, la base opposée à une pointe correspondant à 0 % du corps considéré) (b).

Le solvant utilisé est l'isopropanol (C_3H_7OH). Le mode opératoire est le suivant : à 20°C un mélange eau/isopropanol est lentement ajouté à un mélange précurseur/isopropanol. Les rapports molaires [eau]/[solvant]/[précurseur] utilisés peuvent être très différents et le produit de la réaction l'est également. Sur le diagramme ternaire de la figure II.6.b, on peut distinguer quatre zones. Dans la première le sol reste liquide, dans la seconde un gel transparent est obtenu. Dans la troisième zone le gel obtenu est blanc et opaque, et dans la quatrième nous obtenons un système à deux phases constitué d'un liquide et d'un solide sous forme de précipité blanc. Pour les applications à l'optique, il est évident que seuls les échantillons de la seconde zone nous intéressent. Les rapports molaires finalement choisis pour les échantillons que nous avons étudiés sont les suivants : 13/17/70 %.

2.5. Gels mixtes organiques/inorganiques (ORMOSILS)

Au cours de l'étude portant sur les potentialités d'utilisation comme milieu à gain de cavités laser des matrices solides préparées par procédé sol-gel et dopées avec des colorants organiques, il est apparu qu'il peut être avantageux que les molécules organiques de colorants aient un environnement organique. Cette constatation nous a donc poussés à entreprendre la synthèse de matrices mixtes organiques/inorganiques.

Le principe de cette synthèse est le suivant : par rapport au procédé de synthèse de gels de silice classiques (ou sonocatalysés), nous avons ajouté dans le sol un composé organique qui réagira avec les liaisons silanols pour polymériser. Le composé organique choisi est le tétraéthylèneglycol de formule $CH_2OH-CH_2-O-CH_2-CH_2OH$ [Fig. II 7.a].

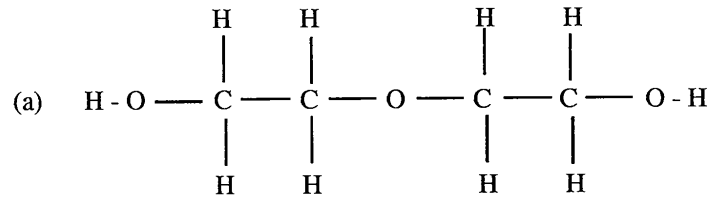
Les liaisons $\equiv C-OH$ peuvent réagir entre elles ou avec les liaisons $\equiv Si-OH$ pour former des chaînes organiques plus longues $\equiv C-O-C \equiv \dots$ ou former des parties du réseau solide avec des liaisons $\equiv Si-O-C \equiv$ [Fig. II 7.b].

Les rapports molaires [TMOS]/[Tétraéthylèneglycol] qui ont été utilisés sont 10, 5 et 2,5.

Un tel matériau est dénommé ORMOSIL (ORganically MODified Silicate) ou ORMOCER (ORganically MODified CERamic), voire CERAMER (CERAmic-polyMER) par la littérature [Schmitt 84, Huang 85]^{23,24}.

2.6. Procédé d'imprégnation

Au cours de l'étude présentée dans ce mémoire, nous nous sommes rendus compte que les gels obtenus par hydrolyse rapide sont initialement très humides et qu'ils se dessèchent peu à peu. Comme nous l'expliquerons par ailleurs, nous avons voulu éviter ce dessèchement des échantillons. Pour faciliter le polissage, nous voulions également améliorer les propriétés mécaniques de ces derniers. Afin d'obtenir de tels résultats, une des modifications apportées aux échantillons a consisté à "boucher" partiellement les pores des gels obtenus par les procédés décrits précédemment. Cette modification a été réalisée sur les échantillons synthétisés à l'Université de Montpellier (Figure II.5.c).



notée HO-R-O-R-OH

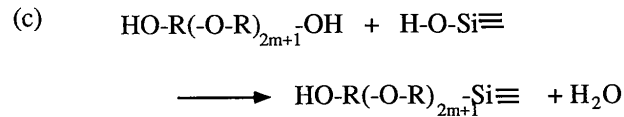
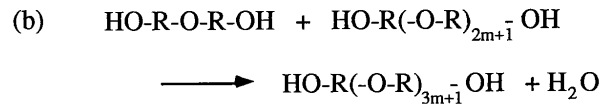


Figure II.7. : Représentation développée du tétraéthylèneglycol (a) et réaction de condensation conduisant à la polymérisation du polyéthylèneglycol (b) ou à l'adjonction de chaînes carbonées dans le réseau de silice (c).

Brièvement rapportée, la technique utilisée consiste à vider partiellement les pores des solvants résiduels par dégazage sous vide, puis à remplir le volume poreux vide d'un sol. Ce sol est préparé suivant le protocole permettant d'obtenir des sonogels de silice (hydrolyse rapide et sonocatalyse). La réaction de gélification qui intervient par la suite diminue notablement la taille des pores, au moins en surface de l'échantillon. Nous avons dénommé ce procédé "imprégnation des échantillons".

Les propriétés mécaniques des échantillons en sont fortement augmentées comme le démontrent les mesures de dureté Vickers, du module élastique et de la résistance à la rupture faites par Denis Larrue [Larrue 92]²⁵. En particulier la dureté Vickers est augmentée de 200 % et le polissage des échantillons qui restait problématique avant imprégnation est notablement facilité après cette dernière opération. Comme nous le montrerons par la suite, cette modification a également de nombreuses répercussions favorables quant à l'utilisation des échantillons de xérogels dopés avec des molécules organiques de colorant en tant que milieu à gain pour une cavité laser.

Il convient de noter que la durée du processus complet de synthèse, qui est d'un mois pour les échantillons classiques et pour les sonogels, est sensiblement augmentée par cette phase d'imprégnation (1 semaine de plus au total).

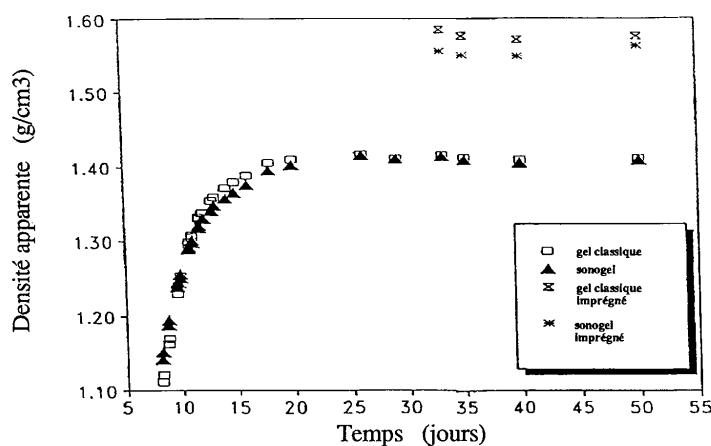


Figure II.8. : Evolution en fonction du temps de la densité apparente des gels. Celle-ci est mesurée dès le début du séchage qui commence au septième jour de la synthèse. La densité apparente augmente car le gel se contracte. Au bout d'un mois environ, la valeur de la densité apparente se stabilise vers 1,4 g/cm³, les gels ne semblant plus évoluer, c'est à ce moment qu'une éventuelle imprégnation des échantillons est réalisée. Cette imprégnation augmente la densité apparente des gels jusqu'à 1,55 - 1,60 g/cm³.

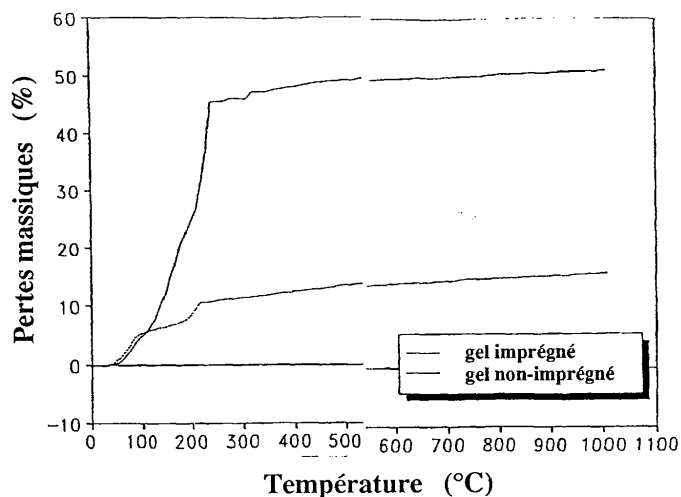


Figure II.9. : Analyse thermogravimétrique de gels classiques de silice, non-imprégnés (a) ou imprégnés (b). La vitesse de chauffe est de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, les courbes représentent, en % de la masse initiale, les pertes de masse des gels au fur et à mesure de leur échauffement. Le procédé d'imprégnation a permis de "nettoyer" de façon spectaculaire les gels des résidus organiques libres (pertes massiques entre 100°C et 220°C). Les proportions massiques d'eau dans les pores sont sensiblement les mêmes dans les deux types de gels (pertes massiques entre 20°C et 100°C). Il en est de même des reliquats organiques liés à la matrice (pertes massiques entre 200°C et 1000°C).

La figure II.8. représente l'évolution de la masse volumique apparente des gels au cours du séchage. Le séchage commence sept jours après le début de la synthèse. Sur la figure, on peut voir que les gels classiques ou sonocatalysés ont une évolution similaire, leur densité apparente se stabilise autour de $1,4 \text{ g}/\text{cm}^3$ au bout d'un mois environ. C'est donc ce délai qu'il a été choisi d'attendre avant de réaliser l'imprégnation. Sur cette figure, nous pouvons également constater que le processus d'imprégnation entraîne une augmentation de densité des xérogels de $1,4$ à $1,55-1,6 \text{ g}/\text{cm}^3$. Ces courbes doivent être interprétées avec celles qui sont rapportées sur la figure II.9. qui présente le résultat d'analyses thermogravimétriques (A.T.G.) pour des gels imprégnés et non imprégnés. Cette technique mesure les pertes massiques des gels avec l'élévation de la température. Dans le cas présenté, les courbes sont tracées de 20°C à 1000°C , la vitesse de chauffe utilisée est de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les deux types de gels perdent 6 % de leur masse entre 20°C et 100°C . Entre 100°C et 220°C , les gels non imprégnés perdent 40 % de leur masse alors que les gels imprégnés n'en perdent que 5 %. Entre 220°C et 1000°C les deux matrices perdent encore 5 % de leur masse. Au total le xérogel non imprégné perd 51 % de sa masse tandis que le xérogel imprégné n'en perd que 16 %. Une analyse sommaire conduit à

interpréter ces différentes pertes comme celles des solvants résiduels et de l'eau en dessous de 100°C, de l'eau et des reliquats organiques entre 100°C et 220°C, de groupements attachés au réseau solide de silice au dessus de 220°C (au delà de cette température, la condensation de liaisons silanols et la carbonisation de groupements organiques attachés à la matrice entraînent des départs d'eau et de gaz carbonique). On peut donc considérer que, outre le rétreint de l'échantillon pendant le procédé d'imprégnation, le gel a été "nettoyé" de ses reliquats organiques et que la matrice obtenue après imprégnation est beaucoup plus "solide", dans tous les sens du terme.

3. L'HYDROLYSE LENTE

Un des problèmes dans l'obtention de gels monolithiques est d'éviter la fissuration de ces derniers lors de la phase d'évaporation des solvants utilisés. Une des solutions apportées, dans le cadre de l'hydrolyse rapide, a été l'ajout d'un additif chimique de contrôle du séchage (DCCA), usuellement la formamide. Une autre réponse possible qui tend à contourner le problème consiste à limiter au maximum le volume des espèces volatiles, principalement l'eau : l'hydrolyse lente [Boilot 83]²⁶. Pour une quantité donnée de précurseurs, le volume initial du sol est plus petit dans le cas de l'hydrolyse lente que dans celui de l'hydrolyse rapide. Une quantité identique de précurseurs polymérisés s'étend donc dans un volume plus restreint dans le premier cas que dans le second. La contraction est moindre et surtout, elle se fait progressivement si la solution gélifiante est en contact avec l'air dès le début de la réaction. De tels gels sont moins poreux et présentent une surface spécifique plus faible. En conséquence ils sont chimiquement plus stables et mécaniquement plus résistants. Par exemple, de tels gels peuvent être obtenus dans le système silice/zircone. Comme nous l'avions signalé précédemment dans le cas de l'élaboration des matrices mixtes SiO₂-TiO₂, la vitesse d'hydrolyse des deux alkoxydes est très différente : celle du précurseur de silicium est plus lente que celle du précurseur de zirconium. L'hydrolyse est réalisée par captation de l'humidité de l'air [Blanchard 86]²⁷, l'espèce réactive eau est en grand défaut et au départ, seul l'alkoxyde de zirconium Zr(OR)₄ sera hydrolysé et les espèces actives Zr(OR)_{4-y}(OH)_y (0 ≤ y ≤ 4) seront formées. L'autocondensation de ces espèces conduit à des amas polymériques formés de liaisons Zr-O-Zr. Les espèces actives induisent la polymérisation homogène du réseau de silice en redistribuant lentement l'eau produite par leur condensation [Chaput 91]²⁸.

Cette seconde famille d'échantillons, de même que les gels mixtes silice/alumine, a été réalisée par Frédéric Chaput.

3.1. Xérogels mixtes silice/zircone

Les précurseurs utilisés sont le TEOS (Tétraéthoxysilane) de formule $Si(OC_2H_5)_4$ et le TBOZ (tétrabutoxyzirconate) de formule $Zr(OC_4H_9)_4$. Le choix du solvant dépend, comme nous le verrons ultérieurement, du colorant utilisé pour doper la matrice. C'est l'éthanol de formule C_2H_5OH ou le chloroforme de formule $CHCl_3$ qui ont été généralement choisis. Il n'y a, dans ce procédé, besoin d'aucun autre produit hormis l'eau qui est captée dans l'humidité de l'air.

La procédure expérimentale peut être décrite comme suit [Fig. II.10] : les précurseurs de silice et de zircone sont utilisés avec un rapport molaire 4 : 1. Le tout est mélangé au solvant dans un rapport volumique de 1 pour 1. L'hydrolyse est réalisée à l'air dans une boîte de Pétri. La gélification est plus longue que dans le cas de l'hydrolyse rapide : environ 1 semaine contre une dizaine d'heures. Le produit final, un xérogel sec, est obtenu après 1 mois de séchage environ.

La réaction de polycondensation et la vaporisation des solvants provoquent une contraction d'environ 90 % du gel. La masse volumique de ce dernier est d'environ 1,8 g/cm³. Des mesures de RMN semblent indiquer une hydrolyse quasi totale des radicaux alkoxy (-OR) des précurseurs.

3.2. Matrices mixtes organiques/inorganiques dans le système silice/zircone.

L'étude d'échantillons synthétisés par hydrolyse lente et dopés avec des molécules organiques a mis en évidence de fortes interactions entre la matrice et le dopant. Il nous a alors semblé intéressant d'essayer de faire varier cette interaction en changeant les caractéristiques chimiques de la surface des pores, siège de l'interaction entre les molécules organiques dopantes et la matrice solide hôte.

Le principe général choisi consiste à utiliser des précurseurs qui ne sont que partiellement hydrolysables. En effet, si l'on remplace $M(OR)_4$ par $M(OR)_3R'$ [Fig. II.11.a], l'hydrolyse ne pourra attaquer que trois des quatre liaisons chimiques de M [Fig. II.11.b] qui, au niveau du réseau, ne pourra alors être lié qu'à trois autres atomes M . Il s'en suit que chaque liaison $M-R'$ est une liaison de bout de chaîne pour le réseau polymérisé = $MR'-O-MR'$ [Fig. II.11.c] et donc que ces groupements R' se retrouvent à la surface des pores du matériau.

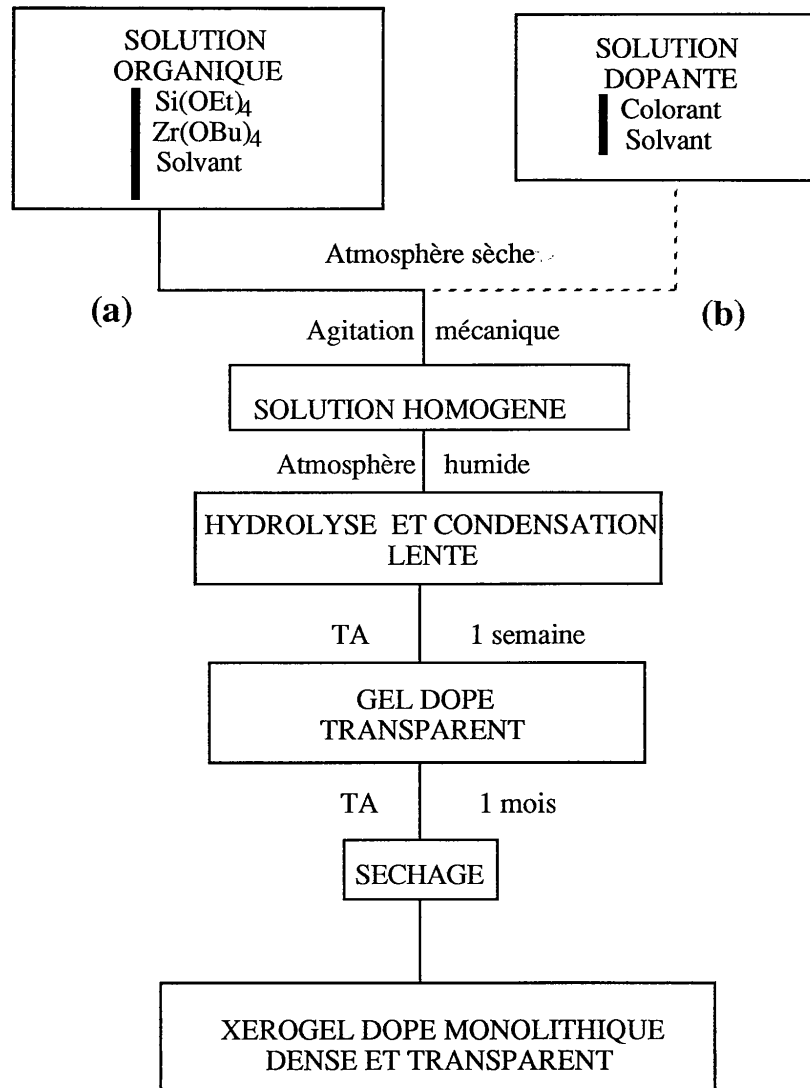


Figure II.10 : Synthèse du gel mixte inorganique zircone/silice par hydrolyse lente (a). Le sol initial peut éventuellement être dopé avec des molécules organiques de colorant (b).

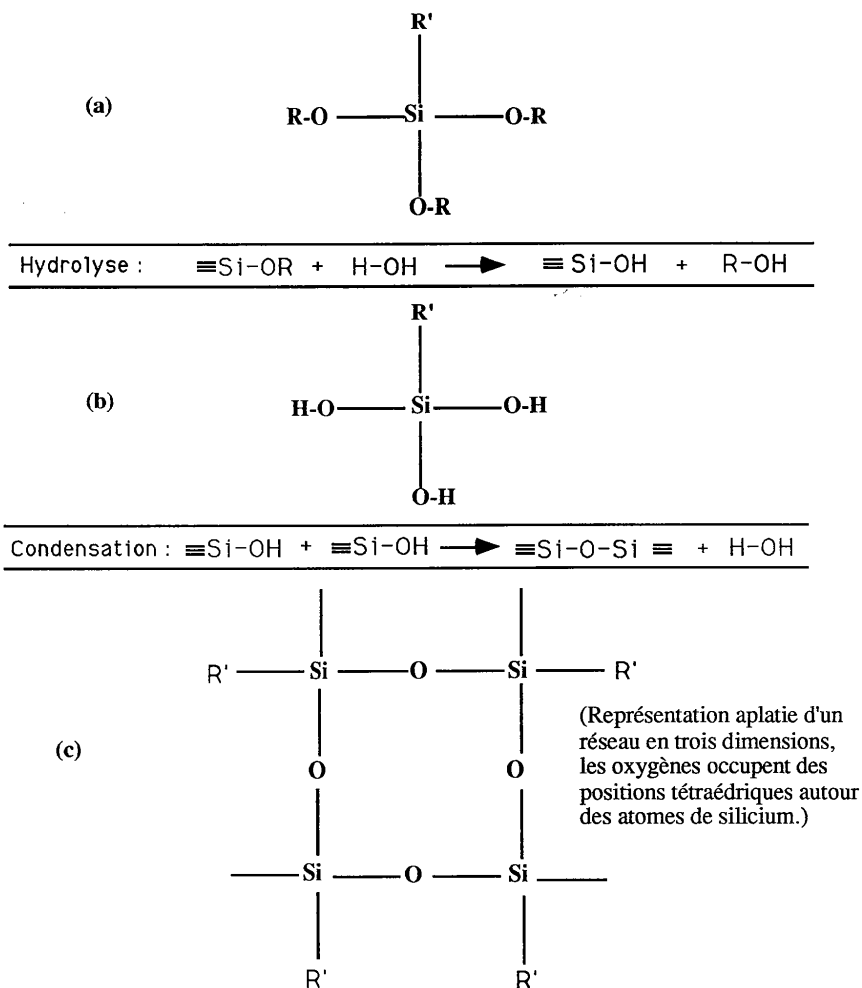


Figure II.11. : Réactions de base du procédé sol-gel représentées avec un précurseur du silicium qui n'est que trois fois hydrolysable (a). L'hydroxyde formé (b) ne comporte alors que trois liaisons silanols. A chaque atome de silicium du réseau (c) est donc attaché un groupement organique R'.

De nombreux précurseurs de silicium sont partiellement hydrolysables et nous en avons principalement utilisé trois :

- le MTEOS (méthyltriéthoxysilane) de formule $CH_3-Si-(OC_2H_5)_3$,
- le VTEOS (vynyltriéthoxysilane) de formule $CH_2=CH-Si-(OC_2H_5)_3$,
- le PTEOS (pentyltriéthoxysilane) de formule $C_5H_{11}-Si-(OC_2H_5)_3$.

Le protocole expérimental reste le même que dans le cadre de la synthèse de matrices silice-zircone mais le précurseur TEOS est remplacé, totalement ou partiellement, par le MTEOS, le VTEOS ou le PTEOS.

4. LE DOPAGE DES ECHANTILLONS

Comme nous l'avons signalé au début de ce mémoire, un des grands avantages du procédé sol-gel réside dans le fait que la synthèse du gel est réalisée à basse température. Cette condition nous a permis d'inclure dans le sol initial des molécules organiques qui ont été encagées dans le gel final. Ces molécules auraient bien entendu été détruites thermiquement si l'on avait tenté un tel dopage dans un verre obtenu par fusion. La possibilité de dopage organique étant donc un des grands avantages de cette technique sol-gel, c'est principalement sur ce type de dopage que nous avons concentré nos efforts. Néanmoins l'utilisation de dopants inorganiques a également été envisagée, en particulier en vue de dopage mixte organique/inorganique.

4.1. Le dopage organique

Les expériences d'optique réalisées dans le cadre de notre étude portent principalement sur :

- les émissions laser après pompage optique nanoseconde à 532 nm,
- les réponses à des impulsions femtosecondes autour de 620 nm.

Nous avons donc fait le choix de travailler principalement avec des colorants organiques dont les spectres d'absorption et de fluorescence se situent dans le visible et qui soient disponibles dans le commerce. Les colorants organiques laser ont été choisis en fonction de leur

performance en phase liquide : sulforhodamine 640, rhodamine 640, rhodamine 6G, rhodamine 800, styril 9. Des expériences d'optique non linéaire ont également été menées avec ces colorants et avec d'autres, similaires, : rhodamine 110, rhodamine 610, kiton red 620, fluorescéine 548, DCM, oxazone 725, rhodamine 700. Des expériences ont aussi été menées sur des absorbants saturables qui ont été étudiés en tant que tels, principalement le vert de malachite, ainsi que de nombreux autres triphénylméthanes tels que le cristal violet, l'éthylviolet, le vert brillant, la fuchsine basique et l'acide rosanique. Un polymère a également servi de dopant : le polydiacétylène 4BCMU (Butoxy-Carbonyl-Méthyl-Uréthane Polydiacétylène). Enfin des colorants, commercialisés par BASF pour la peinture des voitures et la coloration de plastique, exceptionnellement stables du point de vue photochimique, ont été utilisés : les pérylènes.

Dans la littérature, nous pouvons trouver deux façons de doper les échantillons ; la première consiste à imbiber l'échantillon sec non dopé avec une solution concentrée du dopant choisi [Pope 89]²⁹. Cette technique de trempage est valable pour tous les milieux poreux. Outre le fait qu'elle n'utilise pas l'avantage offert par le procédé sol-gel de pouvoir doper le mélange initial, elle nous semble peu intéressante pour obtenir une interaction maximale entre la matrice hôte et le dopant. Le dopage homogène de l'échantillon nous semble plus facilement atteint si l'on procède de la seconde façon : doper le sol initial [Avnir 84]³⁰. Nous ne nous sommes attachés qu'à cette technique [Fig. II.12].

Le protocole expérimental a été le suivant :

- en hydrolyse rapide, pour les gels classiques, le colorant en solution est ajouté pendant la phase (c) après 10 min d'agitation magnétique (il reste 5 min d'agitation). Pour les sonogels le colorant est ajouté après l'agitation ultrasonique de 3 min et on ajoute alors 5 min d'agitation magnétique pour homogénéiser,
- en hydrolyse lente, le colorant est ajouté au solvant initial (alcool ou chloroforme). Notons que le choix du solvant peut être fait en fonction des molécules organiques de colorant. La condition à respecter étant que le précurseur et le colorant organique doivent être tous deux solubles dans le solvant choisi.

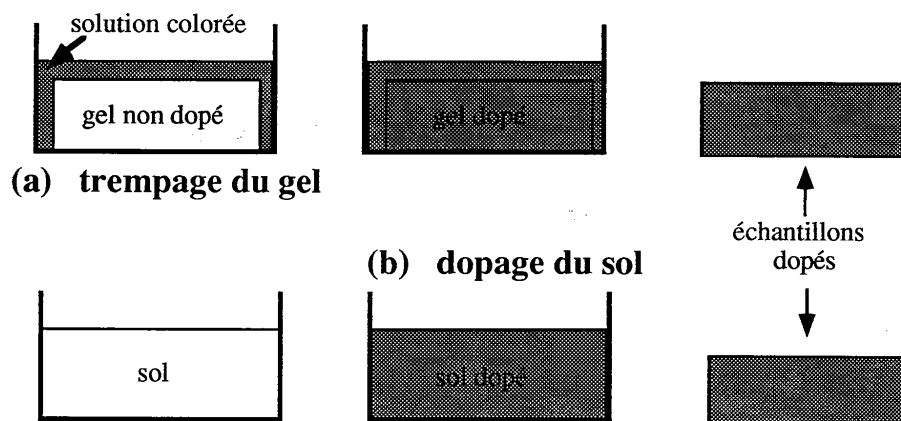


Figure II.12. : Les deux principales méthodes pour doper un xérogel sont :
 (a) le trempage, où l'on laisse le gel non dopé s'imbiber de colorant en l'immergeant dans une solution dopée, cette méthode est applicable à tous les milieux de porosité ouverte,
 (b) le dopage du sol initial avant la gélification, cette méthode assure un dopage homogène de l'échantillon, quel que soit le type de porosité. C'est cette seconde méthode que nous avons retenue pour la synthèse de tous nos échantillons dopés.

Cette condition de solubilité est plus draconienne dans le cadre de l'hydrolyse rapide : il faut que les colorants choisis soient solubles à l'eau, sinon, ils précipitent en début de réaction (cela a été observé avec les pérylènes par exemple).

Les concentrations de dopants que nous donnerons pour les échantillons correspondent aux concentrations volumiques du sol initial. Pour obtenir les concentrations volumiques en dopant dans l'échantillon sec il faut tenir compte du retrait de ce dernier dans tous les cas (hydrolyse rapide ou lente) et des pertes impliquées par le processus de synérèse dans le cas de l'hydrolyse rapide. Ces derniers phénomènes font qu'il est délicat de connaître précisément la concentration volumique en colorant de nos échantillons obtenus en fin de synthèse. Pour donner un ordre de grandeur, nous dirons que la concentration volumique en colorant des xérogels étudiés est d'un facteur 3 plus important que dans le sol pour un échantillon obtenu par hydrolyse rapide, et que ce facteur est de 10 pour les échantillons obtenus par hydrolyse lente.

4.2. Le dopage inorganique

Le dopage inorganique est réalisé à partir de microcristallites du dopant considéré. Ce dopage peut être une fin en soi [Roussignol 89, Park 90]^{31,32} ou une façon de tenter d'exalter les propriétés optiques des échantillons organiquement dopés. C'est surtout cette dernière propriété que nous avons tenté d'étudier au travers du dopage par des microcristallites d'argent (Ag) de xérogels organiquement dopés obtenus dans les matrices alumine/silice [Gacoin 91]³³.

Le problème essentiel réside alors dans la maîtrise de la taille des agrégats de dopants inorganiques. Ils ne doivent être ni trop petits car ce ne sont pas des impuretés comme dans les semiconducteurs, ni trop gros car le matériau microscopiquement inhomogène doit rester homogène à l'échelle macroscopique. Ces agrégats doivent donc être d'une centaine d'atomes et leur stabilisation dans le sol est quelque fois délicate. Les protocoles expérimentaux utilisés ont été publiés par ailleurs [Chaput 92]³⁴.

5. POLISSAGE ET TENUE MECANIQUE

Les problèmes liés au polissage des gels monolithiques ont longtemps été un frein à leur utilisation en cavité laser. Ils expliquent sans doute en partie l'important décalage de quelques années entre les premières mesures de fluorescence [Avnir 84]³⁰ et les premiers résultats en cavités laser. Ces problèmes ont également été responsables de l'abandon momentané de matrices mixtes organiques/inorganiques très prometteuses mais dont la tenue mécanique rendait le polissage très aléatoire. On peut décrire en quelques mots l'expérience de l'atelier de polissage de l'Institut d'Optique. Les gels inorganiques obtenus par hydrolyse rapide explosaient si l'on tentait de les mouiller. Lorsque l'on tentait de les polir à sec, les frottements mécaniques, induisant des gradients de température, conduisaient trop souvent et trop rapidement à un morcellement des échantillons. Heureusement, certains gels pouvaient être polis sur place à Montpellier après la synthèse. La qualité optique obtenue n'était néanmoins pas suffisante. Deux solutions ont été alors envisagées.

La première consiste à augmenter la dureté des échantillons. C'est ce qui a motivé l'ajout de titane dans les compositions de silice, ce dernier renforçant en effet le réseau dans lequel il se trouve. C'est également l'un des motifs qui a poussé à la mise au point du procédé d'imprégnation. Comme nous l'avons montré précédemment, ce procédé a beaucoup augmenté

la tenue mécanique des échantillons. Pour ces derniers, le polissage, réalisé avec de la pâte diamantée de 3 μm ne semble plus poser de problème. Un bon poli optique est obtenu et les diffusions en surface des échantillons ont disparu. Néanmoins, si les faces des échantillons sont planes, elles ne sont pas parfaitement parallèles, ce qui peut être un inconvénient dans certains cas. Un tel résultat ne pourrait être obtenu sur ces échantillons qu'au prix d'un montage de polissage qui leur serait spécialement affecté. Notons encore que ce polissage est tout de même un travail long et délicat. Le vieillissement consécutif au délai dû au polissage des échantillons a probablement été la cause des faibles performances obtenues avec certains d'entre eux.

Les gels mixtes organiques/inorganiques obtenus par hydrolyse rapide ont une tenue mécanique intermédiaire entre le verre et le caoutchouc. Ils sont très cassants et leur polissage est très délicat : au lieu de se polir comme du verre, leur comportement ressemble plutôt à celui d'une gomme que l'on frotte sur une surface abrasive. Une amélioration de la tenue mécanique de ces échantillons récemment synthétisés est donc encore requise pour pouvoir obtenir un bon poli optique.

La seconde solution qui est envisageable et qui pourrait sembler préférable consiste à éviter cette phase de polissage. Des moules spéciaux en téflon ont été réalisés en ce sens à l'Université de Montpellier mais les phénomènes, de rétreint des gels ainsi que de réaction du Téflon avec les produits utilisés conduisant à la formation de bulles en surface, ont continué à rendre nécessaire le polissage. Par contre l'évaporation lente sur une grande surface des échantillons obtenus par hydrolyse lente conduisent généralement à des surfaces qui n'ont plus à être polies. Ainsi, aucun échantillon synthétisé à l'Ecole Polytechnique n'a été poli avant d'être étudié à l'Institut d'Optique. Nous noterons tout de même que la tenue mécanique est très différente suivant les compositions de la matrice : la matrice inorganique zircone/silice est solide et son comportement mécanique ressemble à celui du verre. Les matrices mixtes organiques/inorganiques synthétisées dans le même système zircone/silice (mais avec des précurseurs de silice qui possèdent trois liaisons hydrolysables et une liaison avec un radical organique non hydrolysable) sont plus fragiles. La résistance mécanique des échantillons diminue au fur et à mesure que la taille du groupement non hydrolysable augmente. C'est ainsi que pour les matrices obtenues avec le MTEOS le comportement mécanique est acceptable, alors que celles synthétisées avec l'PTEOS se morcellent, elles sont très friables.

Dopant	Type de Matrice						
	Hydrolyse rapide			Hydrolyse lente			
	Silice		Silice Titane	Silice Zircon			Silice Alumine
	Classique	Sonocatalyse		inorganique	CH3	C6H5	
Sulforhodamine 640	X	X	X	(X)			X
Rhodamine 6G chlorure	X	X		X	X	X	X
Rhodamine 6G tétrafluoroborate	X	X		X			
Rhodamine 6G perchlorate	X	X		X			
Styryl 9	X	X					
Rhodamine 800	X	X					
Pérylène Rouge	(X)	(X)		(X)	(X)	(X)	(X)
Pérylène Orange	(X)	(X)		(X)	(X)	(X)	(X)
Pérylène Jaune	(X)	(X)		(X)	(X)	(X)	(X)
Rhodamine 640				X	X	X	X
Rhodamine 110				X			
Rhodamine 610				X			
Kiton Red 620				X			
Fluorescence 548				X			
DCM et Oxazynne 725				X			
DCM et LD 700				X			
Vert de Malachite	(X)	(X)	(X)	X	X	X	X
Cristal Violet				X			
Ethyl Violet				X			
Vert Brillant				X			
Acide Rosalique				X			
Fuchsine Basique				X			
DODCI				X			

Tableau II.1 : X: échantillons étudiés. (X) : en cours de synthèse.

6. CONCLUSION

Les deux laboratoires avec lesquels nous avons mené une étroite collaboration nous ont permis d'étudier des gels de compositions variées et surtout de nature très différentes comme nous allons le voir dans la suite de ce mémoire.

Le tableau II.1. résume les divers types d'échantillons qui ont été synthétisés. La figure II.13 représente à l'échelle 1 les formes de la plupart des échantillons étudiés.

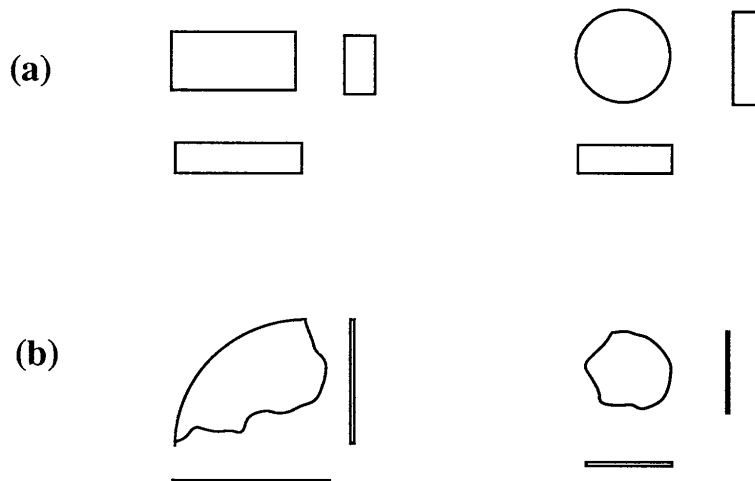


Figure II.13 : Aspect à l'échelle 1 des échantillons que nous avons étudiés : (a) : gel de silice, synthèse classique et sonocatalysée, gel silice/oxyde de titane, ORMOSIL, (b) : gel zircone/silice, alumine/silice.

Les structures des principaux xérogels élaborés par hydrolyse rapide sont présentées sur la figure II.14. Celle-ci est composée de quatre photos prises au microscope électronique. Les photos a et b sont celles obtenues avec des gels de silice synthétisés par hydrolyse rapide et respectivement par voie classique ou sonocatalysée. La structure de ces mêmes gels imprégnés (et dopés) est vue sur les photos c et d. Sur ces quatre photographies, on voit nettement que le gel classique non imprégné a une structure beaucoup moins homogène que les autres et que l'imprégnation accroît beaucoup l'homogénéité et la densité de la matrice solide.

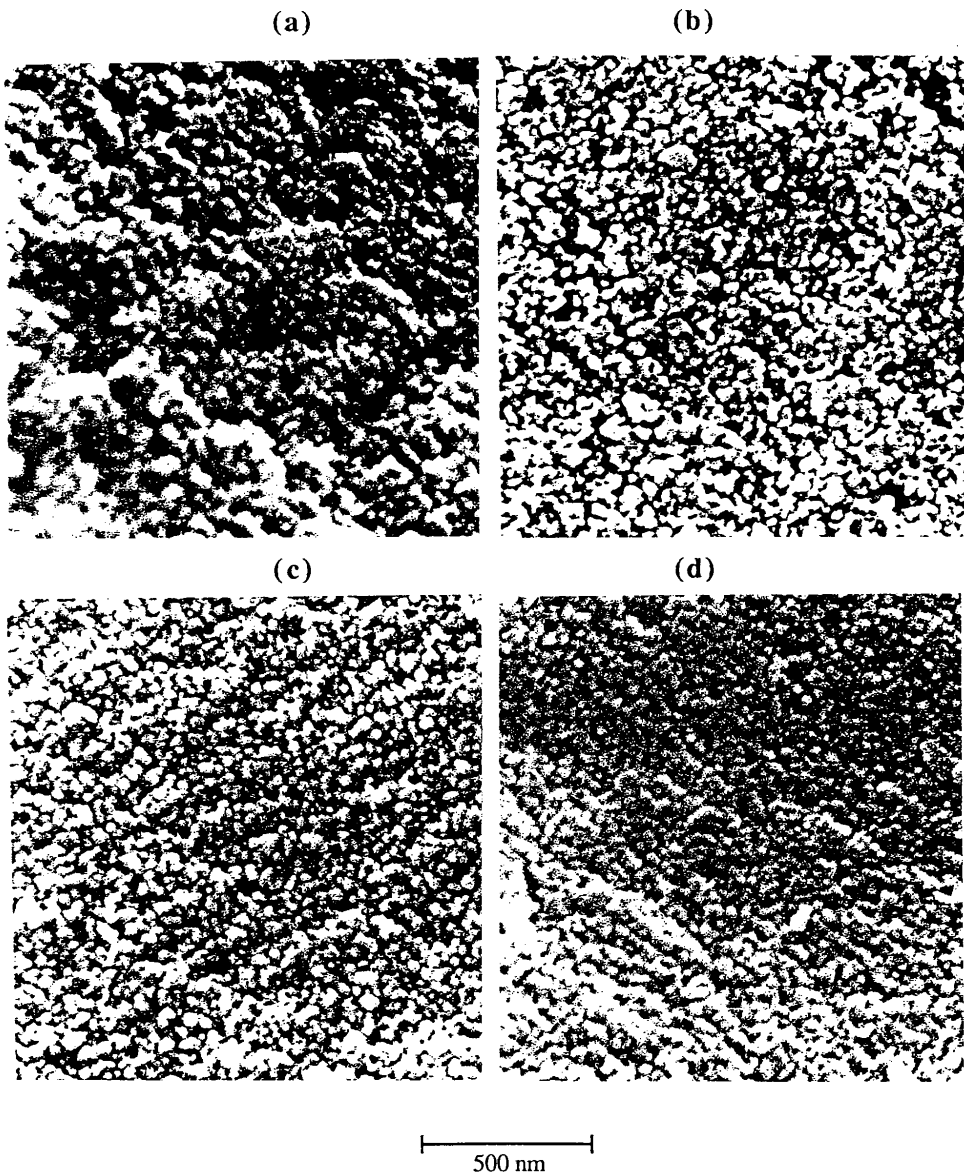


Figure II.14 : Photos prises au microscope électronique : (a) gel de silice classique non-imprégné, (b) sonogel de silice non-imprégné, (c) gel de silice classique imprégné, (d) sonogel de silice imprégné. La structure des sonogels est beaucoup plus homogène que celle des gels classiques. L'imprégnation homogénéise les deux structures et les rend beaucoup plus semblables après imprégnation qu'avant imprégnation.

Ajoutons enfin quelques mots de vocabulaire : on distinguera trois types de pores [Fig. II.15] : les **mésopores** situés entre les particules solides du matériau, les **micropores** à l'intérieur de ces dernières, enfin de grands espaces laissés vacants par les particules solides seront qualifiés de **macropores** [Dubinin 67, Dubinin 68]^{35,36}. Sur la figure II.14, nous pouvons distinguer une macroporosité plus importante sur les gels classiques de silice non imprégné que sur les autres structures. On peut également signaler que des modélisations de type fractales des structures de ces matériaux ont été faites [Vacher 90, Jullien 86, Lours 89]^{12,37,38}.

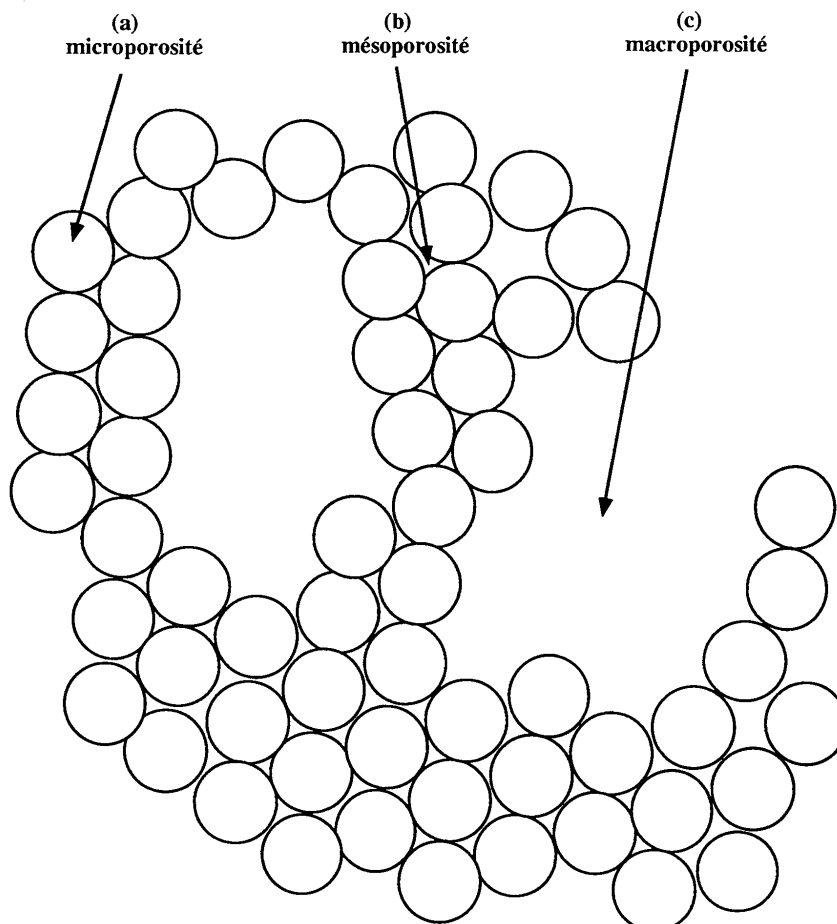


Figure II.15 : Représentation schématique des trois types de porosité : (a) la microporosité à l'intérieur des particules du matériau solide, (b) la mésoporosité entre les particules, et (c) la macroporosité là où il manque quelques particules. Les dimensions typiques de ces trois types de porosité sont respectivement : 1 nm, 10 nm et 100 nm.

Avant de clore ce chapitre , il convient également d'ajouter qu'à l'époque à laquelle nous sommes intéressés à ces gels, ils étaient habituellement étudiés, après frittage, sous leur forme vitreuse. La bibliographie et les connaissances relatives aux gels et plus encore aux gels vieillis mais non traités thermiquement, étaient très restreinte. La physico-chimie de la structure non dopée était méconnue. Notre étude sur les applications optiques et les interactions dopant/matrice avait également pour but de mieux connaître les propriétés essentielles de ces matrices solides, ce qui fait l'objet du troisième chapitre de ce mémoire.

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS EN OPTIQUE LINEAIRE

1. INTRODUCTION

Nous allons présenter dans ce chapitre des expériences ou mesures optiques linéaires réalisées pour caractériser les paramètres essentiels de nos échantillons. La détermination de ces paramètres nous a permis de mieux comprendre la structure physico-chimique de nos xérogels dopés. Cela a rendu possible l'optimisation de nos matériaux en vue des applications, dans les domaines des lasers et de l'optique non-linéaire, dont il sera question dans la suite de ce mémoire. Toutes les expériences et analyses qui sont rapportées dans ce chapitre ont été conduites en parallèle, au rythme de la fabrication des échantillons et de leurs particularités. Le choix de l'ordre de présentation de ces caractérisations est dû, d'une part, à un souci de clarté, d'autre part, à l'utilisation, pour certaines analyses, de résultats d'interprétation d'autres expériences. Notons, dès à présent, que la plupart des études ont été réalisées principalement sur un type d'échantillon obtenu, soit par hydrolyse rapide, soit par hydrolyse lente. Les échantillons écartés de l'étude l'ont été, soit par impossibilité de réaliser l'expérience ou d'observer le phénomène, soit par le peu d'intérêt que les résultats apportaient. Dans les deux cas, quelques phrases signaleront un tel comportement.

Les dimensions géométriques des échantillons étant supposées connues, le premier des paramètres important est le type de porosité : ouverte ou fermée. L'intérêt est de savoir si les molécules organiques dopantes peuvent migrer à l'intérieur de la structure ou si elles sont bloquées à l'intérieur des pores où elles ont été engagées.

Le deuxième paramètre est l'absorption des échantillons dans la bande du visible qui nous intéresse (400-800 nm), le troisième paramètre étudié étant celui qui est associé au précédent dans le domaine laser : la fluorescence .

Les interprétations de ces mesures préliminaires ont permis une étude in situ de la réaction de gélification qui est rapportée dans la cinquième partie.

Certains aspects inattendus du comportement des échantillons obtenus par hydrolyse rapide sont discutés dans la sixième partie.

La septième partie concerne des mesures d'indice optique.

Dans la huitième partie, nous nous intéresserons à des problèmes de diffusion et de diffraction que nous avons rencontrés avec les xérogels obtenus par hydrolyse lente. Ces points ont pu être corrélés à certaines étapes du processus de synthèse.

Enfin, dans la neuvième et dernière partie, nous concluons quant à la structure des deux grandes familles d'échantillons que nous pouvons distinguer à ce stade de l'expérimentation.

2. TYPE DE POROSITE

Comme nous l'avons vu dans le chapitre relatif à la synthèse des échantillons, la porosité peut être géométriquement caractérisée par deux paramètres. En premier lieu, le taux de porosité, qui est le rapport du volume poreux de l'échantillon au volume total de celui-ci. C'est le complémentaire à 1 de la fraction volumique solide de l'échantillon. Le second paramètre est la surface spécifique présentée par l'échantillon. Les mesures relatives à cette surface interne des échantillons ont été réalisées à l'Université de Montpellier sur les gels qui y ont été synthétisés [Larrue 92]²³. Nous n'avons pas encore fait de lien entre cette surface interne et les potentialités en optique de nos échantillons. Nous avons concentré nos efforts sur l'étude de la porosité.

2.1. Porosité et densité

Les mesures de porosité ont été réalisées tant à Montpellier qu'à Orsay à partir de mesures de densités. Celles de Montpellier sont plus précises, elles sont effectuées avec une sensibilité de 0,01 g/cm³. Ces mesures utilisent la méthode de la poussée d'Archimède dans le toluène (idéalement, il faudrait utiliser du mercure pour être certain que le liquide ne pénètre pas dans l'échantillon lors de son immersion, ce qui pourrait conduire à surestimer la densité). Ce sont ces mesures qui seront rapportées en général. Néanmoins, lorsqu'il a fallu effectuer ces mesures pour les corréler avec d'autres mesures d'optique, nous avons dû les réaliser, simultanément, à Orsay. Dans ce cas nous avons tout d'abord pesé les échantillons, puis évalué leur volume en effectuant le produit de leurs trois dimensions. On obtient la densité en rapportant la masse au volume. Par conséquent, la précision est en partie liée au fait que ces échantillons sont plus ou moins parallélépipédiques. Cette précision n'excède pas 0,1 g/cm³ mais est suffisante.

Ayant obtenu la densité d_{sg} , la porosité P est *habituellement* déduite par la relation :

$$P = 1 - \frac{2,2}{d_{sg}}$$

qui suppose implicitement que la fraction solide a une densité $d_v = 2,2$ (celle de la silice vitreuse) et la fraction poreuse une densité nulle (celle de l'air).

Comme nous le verrons par la suite, les travaux que nous avons réalisés nous conduisent à remettre en cause ces deux affirmations. Nous modélisons alors notre échantillon comme un milieu à trois phases. L'importance relative de chacune de ces phases est entre autres caractérisée par le volume que ces dernières occupent par rapport au volume total de l'échantillon, c'est à dire par leur proportion volumique. La phase solide, de proportion volumique ρ_v , correspond à la matrice vitreuse à laquelle est associée une densité d_v . Le volume poreux est, quant à lui, rempli de liquide et d'air. A ces deux phases liquide et gazeuse sont associées des fractions volumiques ρ_e et ρ_a . Des expériences décrites plus loin nous amènent à supposer que la phase liquide est constituée d'eau, de densité d_e . La densité de l'air est noté d_a . La porosité P d'un gel est constituée par le volume libre laissé par la phase solide aux phases liquide ou gazeuse. Cette porosité est donc la complémentaire à 1 de la fraction volumique solide, ou, ce qui revient au même, la somme des fractions volumiques liquide et gazeuse :

$$P = 1 - \rho_v = \rho_e + \rho_a .$$

Les équations que nous pouvons écrire dès à présent à partir de ce modèle sont : l'équation relative aux proportions volumiques,

$$\rho_v + \rho_e + \rho_a = 1 ,$$

et l'équation relative aux densités volumiques,

$$\rho_v d_v + \rho_e d_e + \rho_a d_a = d_{sg} .$$

La grandeur d_{sg} étant mesurée, les paramètres d_e et d_a étant connus, $d_e=1$ et $d_a=0$, la porosité P de l'échantillon peut être calculée en fonction de la densité d_{sg} de celui-ci à condition de se fixer une composition, mélange eau/air du volume poreux, et une densité d_v pour le matériau constituant la matrice solide. La figure III.1 illustre cette relation dans le cas où le matériau est de la silice vitreuse, $d_v = 2,2$. On y voit par exemple que pour une densité de l'ordre de $1,4 \text{ g/cm}^3$, la porosité est voisine de 37 à 67 % suivant que l'on suppose les pores remplis complètement d'air ou d'eau. Sur ce graphe, on imagine aisément le glissement de l'abscisse à l'origine de la porosité d'où sont issues toutes les droites et qui correspond à la densité du matériau massif constituant la matrice. Si ce matériau a une densité volumique réelle supérieure à celle de la silice, nous sous-évaluons la valeur de la porosité, si celle-ci est inférieure, nous la surévaluons.

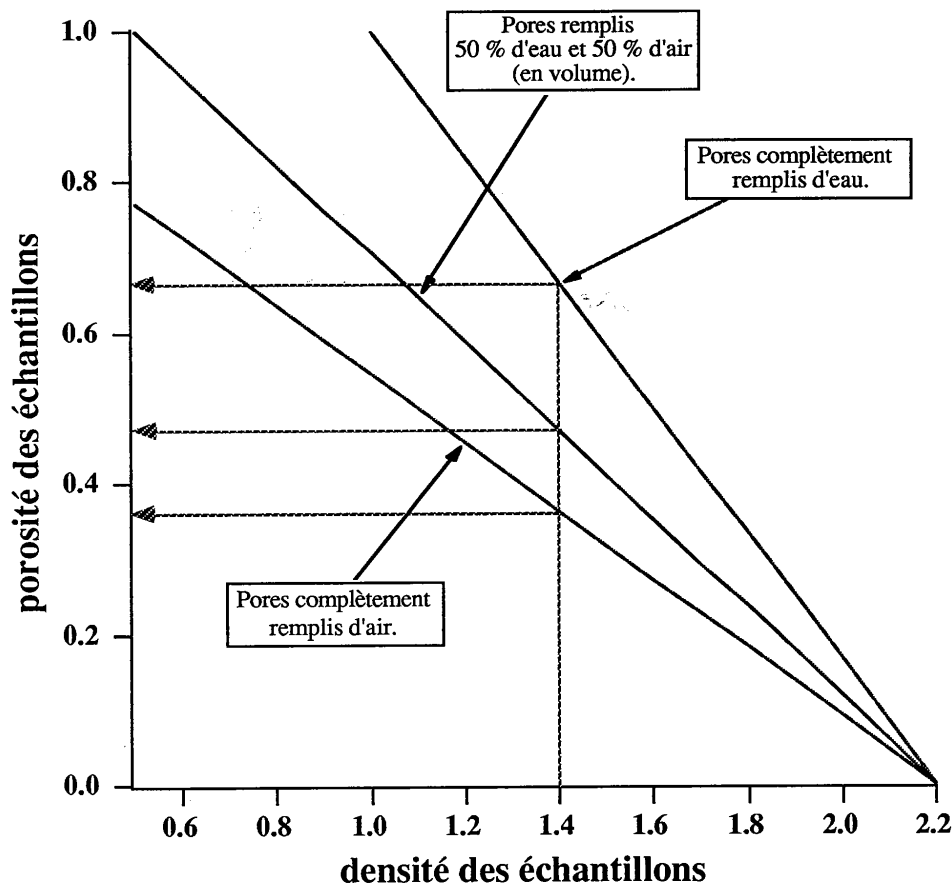


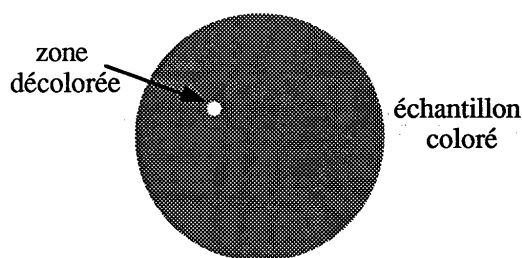
Figure III.1. : Une fois la densité de l'échantillon déterminée, la porosité de celui-ci peut être évaluée. La détermination de cette porosité dépend de la composition du volume poreux (eau et air en proportions inconnues) et de la densité supposée du matériau vitreux massif constituant la matrice. Sur cette figure, nous avons supposé que cette densité est celle de la silice vitreuse soit 2,2. Si la densité du matériau massif est différente de 2,2, il faut translater le point origine des courbes de porosité sur l'axe des densités.

Des mesures BET (Brunauer-Emmet-Teller) [Lespinasse 70]³⁹ permettent une détermination directe du volume poreux des gels secs [Larrue 92]²⁵ mais sont trop difficiles à mettre en oeuvre pour être effectuées rapidement sur les différents échantillons aux moments où elles sont nécessaires. Néanmoins, de récentes mesures effectuées en utilisant cette technique montrent que la porosité des gels est supérieure à celle habituellement supposée, 60 % au lieu de 40 %. Ces dernières mesures confortent notre interprétation d'un gel dont les pores sont principalement remplis d'eau et dont la porosité est plutôt proche de 60 % que de 40 % [Figure III.1].

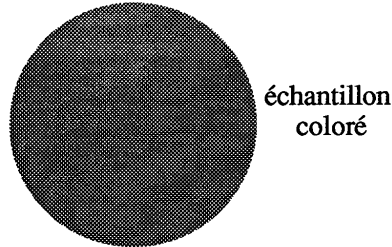
2.2. Porosité ouverte ou fermée

Une fois la porosité, et donc le volume poreux, déterminés, il est important de savoir si les molécules organiques dopantes, éventuellement en suspension dans l'eau du volume poreux, peuvent migrer d'un pore à l'autre. Dans ce cas, la porosité sera dite de **type ouvert**. Dans le cas contraire, si les pores ne se rejoignent pas ou si les canaux qui les relient ont des sections inférieures à la taille des molécules organiques dopantes, alors ces dernières seront définitivement bloquées dans les pores où elles ont été encagées lors de la synthèse. La porosité sera dite alors de **type fermé**. Notons que pour la matrice, la notion de porosité ouverte est indépendante du type de dopant (nous sommes certains que les pores se rejoignent). Il n'en est pas de même pour la notion de porosité fermée. Celle-ci dépend des molécules organiques dopantes utilisées. Dans ce cas, nous pouvons simplement déduire que les pores sont reliés par des passages dont la taille est au maximum juste inférieure à celle des molécules dopantes dont nous étudions les migrations d'un pore à l'autre. Seule une porosité ouverte pourra donner lieu à des mouvements de diffusion à grande échelle des dopants organiques.

Nous avons remarqué par ailleurs que, si l'on focalise un faisceau laser de très forte énergie sur des échantillons dont le dopant absorbe le rayonnement, celui-ci est localement décoloré. Ceci peut être réalisé, par exemple, en soumettant un xérogel de silice classique obtenu par hydrolyse rapide et dopé avec de la sulforhodamine 640, à des impulsions nanosecondes issues d'un laser Néodyme-YAG, doublé en fréquence (532 nm) et d'énergie 5 mJ/impulsion. Nous voyons alors apparaître en décoloré la zone de focalisation d'environ 800 μm de diamètre. L'aspect de l'échantillon est alors le suivant :



Le lendemain, la partie "abîmée" du xérogel dopé a disparu et l'échantillon est à nouveau homogène.

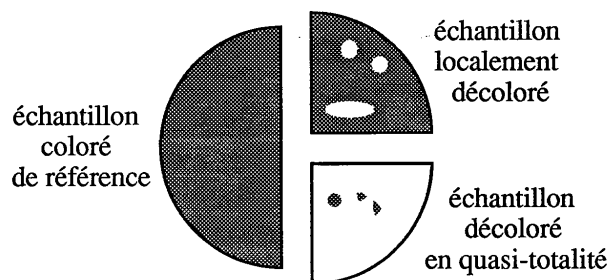


Deux explications sont alors possibles :

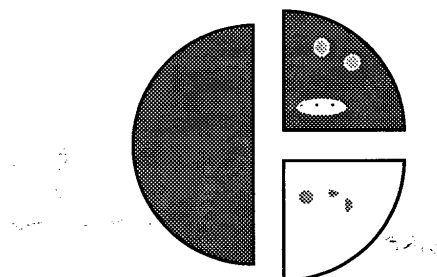
- soit le colorant "décoloré" est une forme métastable qui est revenue à son état habituel (aspect rosé à la concentration de travail), auquel cas le type de porosité sera indéterminé (ouvert ou fermé),
- soit les molécules de colorants ne sont pas complètement immobilisées par la structure du xérogel et le mouvement d'agitation thermique a réhomogénéisé l'échantillon, et dans ce cas la porosité sera nécessairement déclarée de type ouvert.

Pour trancher, nous allons volontairement décolorer en quasi totalité un échantillon. Avant toute expérience, nous cassons un échantillon de xérogel dopé, récemment préparé, en trois parties distinctes. La première sert de référence, la seconde est décolorée en quelques points pour simuler un incident expérimental et la troisième est décolorée en quasi-totalité. Dans ce dernier morceau, quelques traces de colorant actif sont laissées intactes pour le cas où celui-ci jouerait un rôle de catalyseur dans la réaction chimique suggérée. Dans le cas où cette réaction n'aurait pas lieu, ces traînées permettraient de mieux voir la diffusion, la réhomogénéisation étant alors l'explication du phénomène observé.

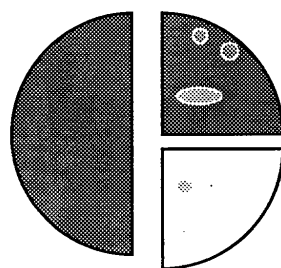
A $t = 0$, nos trois parties d'échantillon sont donc sous les formes :



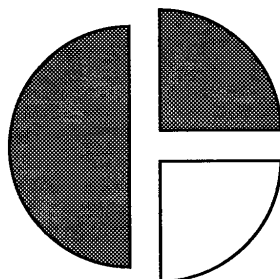
une heure plus tard :



quelques heures plus tard :



et enfin, le lendemain :



Notons qu'au bout de 24 heures, les deux morceaux initialement décolorés ont suinté de petites gouttelettes.

Il est clair que c'est le phénomène d'homogénéisation qui a eu lieu. Sur les résultats de cette seule expérience, nous pouvons affirmer que les molécules de colorant ne sont pas immobilisées dans le xérogel mais qu'elles peuvent migrer dans celui-ci. Pour ces molécules organiques, la structure du gel se comporte un peu comme un solvant très visqueux.

Nous avons testé la plupart des échantillons que nous avons étudiés par ailleurs, suivant le protocole que nous venons d'évoquer et dont le principe est schématisé sur la figure III.2. On décolore localement l'échantillon et l'on observe l'évolution de la tache ainsi décolorée. Rappelons que cette notion de porosité ouverte ou fermée est relative aux dopants utilisés. Un même xérogel pourrait apparaître de porosité fermée pour de grosses molécules organiques et être de porosité ouverte pour de plus petites.

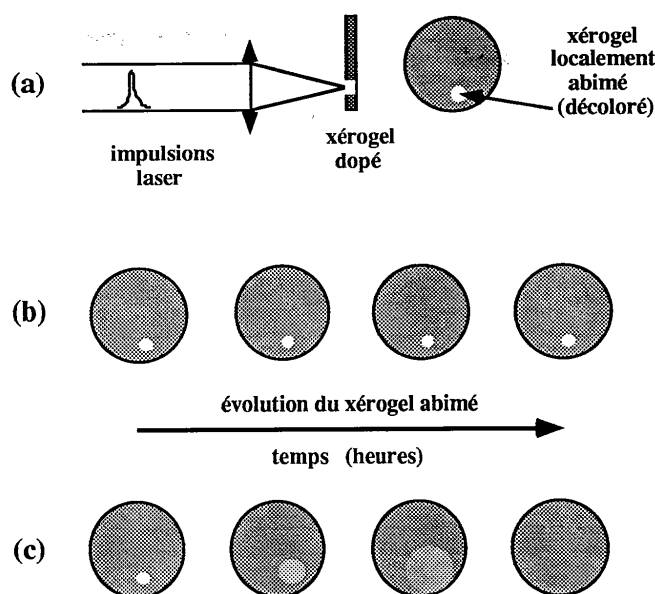


Figure III.2. : Si nous focalisons trop d'énergie sur un point d'un échantillon dopé, les molécules organiques de colorant sont brûlées et la zone éclairée est décolorée (a). Si les molécules organiques ne peuvent pas migrer à l'intérieur de l'échantillon (cas de la porosité fermée) l'échantillon reste abimé (b). Si les molécules organiques de colorant peuvent migrer d'un pore à l'autre (cas de la porosité ouverte), l'échantillon dopé se réhomogénéise et la zone décolorée disparaît (c).

Pour la sulforhodamine 640, les résultats sont les suivants :

- des échantillons de matrices de silice, récemment préparés et obtenus par synthèse classique, ont une porosité de type ouvert ; la tache décolorée disparaît en quelques heures,
- ces mêmes matrices une fois imprégnées, ont une porosité presque fermée ; il faut une dizaine de jours pour que la tache décolorée disparaisse,

- les séries de matrices silice-titane étudiées présentent quant à elles un comportement de porosité quasi-fermée ; il faut plusieurs semaines à la tache décolorée pour disparaître,
- certains échantillons de matrice de silice obtenus par synthèse classique et vieillis de plus d'un an présentent également des comportements presque fermés ou quasi fermés,
- les xérogels obtenus par hydrolyse lente présentent tous un comportement de porosité fermée.

L'interprétation que nous faisons de ces résultats est la suivante. Dans les xérogels obtenus par hydrolyse rapide, les pores de la structure communiquent entre eux, la porosité est de type ouvert. Lorsque ceux-ci sont imprégnés par un nouveau sol, les pores et surtout les canaux les reliant sont en partie obturés, ce qui pourrait expliquer le ralentissement observé pour les phénomènes d'homogénéisation. D'autre part, lorsque ces structures vieillissent, au fil des mois, le liquide interstitiel s'évapore et celui-ci ne se présente plus comme un milieu continu pour les molécules organiques dopantes. Le phénomène se déroule dans un espace à trois dimensions, mais on pourrait le comparer à l'image suivante en deux dimensions. Imaginons une cour que la pluie aurait totalement inondée (le gel initial est totalement imbibé d'eau). Au fur à mesure que l'eau s'évapore, des flaques d'eau localisées apparaissent et se séparent. Les zones sèches s'interposent entre les flaques d'eau, isolant ainsi chacune d'entre elle des autres. Dans le cas des matrices silice-titane, le passage en étuve lors de la synthèse a pu hâter cette évaporation du liquide interstitiel. Dans les xérogels obtenus par hydrolyse lente, la porosité est trouvée être de type fermé. Nous pensons que la matrice s'est refermée sur les dopants organiques. A l'échelle microscopique, les pores ne sont effectivement pas reliés entre eux.

Ces interprétations sont confirmées par l'expérience de dilution suivante : nous avons immergé un à un les échantillons dopés dans un alcool non coloré et nous avons observé la coloration éventuelle de ce solvant [Fig. III.3]. La décoloration des xérogels obtenus par hydrolyse rapide est importante et rapide. La décoloration observée avec des échantillons obtenus par des hydrolyses quasi-rapides (2 moles d'eau pour 1 mole de précurseurs tétravalents) est lente et peu importante. Enfin, il n'y a pas de décoloration des échantillons obtenus par hydrolyse lente, l'alcool reste totalement transparent, les molécules organiques ne peuvent plus quitter la matrice hôte. Nous ajouterons qu'en changeant régulièrement l'alcool, nous pouvons décolorer totalement les échantillons obtenus par hydrolyse rapide, signe d'une porosité totalement ouverte. Les résultats obtenus sont donc en accord avec les conclusions précédemment énoncées.

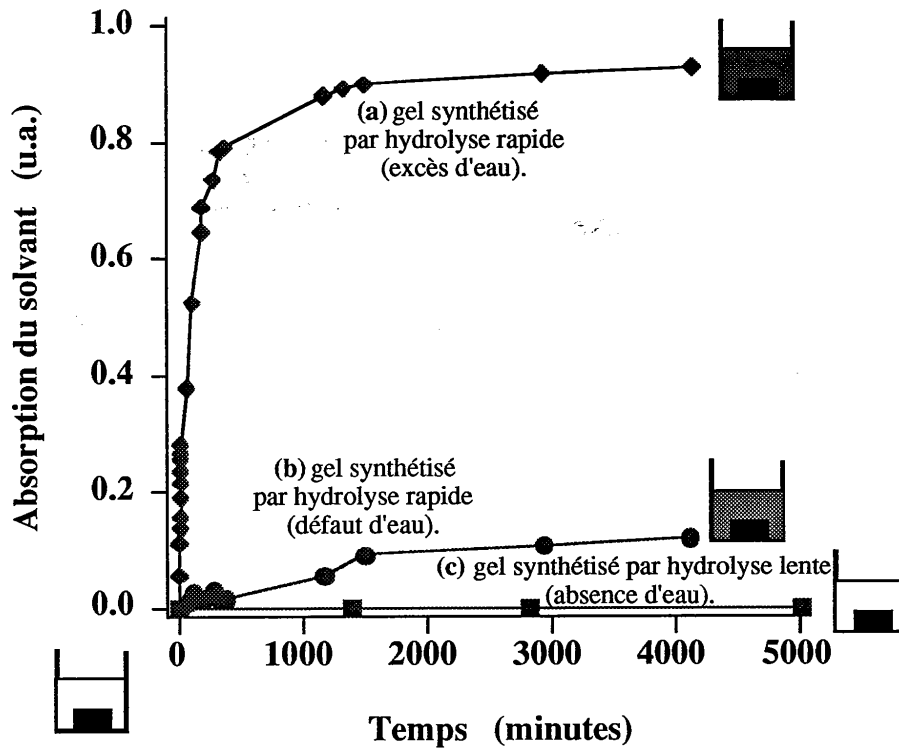


Figure III.3 : Courbes décrivant la coloration d'éthanol dans lequel est immergé un xérogel dopé à l'instant $t = 0$ min. L'absorption de la solution (qui se colore si le gel se décolore) est rapportée en fonction du temps.

Dans le cas (a) d'un gel obtenu par hydrolyse rapide (excès d'eau dans le sol), la décoloration de ce dernier est rapide et importante.

Dans le cas (b) d'un gel obtenu par hydrolyse quasi rapide (défaut d'eau dans le sol), la décoloration observée est plus lente et moins importante que dans le cas de l'hydrolyse rapide.

Dans le cas (c) de l'hydrolyse lente (absence d'eau dans le sol), il n'y a pas de coloration du solvant qui reste transparent. Dans les cas (a) et (b), la porosité est ouverte. Dans le cas (c) la porosité est fermée, les molécules sont définitivement encagées dans la matrice solide.

Cette étude de la porosité met donc en évidence deux types de porosité radicalement différents : ouverte pour les xérogels obtenus par hydrolyse rapide, fermée pour ceux dont la synthèse utilise l'hydrolyse lente. Une porosité totalement ouverte rend les échantillons très sensibles aux variations thermiques et hygrométriques de l'atmosphère qui les entoure.

L'imprégnation permet de minimiser cette influence. Les deux conséquences les plus importantes de ces types de porosité sont que :

- grâce aux phénomènes d'homogénéisation, les porosités ouvertes confèrent aux échantillons dopés un pouvoir limité mais très intéressant de récupération en cas de petites "brûlures" localisées du dopant organique. Ces structures ont donc une certaine immunité en cas de destruction accidentelle et locale du milieu organique actif dopant la matrice,
- les porosités fermées permettent quant à elles de mémoriser localement une transformation relative aux dopants utilisés. Une information peut être mémorisée dans la structure en faisant localement varier un des paramètres des dopants, par exemple l'état chimique. Cette information n'est pas perdue par réhomogénéisation des dopants dans le milieu hôte comme elle le serait dans une solution.

3. ABSORPTION OPTIQUE DES ECHANTILLONS

3.1. Observations

Les observations relatives à la couleur des échantillons dopés avec des molécules organiques de colorant permettent de classer ces derniers en deux grands groupes. Le premier groupe est composé des xérogels dopés dont la couleur est semblable à celle d'une solution de concentration volumique équivalente [Santos 86]⁴⁰. Le second groupe est, quant à lui, composé des xérogels dopés dont la couleur est très différente de celle des solutions de concentrations équivalentes. Dans ce groupe la couleur des xérogels peut même avoir disparu, rendant ces gels totalement transparents. Dans le premier cas, que nous allons étudier plus en détail dans la suite, les molécules organiques n'ont pas été dégradées par leur incorporation dans la matrice synthétisée par procédé sol-gel. Dans le second cas, les molécules ont été fortement affectées par la synthèse ; certaines ont réagi à l'acidité du sol et se trouvent sous leur forme protonée, d'autres se sont dégradées lors de la formation du réseau solide. Ce dernier cas s'applique en particulier à la matrice de zircone/silice dopée avec des molécules de DODCI qui ont la particularité d'avoir une délocalisation électronique de noyaux phényles reliés par un manchon d'électrons π dû à des doubles liaisons $-C=C-$ (Figure III.4). De façon générale, de tels échantillons décolorés sont inexploitable, et nous n'avons donc étudié que les échantillons qui conservent la couleur du dopant.

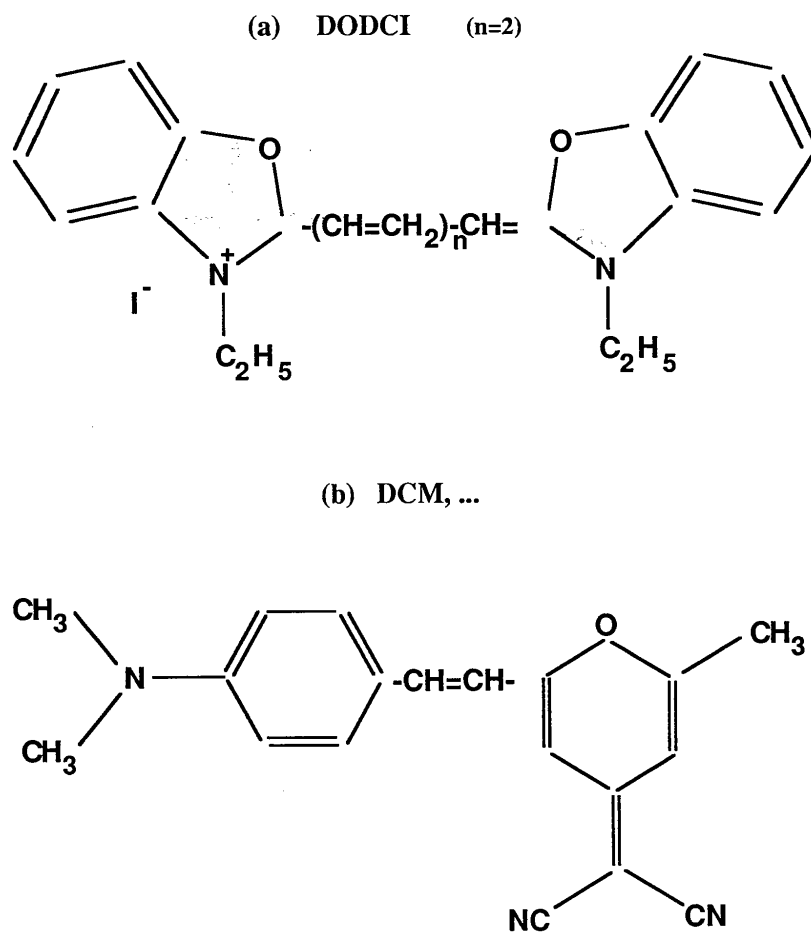


Figure III.4 : Structure d'une molécule organique de colorant (a) dont l'incorporation dans la matrice zirconsilice produit des échantillons transparents. Certaines espèces de molécules de structure similaire (b) ont pu être introduites tout en conservant leur couleur.

3.2. Mesures spectrales

Les spectres d'absorption sont mesurés avec le montage présenté figure III.5. Une lampe blanche stabilisée est utilisée comme source lumineuse. Le faisceau lumineux est tout d'abord rendu parallèle, il est ensuite spatialement filtré par un trou de diamètre variable avant de traverser l'échantillon et d'être enfin focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre à réseau (HR 25 de Jobin-Yvon). Des réseaux de 600, 300 et 150 traits/mm sont utilisés suivant les échantillons. Le spectre dispersé est focalisé sur une barrette de photodiodes intensifiées, couplée à un ordinateur (O.M.A. : Optical Multichannel Analyser).

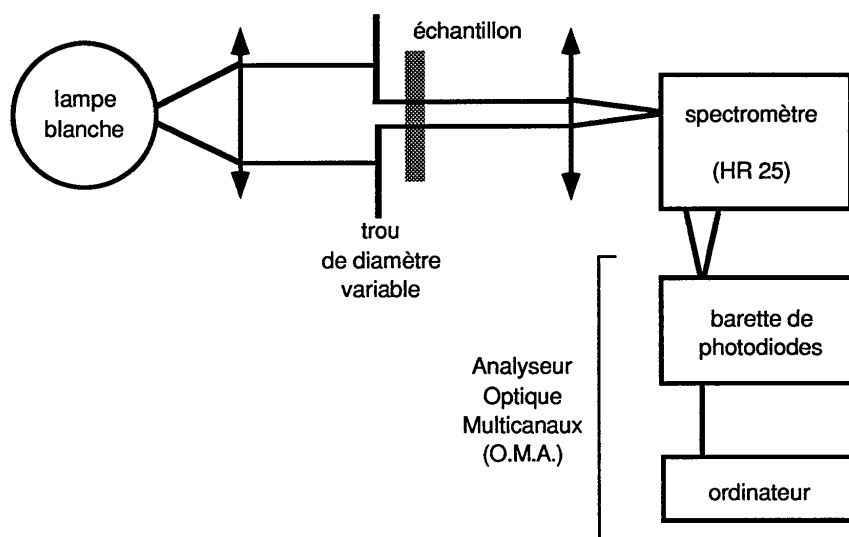


Figure III.5 : Principe du montage expérimental d'acquisition des spectres d'absorption.

Si les faces de l'échantillon ne sont pas polies suivant des plans, il peut y avoir un effet de lentille ; si les faces ne sont pas parallèles, il peut se produire un décalage spatial du faisceau. Avec nos échantillons, il est donc nécessaire de prendre des précautions pour effectuer et interpréter quantitativement ces mesures.

De façon générale, nous pouvons dire que les spectres de ces gels dopés sont peu différents de ceux obtenus en solution. Ceci est illustré par la figure III.6 qui

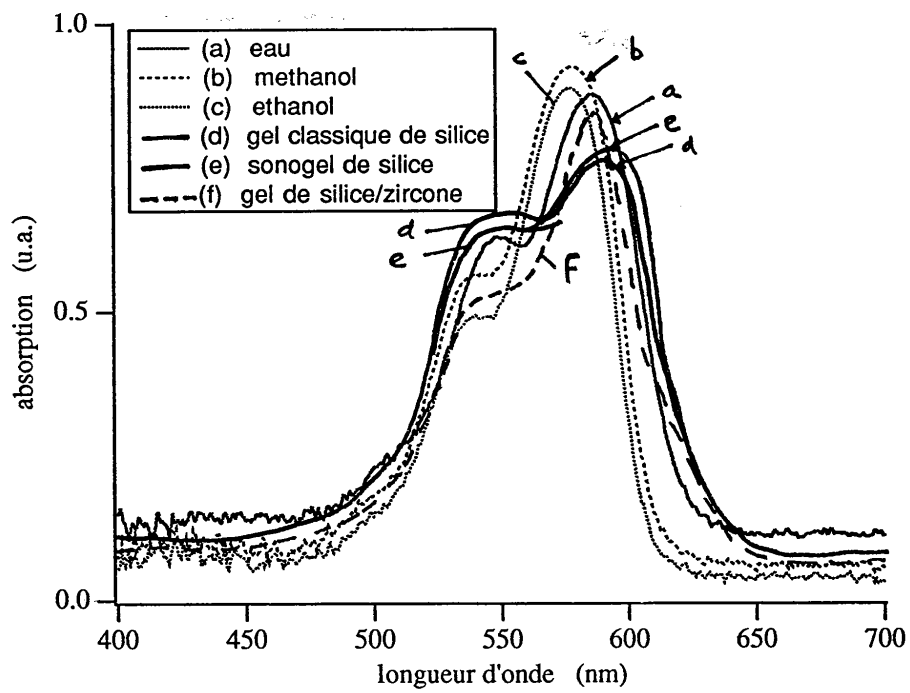


Figure III.6. : Spectres d'absorption de la sulforhodamine 640 dans différents milieux liquides ou solides : eau (a), méthanol (b), éthanol (c), gel classique de silice (d), sonogel de silice (e), gel de zircone/silice (f).

représente les spectres de la sulforhodamine 640 dans différents milieux liquides ou solides. Comme nous le verrons par la suite, les épaulements observés sur les spectres sont dus uniquement à la forme monomère du colorant. Chaque forme (monomère, dimère, ...) du colorant possède en effet un spectre à deux bosses. Lorsque nous ferons référence au pic principal d'une des formes, il s'agira, bien entendu, du pic (bosse) le plus important. Des décalages en longueur d'onde de ces pics peuvent être observés mais ces derniers ne sont pas plus importants pour les xérogels solides que pour les solutions dopées obtenues avec différents solvants liquides [Meyer 87, Meyer 89, Schäffer 89]⁴¹⁻⁴³. Le vert de malachite, par exemple, peut apparaître plus ou moins bleu ou vert, suivant la matrice hôte dans laquelle il a été incorporé. Le cristal violet et l'éthyl violet apparaissent bleus dans les matrices de zircone/silice et violets dans les matrices d'alumine/silice.

Avec les xérogels obtenus par hydrolyse rapide, nous retrouvons également les phénomènes de dimérisation classiquement observés avec des molécules organiques [Selwyn 72, Wong 74]^{44,45}. Lorsque la concentration en colorant augmente, les molécules organiques individuelles, les monomères, s'assemblent par deux pour former des dimères, ou en plus grand nombre pour former des agrégats. Le spectre d'absorption de ces dimères et agrégats est voisin mais différent de celui de la forme monomère du colorant. L'allure du spectre d'absorption dû aux molécules de colorant évolue donc avec la concentration de celles-ci [Fig. III.7]. Dans l'eau, la dimérisation de la sulforhodamine 640 se produit pour une concentration comprise entre $6 \cdot 10^{-5}$ et $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Cela donne lieu à l'apparition d'un pic supplémentaire vers 543 nm qui se situe au pied du pic principal dû à la forme monomère, lequel est situé à 587 nm. En appelant R le rapport de l'absorption de la solution colorée relative aux maxima des pics principaux respectivement du monomère et du dimère,

$$R = \frac{A_{587}}{A_{543}} ,$$

et C , la concentration en mol/l de la solution colorée, on peut tracer une courbe bijective décroissante $R = f(C)$, Fig III.8. On peut ainsi corréler le rapport R de l'absorption des pics principaux monomère et dimère (587 nm et 543 nm pour la sulforhodamine 640 dans l'eau) à la concentration en colorant. Les courbes obtenues pour la sulforhodamine 640 et la rhodamine 6G montrent que la variation de R est la plus importante dans le cas de la sulforhodamine 640 dans l'eau. Cette variation est représentée sur la figure III.8.

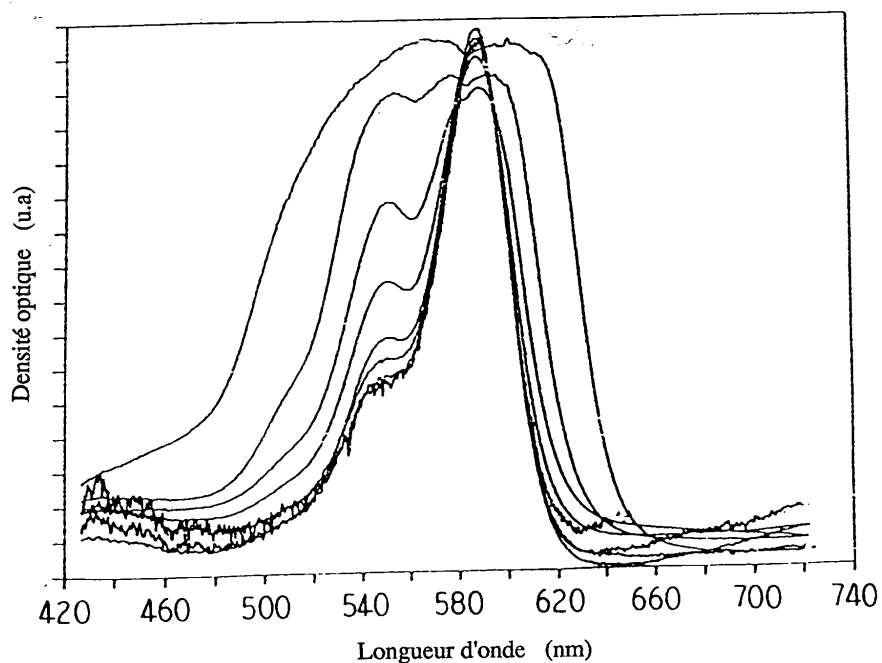


Figure III.7. : Spectres d'absorption de la sulforhodamine 640 en solution dans l'eau pour des concentrations allant de $2,5 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, un rapport deux séparant chacune des courbes successives. On y aperçoit deux maxima principaux, celui toujours présent de la forme monomère vers 587 nm et celui de la forme dimère vers 543 nm. Lorsque la concentration en colorant croît, le maximum correspondant à la forme dimère augmente (l'épaule observé vers 540 nm pour les concentrations les plus faibles est dû à la forme monomère).

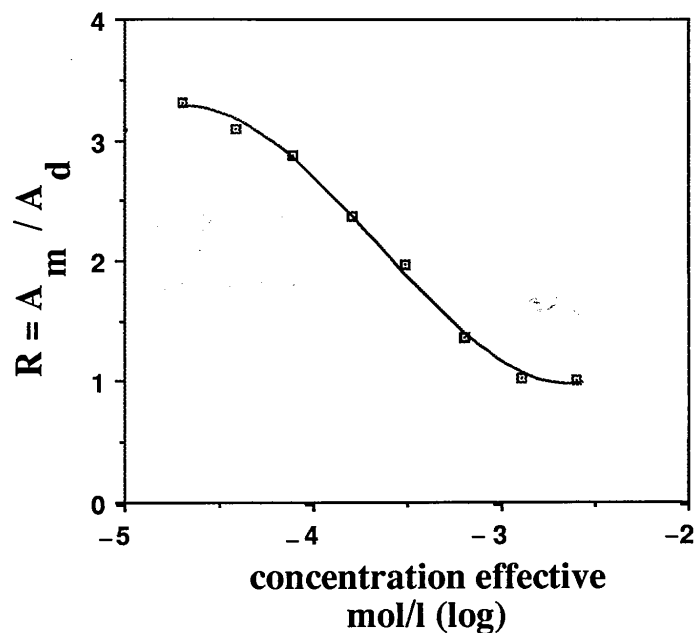


Figure III.8 : Courbes indiquant les variations du rapport R entre l'absorption du pic principal de la forme monomère et l'absorption du pic principal de la forme dimère pour des solutions aqueuses de sulforhodamine 640.

3.3. Analyse des spectres d'absorption

Une analyse mathématique des spectres d'absorption a été développée afin de pouvoir reconnaître les différentes formes (monomère, dimère, trimère, quadrimère, autres agrégats...) de la sulforhodamine 640, quelles que soient les déformations subies par le spectre dans les différents milieux liquides ou solides. Ceci nous permettra d'obtenir le vrai taux de dimérisation ou même plus simplement le pourcentage de molécules organiques de colorant à l'état de monomère. Rappelons que seul cet état est intéressant pour nos cavités laser. Les agrégats conduisent à de fortes absorptions lumineuses et de faibles émissions de fluorescence, la désexcitation étant plutôt non radiative. Leur présence entraîne donc, de plus, une augmentation des problèmes thermiques.

La méthode suivie a été la suivante [Prishchepov 89]⁴⁶ : nous avons supposé les spectres élémentaires de transition de niveaux, du fondamental au premier état excité, comme pouvant être modélisés par une lorentzienne. Nous sommes partis des concentrations en colorant les plus basses mesurables et avons décomposé les spectres d'absorption en une somme de lorentziennes [Fig. III.9]. Une seule lorentzienne étant insuffisante, nous avons été conduits à en prendre deux dans cette première opération. Il y a alors six paramètres à déterminer, qui sont les deux fréquences centrales, les deux largeurs à mi-hauteur et les deux amplitudes des deux pics observés, [Fig. III.10.a]. Les tests de décomposition sont réalisés à l'aide du logiciel IGOR sur un micro-ordinateur MACINTOSH. Aux très basses concentrations, les spectres d'absorption obtenus sont identiques, quelle que soit la concentration utilisée, donc la forme monomère est seule présente. Les six paramètres obtenus sur les différentes courbes expérimentales sont donc sensiblement les mêmes. Nous pouvons alors fixer cinq d'entre eux et ne garder qu'un seul paramètre : la hauteur de cette somme de deux lorentziennes [Fig. III.10.b]. Cette hauteur est amenée à décroître avec la réduction du pourcentage de la forme monomère. Deux nouvelles lorentziennes sont à ajouter pour la forme dimère qui apparaît sur les spectres lorsque l'on augmente la concentration en colorant. Ces six nouveaux paramètres se réduisent une nouvelle fois à un seul : la hauteur du spectre de cette forme; les deux fréquences centrales, les deux largeurs à mi-hauteur et le poids relatif des deux lorentziennes étant fixes et fixés. Si l'on continue à augmenter la concentration, de nouvelles lorentziennes doivent être introduites. Nous ne pouvons pas savoir à l'avance s'il s'agit de trimères ou de quadrimères, qui sont les deux formes d'agrégats pouvant être obtenus à partir des espèces monomères et dimères. Nous nous contenterons donc de les appeler spectre des agrégats (d'ordre supérieur à 2). L'étalonnage du spectre correspondant au monomère est immédiat, la hauteur trouvée aux faibles concentrations correspondant à 100 % de monomères. Une chute de x % du pic qui leur correspond conduit à une augmentation de x % de la concentration de molécules sous forme de dimères, ce qui permet l'étalonnage de la hauteur du spectre du dimère. Le même raisonnement est appliqué au spectre de l'agrégat. En appelant f_m , f_d , et f_a , les pourcentages molaires correspondants respectivement aux concentrations en monomère [m], dimère [d], et agrégat [a] ramenées à la concentration totale [t] du nombre de molécules de colorant par unité de volume de la solution, nous avons donc :

$$f_m + f_d + f_a = 100 \%$$

et :

$$[m] = f_m [t]$$

$$[d] = \frac{1}{2} f_d [t]$$

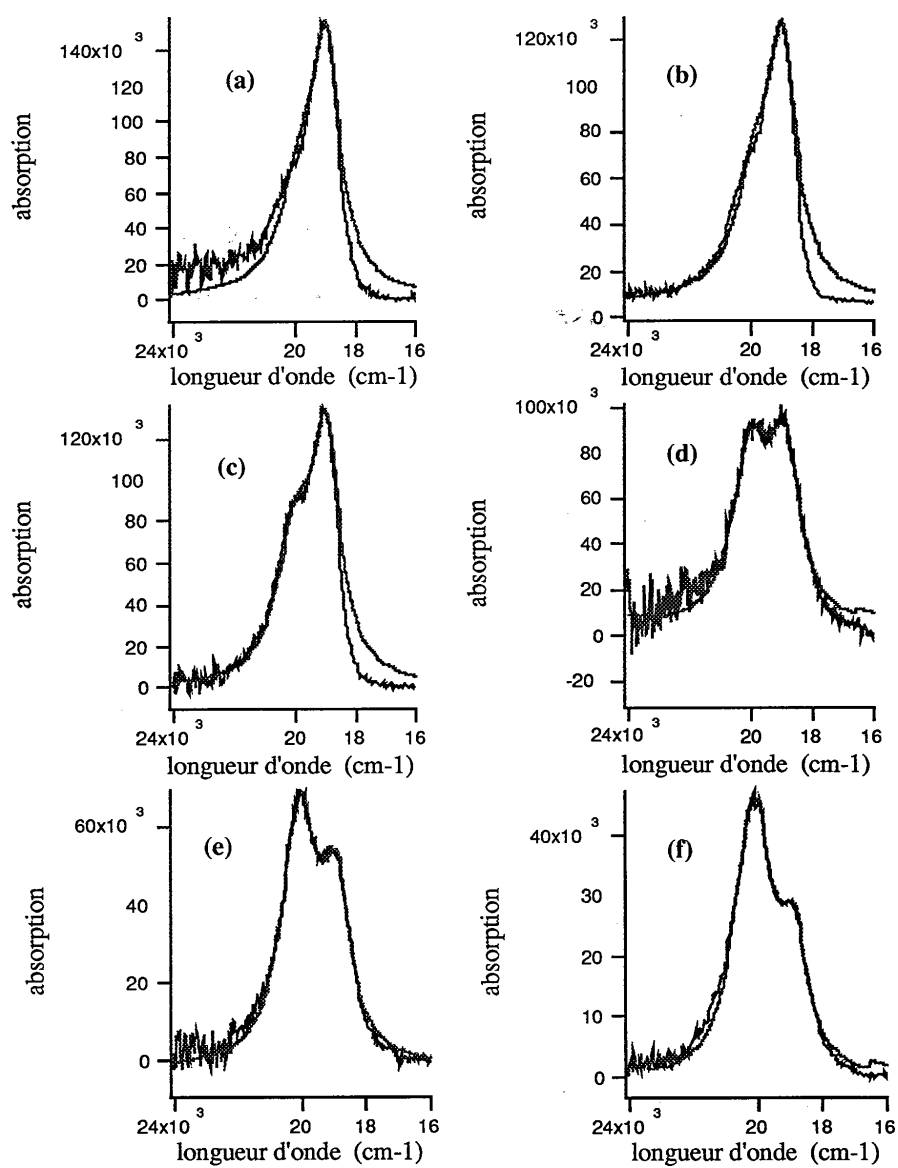


Figure III.9 : Spectres d'absorption ($\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) expérimentaux et calculés pour des solutions aqueuses de rhodamine 6G chlorure. Les concentrations sont respectivement 75.10^{-7} (a), 31.10^{-6} (b), 13.10^{-5} (c), 50.10^{-5} (d), 91.10^{-5} (e), et 25.10^{-4} (f) mol/l.. Nous pouvons très clairement voir la prépondérance que prend la forme dimère du colorant au-delà d'une concentration de 10^{-3} mol/l.

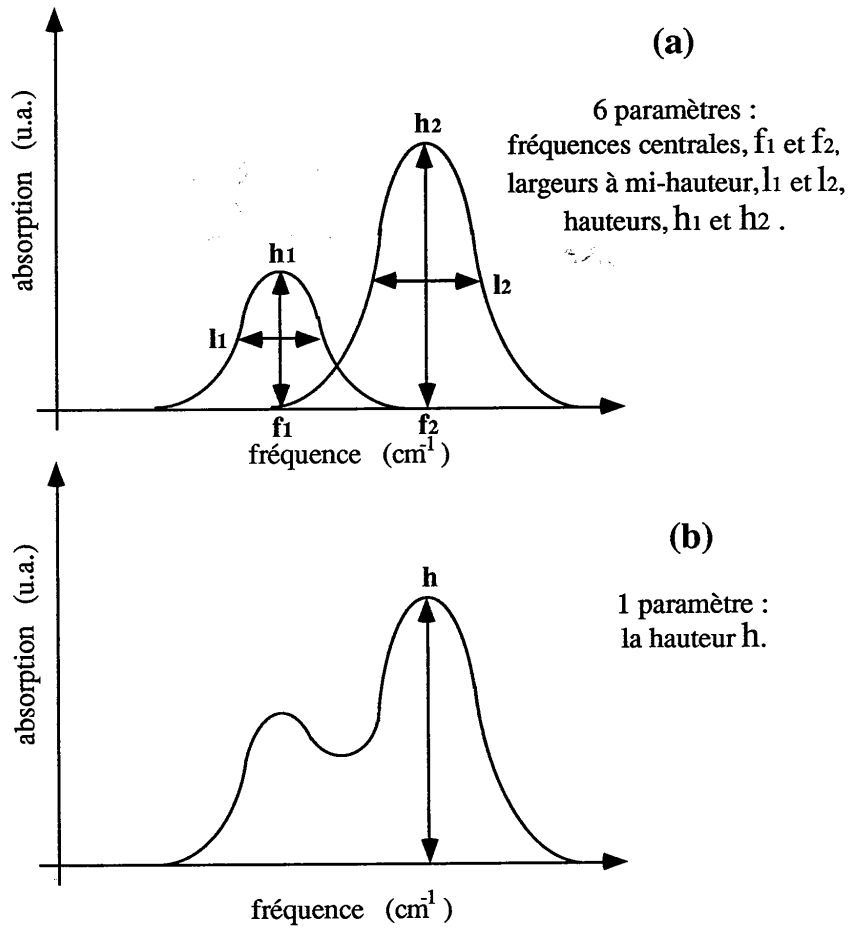


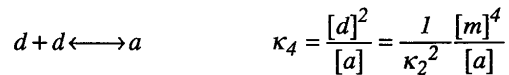
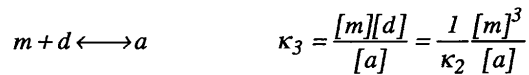
Figure III.10 : Principe de la modélisation du spectre d'absorption d'une forme (monomère, dimère, ...) d'une espèce de colorant. Le spectre est supposé pouvoir être écrit comme la somme de deux lorentziennes, et est donc caractérisé par six paramètres (a). Une fois les six paramètres déterminés, ce spectre pourra être utilisé pour reconnaître la forme considérée dans un milieu où toutes les formes sont présentes ; seule la hauteur relative de ce spectre varie (b).

et $[a] = \frac{1}{3} f_a [t]$ si l'agrégat est principalement formé de trimère, ou $[a] = \frac{1}{4} f_a [t]$ s'il l'est de quadrimère, sachant qu'il faut avoir :

$$[m] + 2[a] + (3 \text{ ou } 4) [a] = [t]$$

Les différents spectres sont ainsi tous obtenus avec les sommes de trois spectres (les 18 paramètres se réduisent à trois). Nous obtenons donc les concentrations $[m]$, $[d]$ et $[a]$. L'évolution de ces grandeurs avec la concentration totale ressemble à des courbes d'équilibres chimiques.

Les concentrations relatives aux différentes espèces sont liées par des constantes d'équilibre chimique : κ_2 et κ_3 ou κ_4 . La loi d'action de masse nous conduit à écrire pour les réactions considérées :



Les mesures peuvent être corrélées à des courbes d'équilibre théoriques pour les deux premières espèces, mais sont trop dispersées pour l'agrégat. La constante d'équilibre entre les espèces monomère et dimère a pu être ainsi estimée. Pour nos concentrations utilisées pour les applications laser (forme monomère prépondérante), seule cette valeur κ_2 est réellement importante.

Dans notre première étude réalisée en phase aqueuse avec la rhodamine 6G chlorure, nous avons obtenu une valeur κ_2 d'environ $3,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l (Fig. III.11) qui se situe effectivement dans la fourchette des mesures données par la littérature (qui n'indique pas l'anion associé): $5,9 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$ et $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 22°C [Selwyn 76, Levshin 59, Giniger 85]^{44,47,48} et $5,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 9°C [Wong 74]⁴⁵.

Cette technique de décomposition fonctionne bien et peut être appliquée à tous les milieux, si l'on possède suffisamment de mesures à des concentrations différentes, dont certaines très faibles. C'est pourquoi nous avons poursuivi la synthèse d'échantillons dont la concentration s'étale de $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l à $4,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Seules les concentrations centrales ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) sont adaptées aux utilisations en cavités laser, mais l'ensemble est utile à l'étude de l'effet de la matrice.

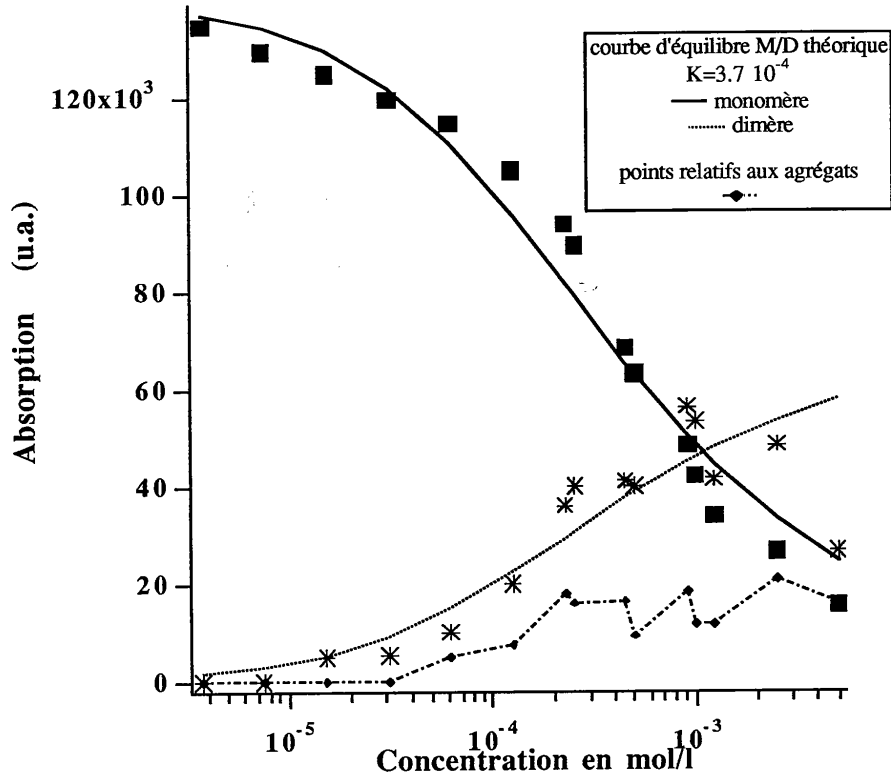


Figure III.11 : Concentrations relatives des différentes formes (monomères, dimères, agrégats) de la rhodamine 6G chlorure. Les courbes théoriques relatives aux formes monomère et dimère sont obtenues en les supposant seules en solution. La constante d'équilibre trouvée entre les deux espèces est $K_2 = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

En ce qui concerne les xérogels dopés obtenus par hydrolyse lente, la dimérisation des molécules de colorant n'a pas été observée. L'allure des spectres d'absorption des échantillons dopés avec de la rhodamine 640 pour des concentrations allant de 10^{-5} à 10^{-3} mol/l n'est pas modifiée lorsque la concentration augmente. Ajouté au fait que la porosité de ces échantillons est de type fermé, cela nous incite à conclure que les molécules de colorant sont individuellement encagées par la matrice solide et que cette dernière s'est refermée sur les molécules lors de la gélification.

Nous n'avons pour le moment évoqué que l'absorption des dopants organiques. Il convient également d'aborder le sujet des pertes par absorption de la matrice dans le visible. Celles-ci sont en général négligeables sauf dans le cas des matrices de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ qui prennent une teinte jaunâtre au fur à mesure de l'augmentation du taux de titane. Hormis ce cas, le problème des pertes dans les échantillons est plutôt un problème de diffusion, comme nous le détaillerons par ailleurs.

3.4. Conclusions

En conclusion, nous pouvons dire que les caractéristiques d'absorption des molécules organiques de colorant ne sont pas spécialement affectées par l'apparence solide de leur milieu hôte. Les propriétés d'absorption des gels dopés obtenus par hydrolyse rapide sont semblables à celles des solutions. Dans les xérogels dopés obtenus par hydrolyse lente, les phénomènes de dimérisation sont empêchés ou fortement diminués. D'autres équipes travaillant sur le même sujet ont rapporté un tel comportement de leurs matrices malgré une hydrolyse de type rapide [Ocana 91, Sanchez 91]^{49,50}.

4. FLUORESCENCE DES ECHANTILLONS

La fluorescence des gels dopés constitue ce qui a été principalement relaté dans la littérature. Près de la moitié des articles traitant de molécules organiques encagées dans des matrices solides y sont consacrés. Depuis les premiers articles d'Avnir [Avnir 84, Avnir 85]^{30,51} avec des rhodamines, beaucoup d'autres ont suivi [Kobayashi 88, Prishchepov 89, Ocana 91, Pouxviel 89, Matsui 89, Guizard 90, Yamanaka 90, Yamanaka 90, Zemskii 90, Chermiyak 91, Gvishi 91]^{7,46,49,52-59} avec des colorants très divers. Une quinzaine d'autres articles, où des effets laser sont rapportés, sont cités dans le chapitre IV.

4.1. Observations et mesures expérimentales

La fluorescence des échantillons est due à la fluorescence des colorants organiques qui les dopent. Tout comme pour l'absorption, la fluorescence des colorants en phase liquide est conservée en ce qui concerne les échantillons synthétisés à Montpellier par hydrolyse rapide.

- Les différentes formes (monomère, dimère...) ont chacune un spectre à deux bosses dont les positions spectrales sont sensiblement affectées par l'environnement dans lequel ces molécules sont présentes.

- La forme monomère fluoresce beaucoup plus que la forme dimère ou que les agrégats d'ordre supérieur qui ont tendance à se désexciter de façon non radiative.

Les spectres ont été mesurés en excitant les molécules avec un laser Néodyme-YAG doublé en fréquence, émettant à 532 nm des impulsions de 6 ns de durée à mi-hauteur. La fluorescence est collectée par une lentille de grande ouverture et étalée spectralement par un spectromètre à réseau (H 25 de Jobin-Yvon). La mesure est alors faite par un O.M.A. comme pour les acquisitions des spectres d'absorption.

- La figure III.12 illustre ces propos en montrant les spectres de fluorescence de certains échantillons dopés à la rhodamine 6G, ainsi que le spectre de ce même colorant dans l'eau.

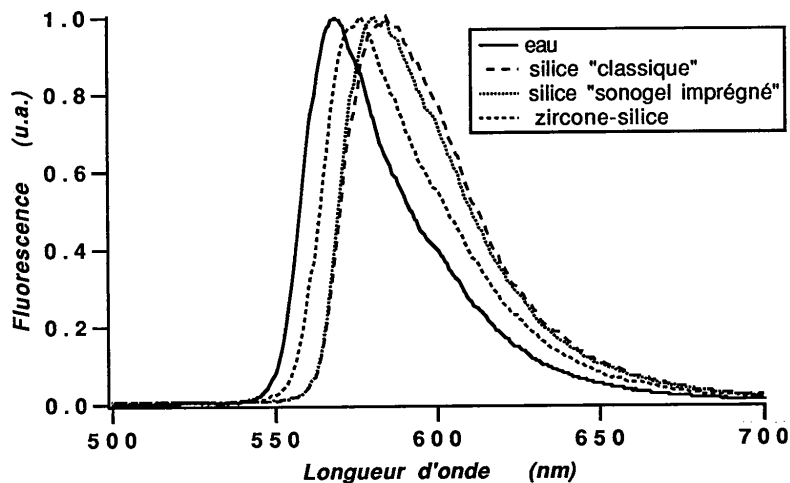


Figure III.12 : Spectres de fluorescence de la rhodamine 6G dans différents milieux : de l'eau et des matrices solides de silice ou de zircone/silice.

Ces spectres enregistrés sont qualitatifs. Ils nous fournissent la forme du spectre de fluorescence mais pas son intensité absolue. Nous n'avons pas accès au rendement de fluorescence, η , rapport du nombre de photons émis par fluorescence au nombre de molécules excitées par le faisceau pompe.

Néanmoins, nous pouvons qualitativement dire que pour les échantillons étudiés et obtenus par hydrolyse rapide, ce taux de fluorescence semble moins élevé qu'en solution et, surtout, qu'il diminue au cours du temps. A tel point que des échantillons très âgés, de plus de 18 mois, ne fluorescent presque plus. Cette diminution peut être observée au fil des semaines et des jours. Elle est accélérée par un temps chaud et sec. Les premiers échantillons, non imprégnés, arrivaient ainsi trop tard à l'Institut d'Optique pour y donner de bons résultats. Le rendement de fluorescence décroît au fur et à mesure que les pores se vident du liquide interstitiel (liquide baignant les pores, et dans lequel le colorant est dissous). Signalons que certains travaux publiés se réfèrent à des échantillons dont le temps de vie n'est que de 20 minutes après le dopage obtenu par trempage (méthode dont il a été question dans le chapitre II de ce mémoire). Notre étude s'étalait sur des semaines, voire des mois après la synthèse des xérogels dopés. La technique de l'imprégnation qui a alors été imaginée et mise au point à Montpellier a permis de ralentir énormément ce phénomène de diminution de l'intensité de fluorescence que nous attribuons à l'évaporation du liquide interstitiel.

Le temps de vie de la fluorescence est de l'ordre de 2 à 3 ns, ce qui est le même ordre de grandeur que lorsque les molécules de colorant sont en solution [Schäfer 89]⁴³.

En ce qui concerne les échantillons de matrices inorganiques de zircone/silice obtenues par hydrolyse lente, le rendement de fluorescence est, dès le début de l'étude, à peu près nul. Il n'y a pas, dans ces structures, beaucoup de liquide résiduel dans les pores, ce qui, pour les molécules organiques de colorant, constitue un environnement plutôt sec et inorganique. Les molécules dopantes sont probablement bloquées par la matrice hôte, favorisant ainsi les désexcitations non radiatives directes ou indirectes. De récentes études ont montré que les matrices mixtes organiques/inorganiques synthétisées dans le système zircone/silice à partir de précurseurs mixtes de silice (MTEOS, VTEOS, ou PTEOS) sont quant à elles fortement fluorescentes.

4.2. Conclusions

Nous pensons donc que pour obtenir des matrices solides dopées avec des colorants organiques fortement fluorescents, il faut qu'elles soient :

- suffisamment imbibées de liquide pour que la molécule dopante voit un environnement voisin de celui d'une solution ;
- ou de type mixte organique/inorganique. En effet, si la surface des pores est couverte de radicaux organiques, ils pourront se comporter comme un milieu voisin d'une solution organique vis à vis de la molécule de colorant encagée. Certains articles vantant les performances de matrices mixtes, de type ORMOSIL, vont dans ce sens [Dunn 91]⁶⁰. Les inconvénients de ces matrices, qui peuvent même être plastiques, sont leur faible résistance mécanique, les difficultés inhérentes à leur polissage et leurs problèmes thermiques de tenue aux flux lumineux. L'avantage immédiat est leur propriété de "solvant solide".

Une étude plus fine de l'influence de la matrice sur le rendement de fluorescence s'impose. Elle devra être menée avec une sphère intégrante qui permettra de dénombrer les photons émis par fluorescence après excitation d'un certain nombre de molécules.

Les colorants utilisés pour obtenir des longueurs d'onde dans le proche infrarouge, rhodamine 800 et styryl 9, n'ont pas donné de bons résultats. Le styryl 9 s'est mal accommodé de la catalyse acide, ce qui a conduit à la formation d'une espèce protonée dont la fluorescence est décalée vers les faibles longueurs d'onde. De plus, dans les échantillons, la dimérisation est très importante et la fluorescence globalement faible. Les échantillons dopés à la rhodamine 800 ont été étudiés trop longtemps après leur préparation suivie d'un été chaud, et ils étaient probablement trop desséchés pour que la fluorescence soit importante.

Les résultats les plus tangibles de cette étude de la fluorescence des échantillons nous indiquent donc que les matrices inorganiques les plus adaptées à la réalisation d'un laser sont celles obtenues par hydrolyse rapide. Les zones d'accordabilité de ces lasers sont également déterminées. Ainsi, comme nous l'avons vu sur la figure III.12, la rhodamine 6G permettrait de "laser" entre 550 et 600 nm alors que la sulforhodamine nous donnerait la possibilité de produire des émissions laser entre 600 et 650 nm. Ces plages d'accordabilité nous permettent de couvrir la fenêtre particulièrement intéressante qui n'est pas obtenue pour l'instant à partir de solides cristallins.

5. ETUDE DE LA GELIFICATION

5.1. Buts et moyens de l'étude

Pour mieux comprendre l'agencement des molécules dopantes dans un xérogel, il semble important d'essayer de cerner la façon dont elle sont dynamiquement encagées: c'est à dire, suivre l'évolution des molécules de colorant organique initialement introduites dans le sol et finalement piégées dans le gel pendant le processus de gélification. Observer l'évolution du spectre d'une molécule organique de colorant pendant la synthèse d'un gel pour en déduire des informations relatives à la structure de la matrice dopée est une méthode qui peut s'avérer intéressante. Le sol étudié dans cette partie du mémoire est un gel de silice préparé suivant la méthode élaborée à l'Université de Montpellier, par hydrolyse et polycondensation d'un alcoolate, le TMOS (tétraméthoxysilane : $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$).

La molécule utilisée, pour suivre cette évolution, est la sulforhodamine 640. Elle possède la propriété d'avoir un spectre d'absorption qui évolue fortement avec la concentration. Cela est dû aux processus de dimérisation et d'agrégation qui apparaissent entre les molécules. Le paragraphe relatif à l'absorption et la figure III.7 ont rapporté ce comportement.

La probabilité d'apparition de la forme dimère, et donc statistiquement sa présence plus ou moins marquée, est vraisemblablement liée à la distance inter-moléculaire moyenne d_o dans la solution. Cette distance s'obtient facilement en calculant le volume libre moyen V_o de chaque molécule :

$$V_o = \frac{1}{C_o \mathcal{N}}$$

où \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro et C_o la concentration en mol/l de la solution initiale. En assimilant le volume libre moyen occupé par une molécule à un petit cube de côté d_o , cela nous fournit un ordre de grandeur de d_o , $d_o \approx \sqrt[3]{V_o}$ soit pour $C_o = 10^{-4}$ mol/l, $d_o \approx 25,5$ nm.

Dans le cas d'un sol fraîchement préparé, les atomes de silicium, liés aux groupements organiques du précurseur sont initialement dispersés. Ces molécules organométalliques ont un encombrement stérique ($0,25 \text{ nm}^3$) très largement inférieur au covolume bâti sur d_o . Par conséquent, elles ne constituent pas un obstacle au processus de dimérisation présenté

précédemment. Lorsque la polycondensation de ces molécules s'accroît, entraînant la formation de chaînes de liaison Si-O-Si, des amas polymériques solides en suspension apparaissent dans la solution gélifiante. Ceux-ci occupent un certain volume solide V_s (supérieur à V_o), lequel n'est plus accessible par les molécules de colorant. En conséquence, pour un volume de solution initiale donné, les particules de colorant voient au cours de la gélification leur volume libre moyen V diminuer ($V < V_o$). De même, la distance intermoléculaire moyenne diminue en conséquence ($d < d_o$) alors qu'augmente la probabilité de formation du dimère et donc le taux de dimérisation des molécules de colorant ($R < R_o$).

5.2 Protocole expérimental

Nous avons relevé le spectre d'absorption du xérogel au cours de sa gélification. Pratiquement, nous avons effectué une mesure toutes les 17 minutes pendant un peu plus de 19 heures. Le temps de gélification du xérogel considéré est compris entre 8 heures 40 minutes et 9 heures 10 minutes. C'est-à-dire qu'avant 8 heures 40 minutes nous avons affaire à une solution de type aqueux et qu'après 9 heures 10 minutes nous sommes en présence d'un gel humide, l'accroissement de la viscosité jusqu'à la prise en masse s'étant effectué dans l'intervalle cité. Les jours suivants, le gel placé dans un récipient hermétiquement clos se rétracte en expulsant une partie de la phase liquide : c'est le phénomène appelé synérèse. L'évaporation de ce liquide, à température ambiante ($\approx 25^\circ \text{C}$) est réalisée en ouvrant le récipient. Au bout de quelques jours, le gel ne baigne plus dans une phase liquide, il est devenu "sec" après le départ des solvants résiduels. Le solide vitreux ainsi obtenu possède des pores qui contiennent les molécules de colorant.

Nous avons choisi d'étudier un sol de concentration initiale $C_o = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ en sulforhodamine 640.

Les résultats sont les suivants [Fig. III.13] : le pic relatif à la forme monomère (587 nm) a quelque peu décréu tandis que le pic de la forme dimère (543 nm) a augmenté. Cette augmentation relative entre les deux pics est de 25% environ. Cette évolution est régulière au cours du temps et ne présente aucune discontinuité lors de la prise en masse.

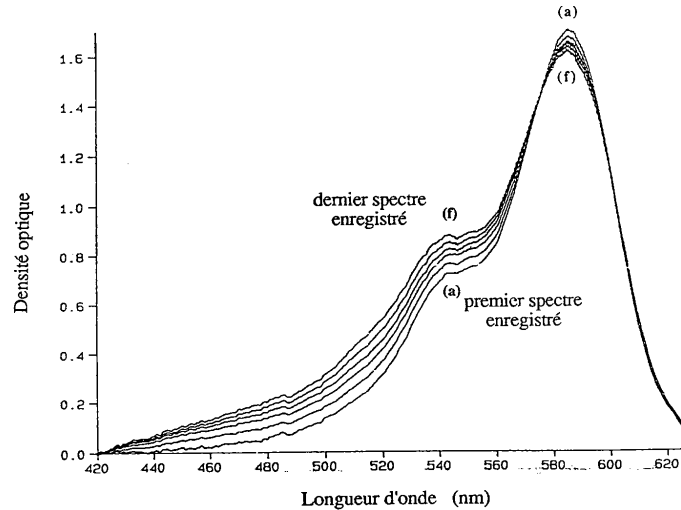


Figure III.13 : Spectres d'absorption de l'échantillon, initialement sol (a) et finalement gel (b). Ces spectres ont été relevés toutes les 2 heures 33 minutes. La gélification a lieu au bout de 9 heures. Au cours du processus de synthèse, le pic dû à la forme monomère diminue légèrement et celui dû au dimère augmente. Ceci provient de la diminution du volume liquide alloué aux molécules de colorant et donc de l'augmentation de leur concentration effective.

5.3. Interprétation

Nous avons déterminé la valeur du rapport R entre les maxima des pics principaux associés aux formes monomère et dimère du colorant. Ce rapport diminue continûment de 2,42 à 1,90 durant la période des mesures s'étalant sur 17 heures. La fraction liquide de l'échantillon contenant beaucoup d'eau (cf II.2.1. synthèse de gels classiques de silice), et la première valeur de R mesurée 15 minutes après le mélange des réactifs ($R=2,42$) étant proche de celle d'une solution aqueuse de même concentration que le sol initial ($R=2,5$), nous associons la diminution de R à une augmentation de la *concentration effective* des molécules de colorant dans la fraction liquide de l'échantillon, comme nous l'avons fait pour l'étude d'une solution aqueuse. En nous servant de la courbe de la figure III.8 reliant R à la concentration des molécules de colorant dans l'eau, nous pouvons en déduire cette concentration effective [Fig III.14]. Elle varie de $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l (pour le premier spectre du sol mesuré à $t = 15$ minutes) à $3,1 \cdot 10^{-4}$ mol/l (pour la dernière mesure effectuée sur le gel à $t=17$ heures).

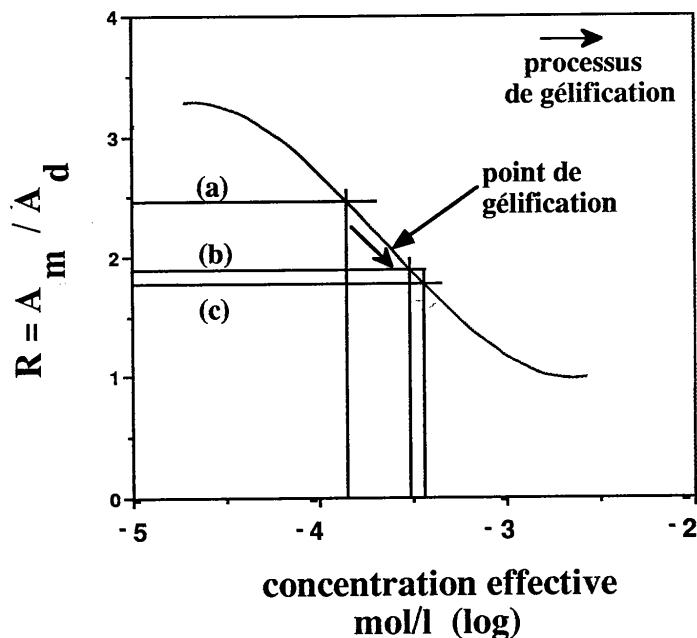


Figure III.14 : L'évolution temporelle, pendant la gélification, du rapport R entre les absorptions aux longueurs d'onde correspondant aux maxima principaux des spectres d'absorption du monomère (A_m) et du dimère (A_d) est interprétée en termes de variation de la concentration effective des molécules de colorant en solution. Les différents points indiqués sur la courbe correspondent au premier spectre relevé à $t = 0$ (a), au dernier spectre relevé à $t = 17$ heures (b) et au spectre relevé sur un gel identique vieilli d'un mois (c).

Pour le gel vieilli d'un mois, cette concentration effective des molécules de colorant dans la fraction liquide de l'échantillon est de $3,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l ($R = 1,74$). Le nombre de molécules de colorant étant constant, l'augmentation de la concentration effective est donc due à une diminution du volume liquide dans lequel se trouvent les molécules. Cette diminution progressive de la fraction volumique liquide est à associer à une augmentation progressive de la fraction volumique solide de l'échantillon. Ceci est caractéristique d'un phénomène de percolation : solidification continue mais prise en masse soudaine [Grassberger 91]⁶¹. En effet, la réaction de polymérisation qui a lieu dans la solution entraîne la formation, en suspension, d'amas solides qui grossissent lentement, provoquant un lent accroissement de la viscosité. Ce phénomène se poursuit jusqu'au moment où de nouvelles liaisons $\equiv Si - O - Si \equiv$ relient tous ces amas entre eux, provoquant alors une brusque augmentation de la viscosité du milieu : c'est le phénomène de prise en masse. Les monomères, encore présents dans la phase liquide baignant le gel, continuent à s'accrocher sur les amas déjà formés, grossissant ainsi le

volume solide V_s de l'échantillon. Une fois la réaction de polycondensation terminée, le solide se rétracte, expulsant le liquide interstitiel (synérèse).

Pour les molécules de colorant, la gélification est la succession de deux processus. Le premier, précédant la synérèse, réduit de façon continue le volume alloué à chaque molécule de colorant et par conséquent la distance moyenne intermoléculaire [Fig. III.15]. Par suite, le taux de dimérisation du colorant augmente et R décroît. Le second, durant la synérèse du gel, se produit à volume de la phase solide constant, n'entraînant aucune modification de la distance intermoléculaire moyenne, et R est donc constant.

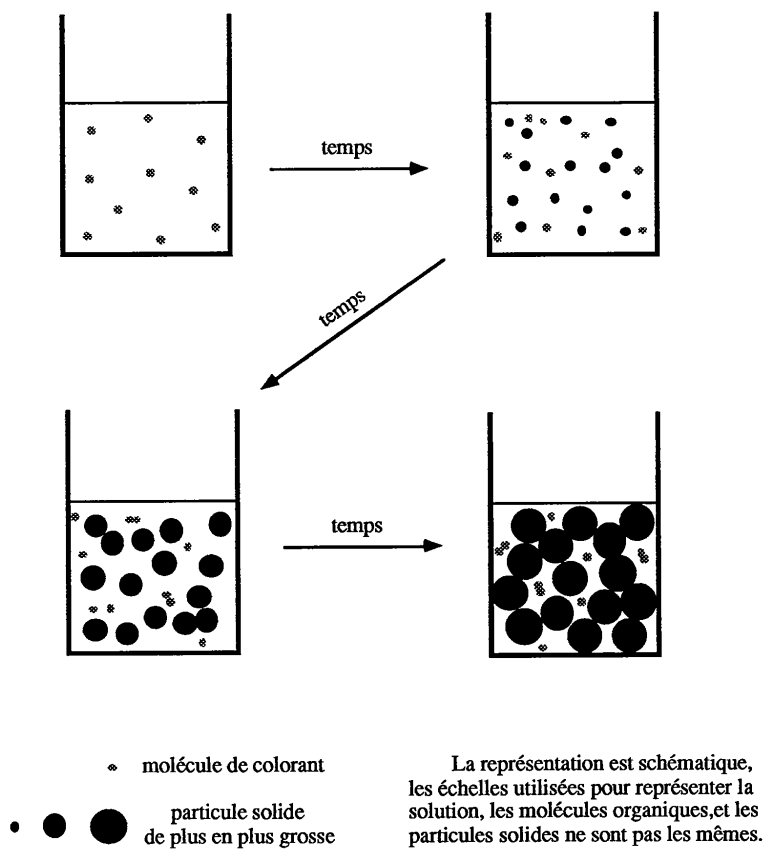


Figure III.15 : Dans le volume liquide du sol initial sont dispersées des molécules de colorant. Au fur et à mesure de la réaction de gélification, une phase solide croît, et son volume devient de plus en plus important. Cela entraîne une diminution du volume liquide où se trouvent les molécules de colorant. La concentration effective de ces dernières dans la phase liquide augmente donc et les molécules sont plus proches les unes des autres.

Pour clore cette interprétation de l'évolution de la concentration effective des molécules de colorant dans la phase liquide de l'échantillon en cours de gélification, il convient de noter que la *concentration volumique apparente* du gel (nombre de molécules dopant le gel divisé par le volume total du gel) diminue au cours de la synérèse. En effet, l'expulsion d'une partie du liquide interstitiel, due au rétrécissement des pores du gel, entraîne par là-même le rejet hors du gel d'une partie des molécules organiques dopantes contenues dans ce liquide.

5.4. Conclusions

Nous dirons que l'expérience réalisée vérifie que la transition sol→gel résulte d'une solidification continue et que la prise en masse est soudaine, cette transition sol→gel ressemble donc à un phénomène de percolation. Elle montre également que, pour un xérogel dopé, il existe deux concentrations importantes : la première, la plus courante, est la **concentration classique dite volumique apparente**, en mol/l :

$$C_A = \frac{\text{Nombre de molécules dopantes piégées dans l'échantillon}}{\text{Volume total de l'échantillon}} ,$$

C_A régit l'absorption optique globale de l'échantillon dopé.

La seconde représente quant à elle la **concentration effective réelle** (en mol/l) :

$$C_R = \frac{\text{Nombre de molécules dopantes piégées dans l'échantillon}}{\text{Volume poreux de l'échantillon}} ,$$

C_R régit l'état des molécules (monomère, dimère, ...).

Ces deux grandeurs sont reliées entre elles par un paramètre important des gels : la porosité.

$$P = \frac{\text{Volume poreux de l'échantillon}}{\text{Volume total de l'échantillon}} .$$

La porosité peut donc être estimée à tout instant. Elle s'exprime en général en pour-cent et varie de 100 % pour le sol (solution initiale) à 0 %, idéalement, pour un verre.

On a :
$$P = \frac{C_A}{C_R}$$

Les valeurs de porosité trouvées en fin d'expérience, avec notre méthode,

$\frac{C_A}{C_R} = \frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{3,8 \cdot 10^{-4}} = 37 \%$ sont cohérentes avec celles mesurées par la méthode de la poussée d'Archimède dans le toluène [Larrue 92]²³ sur un gel sec en cours de vieillissement, qui donne 35 %.

Notre expérience [Canva 91]⁶² permet de mesurer facilement plusieurs caractéristiques d'un gel dopé, comme sa vitesse de gélification, l'évolution de la concentration en colorant au cours de la gélification [liée à la forme (monomère, dimère) des molécules dopantes] ainsi que la porosité du gel au cours du vieillissement. En particulier, nous avons accès à la mesure de la porosité au point de gélification. Elle serait, dans notre cas, de 64 % (Fig. III.16). Ce paramètre est extrêmement important pour la modélisation de la géométrie des amas lors de la prise en masse. Nous pourrions être amenés à utiliser cette expérience comme méthode pour accéder à certains paramètres importants de la gélification si nous devons étudier plus théoriquement différents processus sol-gel à hydrolyse rapide.

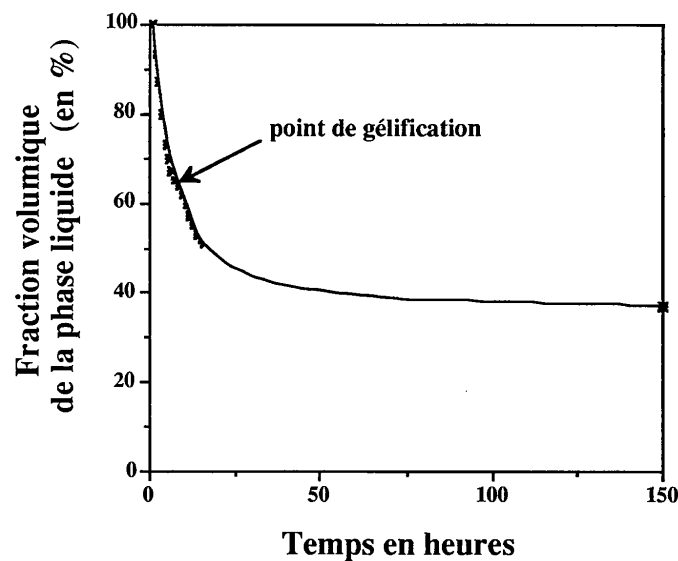


Figure III.16 : Evolution temporelle de la fraction volumique de la phase liquide pendant la gélification. Cette courbe est obtenue en utilisant les variations de concentration effective de colorant déduites de la figure III.14. Au point de gélification, la porosité est de 64 %.

6. EVOLUTION ET OPACIFICATION DES XEROGELS

Le but de cette partie est de rapporter certains aspects de l'évolution des xérogels dans le temps. Nous allons traiter des problèmes de vieillissement éventuellement liés à ceux du séchage. Cette phase de séchage est généralement considérée comme intermédiaire entre la gélification et le vieillissement [Scherer 90]⁶³. Mais, comme nous le verrons, ce séchage ne peut être, pour ces gels, séparé du vieillissement.

6.1. Observations

Les xérogels obtenus par hydrolyse lente semblent assez stables, au moins à l'échelle d'une année. Remarquons que cela était un des buts visés par le choix de ce type de synthèse mais qu'une nuance sera apportée dans la huitième partie de ce chapitre. Il n'en est pas de même pour les échantillons obtenus par hydrolyse rapide, dont les évolutions dans le temps peuvent être très rapides.

L'illustration la plus claire de ce propos est la suivante [Fig. III.17]: de temps à autre, les échantillons deviennent opaques puis, peu après, redeviennent transparents sans aucune intervention de notre part. Ce phénomène survint spontanément à plusieurs reprises sans que l'on ait pu en deviner l'origine. Il peut néanmoins être reproduit, soit en chauffant légèrement l'échantillon (en le plaçant sur un radiateur par exemple), soit en le plaçant dans une enceinte d'atmosphère desséchée [boîte close avec une forte quantité de dessiccateur silica-gel (qui est d'ailleurs lui-même un produit obtenu par procédé sol-gel)]. La première solution est la plus rapide et nous l'adopterons en général. Une fois l'opacification réalisée, l'échantillon remis à l'air libre (pas exceptionnellement sec néanmoins) ou en atmosphère humide (boîte close avec de l'eau) redevient rapidement transparent. Si l'on recommence le cycle une seconde fois, puis une troisième, ... le temps mis par l'échantillon pour s'opacifier est de plus en plus rapide. Pour un échantillon classique vieux de quelques mois, il faut une journée pour la première phase d'opacification, 1 heure pour la deuxième, moins de 15 minutes pour les suivantes si elles sont réalisées séquentiellement avec des phases de retour à l'état de transparence entre chaque phase d'opacification, le temps de retour à l'état transparent étant, lui, toujours voisin de 15 minutes.

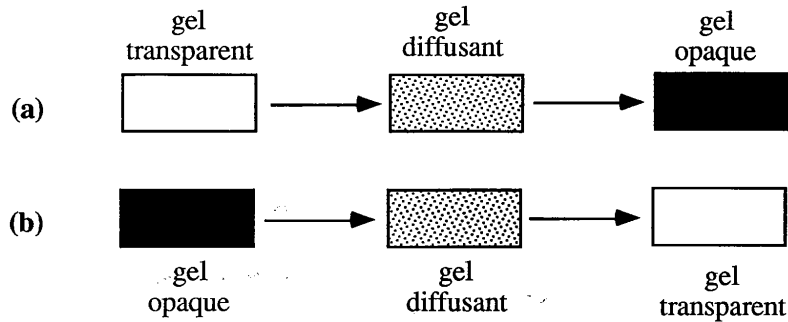


Figure III.17 : L'échantillon initialement transparent peut devenir diffusant, voire opaque (a) en certaines circonstances, chaleur ou mise sous vide par exemple. Replacé en atmosphère normale, il peut retrouver sa transparence initiale (b). On peut forcer ce dernier comportement en choisissant une atmosphère saturée d'humidité.

Dans un premier temps, ce phénomène n'a pas pu être reproduit avec les structures imprégnées où une forte diffusion peut néanmoins être observée. Placés en juin dans une boîte de dessiccateur, ces échantillons se sont tout de même opacifiés vers la fin de l'été. Remarquons que d'autres laboratoires ont également fait état d'une opacification rapide de leurs échantillons après la synthèse.

Signalons de plus que la tendance générale pour tous les types de matériaux étudiés est de diffuser un peu (ou beaucoup suivant les cas) lorsqu'ils sont desséchés. Mis sous vide et donc totalement secs, les échantillons obtenus par hydrolyse rapide sont totalement opaques.

6.2. Interprétation

Nous proposons donc de compléter notre approche de la description de l'échantillon de xérogel en tenant compte des trois phases qui le constituent : solide (verre), liquide (eau) et gazeuse (air) et en introduisant en plus des micropores, mésopores et macropores décrits au chapitre II, des **mégapores** dont les dimensions seraient comparables aux longueurs d'onde du visible, soit environ 500 nm. Nous pouvons alors voir notre échantillon comme un milieu (verre + eau + air) contenant des mégapores en forme de billes de diamètre de l'ordre de 500 nm environ. Ces billes seraient tantôt remplies d'eau ($n = 1,33$), l'échantillon xérogel étant alors transparent, tantôt remplies d'air ($n = 1,0$), la forte diffusion de ces billes d'air entraînant l'opacification de l'échantillon. De tels mégapores pourraient être dûs à des "accidents de structure" laissant des vides importants dans le squelette de la matrice solide. De tels accidents de structure étaient surtout caractéristiques des premiers échantillons classiques étudiés et

n'apparaissent plus aujourd'hui qu'exceptionnellement et tardivement avec les échantillons imprégnés.

Nous avons mesuré la masse des échantillons dans les différents états : transparent, diffusant, et opaque. Les mesures présentant les plus grands écarts en masse ont été effectuées sur un échantillon classique :

lorsqu'il pèse $m_t = 0,75$ g, il est parfaitement transparent,
 lorsqu'il pèse $m_d = 0,73$ g, il diffuse,
 lorsqu'il pèse de $m_{do} = 0,72$ g à $m_o = 0,55$ g, il est opaque.

Nous voulons estimer le volume total V_M des pores responsables de l'opacification, c'est à dire le volume total des mégapores. Nous supposons l'échantillon gorgé d'eau lorsque sa masse est maximale (m_t) et absolument sec lorsque cette dernière est minimale (m_o), et nous attribuerons les différences de masse observées à des différences de quantité d'eau présente dans le xérogel. Le volume V_M correspond donc au volume occupé par la quantité d'eau maximale qui peut quitter l'échantillon et le rendre diffusant sans que celui s'opacifie. Sa valeur est numériquement égale en cm^3 à la différence de masse de l'échantillon en grammes dans les conditions décrites précédemment (transparent m_t , ou diffusant m_d) : ce volume est égal à $0,02 \text{ cm}^3$. Le volume V de l'échantillon étant supposé constant et de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^3$, V_M représente environ 4% du volume total de l'échantillon. De même que nous avons estimé V_M , nous pouvons estimer le volume poreux total V_P de l'échantillon. Ce volume V_P correspond à la quantité maximale d'eau qui peut quitter l'échantillon (entre les états sec de masse m_o et gorgé d'eau de masse m_t) et est égal à $0,2 \text{ cm}^3$. La porosité (V_P/V) est donc de 40% et le pourcentage du volume des pores responsables de l'opacification par rapport au volume poreux total (V_M/V_P) est de 10%. Le volume d'une bille de 500 nm de diamètre est de l'ordre de $6,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3$. Il y en aurait donc environ $3,1 \cdot 10^{11}$ dans l'échantillon considéré, soit une concentration de $6,2 \cdot 10^{11}$ mégapores/ cm^3 d'échantillon.

Cette explication nous semble intéressante et concordante avec des observations effectuées par d'autres groupes qui s'intéressent aux lasers à colorant utilisant des xérogels dopés. La résolution analytique et numérique de cette interprétation expliquant l'opacification des échantillons avec les lois de diffusion est toutefois délicate à mettre en oeuvre. C'est pour cette raison que nous allons d'abord tenter de visualiser directement ces mégapores dans les matrices classiques avant d'essayer de décrire mathématiquement le phénomène. Ces mégapores n'ont pas encore été mis en évidence mais notre interprétation est compatible avec les modèles traitant de la transparence et du séchage des gels [Scherer 91]⁶⁴.

7. MESURES D'INDICE

7.1. Introduction - Mode opératoire

En optique, il est souvent utile de connaître l'indice d'un matériau. Ce dernier régit les problèmes de réflexion et réfraction (angles, coefficients de transmission, guidage dans les couches, ...). Il est la caractéristique la plus simple d'un milieu. Il est la conséquence macroscopique de la réaction microscopique du milieu à l'excitation de l'onde lumineuse. Plus les électrons sont polarisables, plus l'indice est grand.

Nous nous sommes donc attachés à mesurer l'indice optique (et éventuellement ses variations) des échantillons utilisés dans nos cavités laser.

Pour réaliser cela, la technique la plus pratique dans notre laboratoire consiste à placer les échantillons dont on veut connaître l'indice dans le bras d'un interféromètre [Fig. III.18] servant d'autocorrélateur pour déterminer la durée temporelle d'impulsions optiques femtosecondes de longueur d'onde 620 nm [Brun 91]⁶⁵. Avec ou sans échantillon, le principe de fonctionnement de l'autocorrélateur est de fournir un signal proportionnel à l'intégrale du produit des intensités des faisceaux provenant des deux bras de l'interféromètre et se recouvrant dans le milieu non-linéaire, qui est ici un cristal de KDP (KH_2PO_4) doubleur de fréquence. Sur la bissectrice de leur trajectoire on peut détecter de la lumière ultraviolette (à la fréquence double donc à $\lambda = 310$ nm) à la condition que les impulsions issues des deux bras de l'interféromètre traversent en même temps (et au même endroit) le cristal doubleur. Cette condition n'est remplie que si les trajets parcourus dans les bras de l'autocorrélateur sont exactement égaux.

Introduire l'échantillon d'indice n et d'épaisseur e dans un des bras revient à allonger le trajet optique parcouru dans ce dernier d'une quantité L :

$$L = 2(n - 1)e$$

où le facteur 2 est dû au fait que le matériau est traversé deux fois (à l'aller et au retour), et où le terme $(n-1)$ représente quant à lui l'accroissement d'indice par rapport à l'air sur la portion de trajet considérée. Pour retrouver le signal doublé en fréquence après avoir augmenté de $(n - 1)$

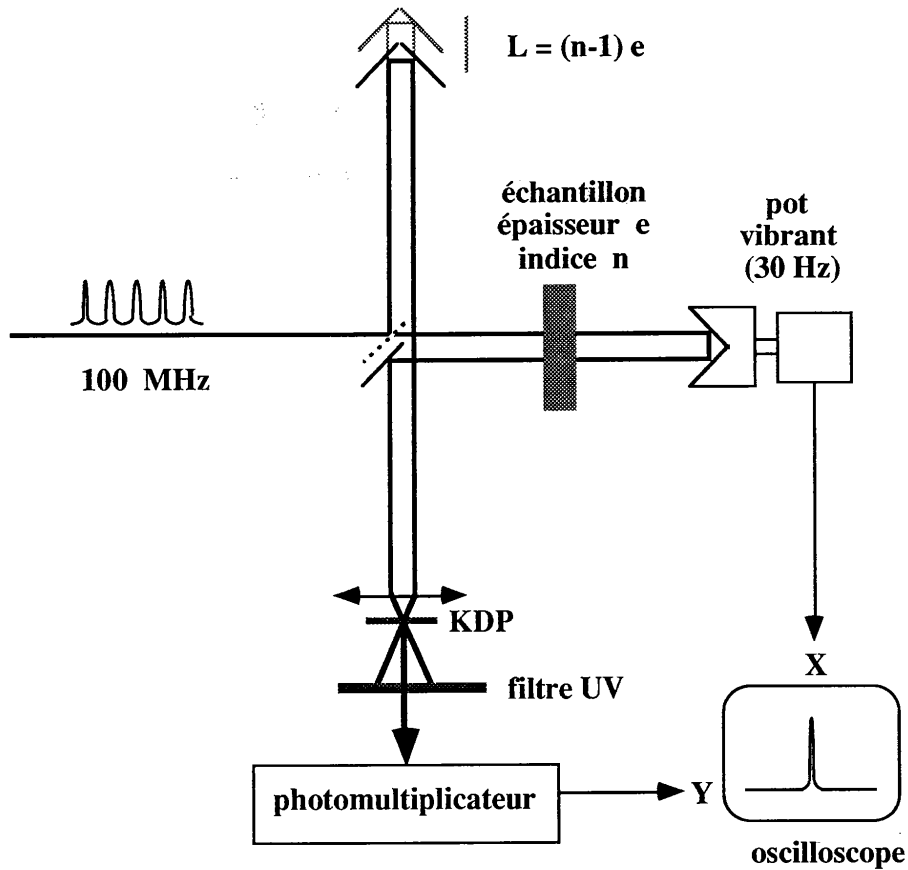


Figure III.18 : Schéma de principe de l'autocorrélateur optique servant à la mesure d'indice optique. Introduire un échantillon dans un des bras de l'interféromètre revient à allonger le trajet optique de ce bras. Pour retrouver le signal d'autocorrélation nous devons allonger l'autre bras d'une quantité géométrique L équivalente.

l'indice d'une portion $2e$ de trajet de l'un des bras de l'autocorrélation, on peut allonger géométriquement l'autre bras d'une quantité L .

Avec les impulsions utilisées, typiquement de 100 fs, l'incertitude de la mesure sur L donnée par l'autocorrélation est de l'ordre de $\Delta L = \pm 20 \mu\text{m}$. La mesure de e est quant à elle réalisée avec un micromètre, et sa précision est de $\pm 20 \mu\text{m}$ également. Néanmoins, les échantillons utilisés n'ont pas leurs faces rigoureusement parallèles, ce qui conduit à une incertitude sur e , qui, mesurée avec le micromètre, va de $\Delta e = 0 \pm 20 \mu\text{m}$ (échantillon assez parallèle) à $\Delta e = 50 \pm 20 \mu\text{m}$ (échantillon assez prismatique).

Nous avons donc la mesure de l'indice n du matériau avec une précision Δn :

$$n = 1 + \frac{L}{2e} \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta e}{e}$$

Avec nos grandeurs, $\frac{\Delta n}{n}$ est de l'ordre de quelques ‰ à quelques %.

Le choix de la méthode de mesure de l'indice peut paraître surprenant par la complexité du montage utilisé, mais il s'avère que c'est la méthode la plus pratique dans notre laboratoire. En effet, cet interféromètre fonctionne en permanence car il nous permet de contrôler la durée des impulsions de notre oscillateur femtoseconde. Il nous suffit donc, comme nous l'avons expliqué précédemment, d'introduire l'échantillon dont on veut connaître l'indice dans un des bras de l'autocorrélateur.

7.2. Résultats

Avec les échantillons synthétisés par hydrolyse lente, les mesures n'ont pu être réalisées que sur quelques échantillons qui n'absorbaient pas trop à 620 nm car nous ne disposons pas d'échantillons suffisamment peu dopés et la longueur d'onde de mesure est imposée par notre montage. Les indices mesurés ont les valeurs suivantes :

- matrice $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, précurseur TEOS : 1,48 +/- 0,04 ,
- matrice $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, précurseur MTEOS : 1,43 +/- 0,04 ,
- matrice $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, précurseur VTEOS : 1,50 +/- 0,04 .

Ces mesures ont surtout été réalisées au cours du temps sur de nombreuses séries d'échantillons synthétisés par hydrolyse rapide et nous présenterons les résultats obtenus pour quatre d'entre elles. La première série est une série de sonogels (S) de silice (S) imprégnés (I) et

**Indice optique des échantillons des séries
ISSiTA, ISSiT40, ISiTer et SiCube**

Echantillon	09/04	12/04	15/04	17/04	18/04	19/04	22/04	24/04	25/04	29/04	27/05	10/07
ISSOTA	A	1,465	A	1,467	A	1,465	A	1,480	A	1,478	S	1,495
	A	1,459	A	1,457	S	1,456	A	1,476	A	1,469	S	1,490
5	A	1,475	A	1,475	S	1,467	A	1,470	A	1,463	S	1,480
	A	1,475	A	1,475	S	1,467	A	1,470	A	1,463	S	1,480
ISSOT40	A	1,476	A	1,476	S	1,470	A	1,481	A	1,474	S	1,489
	A	1,476	A	1,472	S	1,462	A	1,478	A	1,472	S	1,487
5	A	1,474	A	1,474	S	1,457	A	1,479	A	1,476	S	1,491
	A	1,476	A	1,470	S	1,446	A	1,479	A	1,476	S	1,491
6	A	1,476	A	1,473	S	1,458	A	1,437	A	1,419	S	1,315
	A	1,468	A	1,468	A	1,451	H	1,439	S	1,419	S	1,399
IS2.Ter	A	1,462	A	1,462	A	1,451	H	1,437	S	1,419	S	1,315
	A	1,462	A	1,462	A	1,451	H	1,437	S	1,419	S	1,399
3	A	1,462	A	1,462	A	1,451	H	1,437	S	1,419	S	1,315
	A	1,459	A	1,462	A	1,457	H	1,422	H	1,419	S	1,399
4	A	1,462	A	1,462	A	1,451	H	1,437	S	1,419	S	1,315
	A	1,462	A	1,462	A	1,451	H	1,437	S	1,419	S	1,399
5	A	1,462	A	1,454	A	1,451	H	1,425	H	1,417	S	1,384
	A	1,462	A	1,454	A	1,451	H	1,425	H	1,417	S	1,384
6	A	1,463	A	1,469	A	1,458	H	1,434	H	1,410	S	1,313
	A	1,463	A	1,469	A	1,458	H	1,434	H	1,410	S	1,313
7	A	1,453	A	1,451	A	1,445	H	1,413	H	1,410	S	1,199
	A	1,453	A	1,451	A	1,445	H	1,413	H	1,410	S	1,199
8	A	1,451	A	1,451	A	1,445	H	1,436	S	1,419	S	1,313
	A	1,451	A	1,451	A	1,445	H	1,436	S	1,419	S	1,313
9	A	1,450	A	1,458	A	1,458	H	1,431	H	1,419	S	1,203
	A	1,450	A	1,458	A	1,458	H	1,431	H	1,419	S	1,203
S2 Cube	A	1,456	A	1,459	A	1,447	S	1,445	A	1,460	H	1,377
	A	1,456	A	1,459	A	1,447	S	1,445	A	1,460	H	1,377
3	A	1,461	A	1,455	A	1,447	S	1,476	S	1,491	S	1,375
	A	1,461	A	1,455	A	1,447	S	1,476	S	1,491	S	1,375
4	A	1,459	A	1,453	A	1,439	S	1,442	A	1,452	H	1,375
	A	1,459	A	1,453	A	1,439	S	1,442	A	1,452	H	1,375
5	A	1,467	A	1,467	S	1,454	S	1,475	S	1,486	S	1,336
	A	1,467	A	1,467	S	1,454	S	1,475	S	1,486	S	1,336
6	A	1,443	A	1,467	A	1,448	S	1,448	A	1,452	H	1,283
	A	1,443	A	1,467	A	1,448	S	1,448	A	1,452	H	1,283
7	A	1,453	A	1,453	S	1,437	S	1,401	S	1,403	H	1,396
	A	1,453	A	1,453	S	1,437	S	1,401	S	1,403	H	1,396
8	A	1,459	A	1,462	S	1,444	S	1,456	A	1,409	H	1,396
	A	1,459	A	1,462	S	1,444	S	1,456	A	1,409	H	1,396
9	A	1,465	A	1,457	A	1,443	S	1,449	A	1,427	S	1,390
	A	1,465	A	1,457	A	1,443	S	1,449	A	1,427	S	1,390

Tableau III.1 : Valeurs mesurées de l'indice des échantillons à différentes dates. Entre deux mesures, les échantillons ont été laissés à l'air ambiant (A), au sec dans une boîte avec des dessiccateurs silica-gel (S) ou encore en atmosphère humide dans une boîte avec de l'eau (H). L'épaisseur géométrique prise en compte pour les calculs d'indice à partir de l'épaisseur optique sont : du 9/04 au 19/04, l'épaisseur mesurée le 09/04 ; du 22/04 au 29/04, celle mesurée le 29/04, les 27/05 et 10/07, les mesures d'épaisseur géométrique (e) et optique (ne) ont été effectuées le même jour. Les indices connus avec la plus petite incertitude sont donc ceux des quatre dates 09/04, 29/04, 27/05 et 10/07.

**Masse en g des échantillons des séries
ISSiTA, ISSiT40, ISiTer et SiCube**

Echantillon	17/04	18/04	19/04	22/04	24/04	25/04	29/04	27/05	10/07
ISSOTA	A 1,90	S 1,87	S 1,85	A 1,82	A 1,82	A 1,84	A 1,82	S 1,78	A 1,82
	A 2,00	S 1,97	S 1,95	A 1,92	A 1,92	A 1,95	A 1,92	S 1,88	A 1,94
	6	A 2,02	S 1,99	A 1,94	A 1,94	A 1,96	A 1,94	S 1,89	A 1,94
ISSOT40	A 2,18	S 2,15	S 2,13	A 2,09	A 2,09	A 2,11	A 2,03	S 2,03	A 2,08
	5	A 2,09	S 2,07	A 2,02	A 2,01	A 2,04	A 2,02	S 1,99	A 2,03
	6	A 2,08	S 2,05	A 1,99	A 1,99	A 2,01	A 1,99	S 1,94	A 1,99
IS2Ter	A 0,60	A 0,60	H 0,62	H 0,61	H 0,60	S 0,50	S 0,38	S 0,39	H 0,55
	3	A 0,63	A 0,63	H 0,64	H 0,63	H 0,55	H 0,62	H 0,61	S 0,35
	4	A 0,63	A 0,63	H 0,65	H 0,64	H 0,63	S 0,53	S 0,42	H 0,58
	5	A 0,61	A 0,61	H 0,63	H 0,62	H 0,61	H 0,55	H 0,60	S 0,35
	6	A 0,56	A 0,56	H 0,57	H 0,56	H 0,55	S 0,48	S 0,38	H 0,40
	7	A 0,59	A 0,59	H 0,61	H 0,60	H 0,59	H 0,53	H 0,59	H 0,58
	8	A 0,62	A 0,62	H 0,63	H 0,62	H 0,61	S 0,53	S 0,42	H 0,52
	9	A 0,61	A 0,61	H 0,62	H 0,61	H 0,60	H 0,54	H 0,60	S 0,34
	10	A 0,62	A 0,61	H 0,63	H 0,62	H 0,60	S 0,52	S 0,42	H 0,52
	11	A 0,63	A 0,61	H 0,63	H 0,62	H 0,61	H 0,56	H 0,61	H 0,42
	S2Cube	A 0,77	S 0,74	S 0,72	S 0,71	S 0,71	A 0,80	H 0,77	H 0,76
3		A 0,66	S 0,64	S 0,62	S 0,61	S 0,69	S 0,60	S 0,57	H 0,60
4		A 0,53	S 0,51	S 0,50	S 0,49	S 0,49	A 0,55	H 0,53	S 0,26
5		A 0,88	S 0,85	S 0,83	S 0,82	S 0,81	S 0,91	S 0,77	H 0,82
6		A 0,30	S 0,29	S 0,28	S 0,28	S 0,28	A 0,31	H 0,30	S 0,15
7		A 0,57	S 0,55	S 0,53	S 0,52	S 0,52	S 0,59	S 0,51	S 0,52
8		A 0,58	S 0,56	S 0,54	S 0,53	S 0,53	A 0,60	H 0,58	S 0,28
9		A 0,52	S 0,51	S 0,49	S 0,48	S 0,48	S 0,54	S 0,47	H 0,47
10		A 0,57	S 0,55	S 0,53	S 0,52	S 0,52	H 0,59	H 0,56	H 0,27
11		A 0,53	S 0,52	S 0,51	S 0,50	S 0,50	S 0,55	S 0,49	H 0,50

Tableau III.2 : Valeurs mesurées de la masse des échantillons à différentes dates. Entre deux mesures, les échantillons ont été laissés à l'air ambiant (A), au sec dans une boîte avec des dessiccateurs silica-gel (S) ou encore en atmosphère humide dans une boîte avec de l'eau (H).

Echantillon	Epaisseur en mm		Incertitude sur l'épaisseur	longueur optique en mm		indice		incertitude indice
	sec	ambiant		sec	ambiant	sec	ambiant	
ISSOTA 5 6	5,25	5,34	0,02	2,60	2,58	1,495	1,446	0,005
	5,55	4,68		2,72	2,51	1,490	1,442	
	5,50	5,61		2,64	2,48	1,480	1,442	
ISSOT40 5 6	5,73	5,83	0,05	2,80	2,56	1,489	1,439	0,007
	5,77	5,87		2,81	2,56	1,487	1,436	
	5,66	5,77		2,78	2,58	1,491	1,447	
IS2 Ter 3 4 5 6 7 8 9 10 11	3,95	4,48	0,02	dif		1,315	1,315	0,006
	4,63	3,66				1,160	1,399	
	3,50	4,68		0,74	1,46	1,310	0,006	
S2 Cube 3 4 5 6 7 8 9 10 11	3,61	3,67	0,02	dif	1,45	1,199	1,384	0,008
	3,53	4,57		0,72	1,41	1,313	0,006	
	3,52	3,59		dif	1,43	1,199	0,008	
S2 Cube 3 4 5 6 7 8 9 10 11	3,62	4,69	0,02	dif	1,46	1,203	1,313	0,006
	3,54	3,58		dif	1,47	1,408	0,008	
	3,60	3,63		0,72	1,46			
S2 Cube 3 4 5 6 7 8 9 10 11	4,38	4,11	0,02	dif	1,55	1,377	1,377	0,007
	3,25	4,40			dif			
	2,45	2,91		0,02	1,09	1,375	0,009	
S2 Cube 3 4 5 6 7 8 9 10 11	4,32	5,01	0,02	dif	1,03	1,336	1,336	0,009
	2,69	3,07		dif	1,14	1,283	0,006	
	2,91	4,03		dif	1,25	1,396	0,009	
S2 Cube 3 4 5 6 7 8 9 10 11	2,78	3,16	0,02	dif	1,04	1,390	1,390	0,010
	2,57	2,67		dif				
	2,51	3,00		0,02				
S2 Cube 11	2,71	2,82	0,02	dif				

Tableau III.3 : Mesures relatives à l'indice des échantillons des séries ISSITA, ISSIT40, ISiTer et SiCube. Certaines mesures ont été effectuées le 27/05/91, d'autres le 10/07/91.

Echantillon	Masse en g		largeur en mm		longueur en mm		volume en cm ³		densité ambiant
	sec	ambiant	sec	ambiant	sec	humide	sec	humide	
ISSOTA 5 6	0,178	0,182	10,20	10,25	22,53	22,51	1,227	1,311	1,483
	0,188	0,194	10,25	10,25	22,74	22,74	1,307	1,307	1,480
	0,189	0,194	10,25	10,25	22,74	22,74	1,307	1,307	1,484
ISSOT40 5 6	0,203	0,208	10,45	10,30	23,09	22,72	1,407	1,374	1,478
	0,199	0,203	10,30	10,30	22,72	22,72	1,374	1,374	1,477
	0,194	0,199	10,25	10,25	22,84	22,84	1,391	1,391	1,473
IS2 Ter 3 4 5 6 7 8 9 10 11	0,39	0,55	10,1	10,1	10,1	10,1	0,472	0,453	1,214
	0,35	0,61	10,1	10,1	10,1	10,1	0,472	0,477	0,742 <
	0,43	0,58	10,1	10,1	10,1	10,1	0,368	0,466	1,216
	0,35	0,60	10,1	10,1	10,1	10,1	0,359	0,478	0,951
	0,39	0,40	10,1	10,1	10,1	10,1	0,359	0,478	0,858 <
	0,35	0,58	10,1	10,1	10,1	10,1	0,361	0,478	0,975
	0,42	0,52	10,1	10,1	10,1	10,1	0,361	0,478	1,087 <
	0,34	0,59	10,1	10,1	10,1	10,1	0,367	0,478	0,942
	0,42	0,59	10,1	10,1	10,1	10,1	0,367	0,478	0,980
	0,36	0,60	10,1	10,1	10,1	10,1	0,367	0,478	0,980
	0,36	0,76	9,9	9,9	9,9	9,9	0,429	0,4735	0,839
S2 Cube 3 4 5 6 7 8 9 10 11	0,57	0,60	10,9	10,9	10,9	10,9	0,240	0,541	1,264 <
	0,26	0,52	9,9	9,9	9,9	9,9	0,240	0,541	1,083
	0,77	0,82	10,9	10,9	10,9	10,9	0,264	0,435	1,517
	0,15	0,30	9,9	9,9	9,9	9,9	0,264	0,435	0,569 <
	0,49	0,52	10,9	10,9	10,9	10,9	0,272	0,288	1,196 <
	0,28	0,57	9,9	9,9	9,9	9,9	0,272	0,288	1,028
	0,45	0,47	10,9	10,9	10,9	10,9	0,246	0,304	1,631
	0,45	0,56	10,9	10,9	10,9	10,9	0,246	0,304	1,098
	0,27	0,56	9,9	9,9	9,9	9,9	0,246	0,304	1,631
	0,48	0,50	10,9	10,9	10,9	10,9	0,246	0,304	1,643
	0,48	0,50	10,9	10,9	10,9	10,9	0,246	0,304	1,643

Tableau III.4 : Mesures relatives à la densité des échantillons des séries ISSITA, ISSIT40, ISiTer et SiCube. Certaines mesures ont été effectuées le 27/05/91, d'autres le 10/07/91.

synthétisés à température ambiante (TA). Les échantillons sont, soit non dopés ($i = 0$), soit dopés avec de la sulforhodamine 640 à des concentrations de $4,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l ($i = 5$) ou $8,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l ($i = 6$). Cette série comprend les éléments référencés ISSiTA avec $i = 0, 5$ ou 6 . La deuxième série diffère de la première par la température de la synthèse : $T = 40^\circ\text{C}$ (T40), cette série contient également trois échantillons référencés ISSiT40 avec $i = 0, 5$ ou 6 . La troisième et la quatrième séries sont issues de la même synthèse classique de gels de silice dopés avec de la sulforhodamine 640. Les concentrations varient de $1,07 \cdot 10^{-6}$ mol/l ($i = 2$) à $3,44 \cdot 10^{-6}$ mol/l ($i = 9$). Ces échantillons ont été coupés en deux, une moitié de chaque échantillon a été imprégnée, donnant la série ISiTA pour i variant de 2 à 9. Les autres moitiés d'échantillons ont été laissées vieillir, c'est la série SiTA avec i variant de 2 à 9.

Il convient néanmoins de signaler que nous avons noté des variations sur l'indice d'un même échantillon mesuré à des dates différentes. Ces variations étant supérieures à l'incertitude sur la mesure, elles traduisent donc un phénomène physique. Nous interprétons ces variations d'indice comme des variations du volume d'eau contenu dans les pores, ce volume étant lié au taux d'humidité atmosphérique.

Cette variation doit donc se traduire par une variation de masse de l'échantillon. C'est ce qui se produit, et nous avons donc simultanément mesuré l'indice n_{sg} , la masse m , et les dimensions (épaisseur e , largeur la , longueur lo) des échantillons. En effet, nous nous sommes rendu compte que la matrice tend à se contracter ou à se dilater en fonction de sa teneur en eau.

Finalement, nous avons alterné un dessèchement total (dans une boîte avec du silica gel) et une humidification maximale (dans une boîte avec de l'eau) pour avoir les bornes de variation des paramètres considérés.

Notons que pour certains échantillons ébréchés ou cassés, nous n'avons pas de mesure précise de leur volume. La grande incertitude ΔV sur le volume des échantillons entraîne une grande incertitude Δd sur leur densité. Les échantillons étant initialement parallélépipédiques, le produit de leurs dimensions nous donne une valeur du volume supérieure à la valeur réelle, et cela nous conduit à sous-estimer leur densité.

Les résultats sont résumés sous forme de tableaux. Le tableau III.1 est relatif à l'évolution de l'indice optique des échantillons au cours du temps. Les mesures ont été effectuées sur une période de trois mois. Le tableau III.2 rapporte l'évolution de la masse de ces mêmes échantillons, les jours de la mesure de leur indice. Deux dates ont été choisies pour présenter les variations, d'une part des épaisseurs optique et géométrique permettant le calcul de l'indice optique n (Tableau III.3), et d'autre part de masse et de volume conduisant à la détermination de

la densité d (Tableau III.4). Il faut noter le peu de dispersion des résultats pour une série d'échantillons pris dans les mêmes conditions.

L'analyse de ces résultats nous a tout spécialement surpris en ce qui concerne l'indice : celui-ci est anormalement élevé, typiquement 1,46 au début, jusqu'à 1,48 pour certains échantillons "humidifiés". Or, la matrice supposée en silice devrait avoir un indice de 1,46, et les valeurs de la porosité indiquent qu'il doit y avoir beaucoup (~ 50 %) d'eau (indice 1,33) ou d'air (indice 1). Toutes ces hypothèses sont incompatibles avec les mesures obtenues. La forte présence d'eau ou d'air est certaine (la densité des échantillons est d'environ 1,5 et celle de la silice est 2,2) et leur indice est parfaitement connu. D'éventuels solvants résiduels ne feraient qu'abaisser l'indice moyen de ce mélange air + eau. L'indice du matériau vitreux constituant la matrice solide ne peut être alors que nettement supérieur à 1,46 : au moins 1,6 - 1,7 pour compenser la fraction volumique d'eau d'indice 1,33 et celle d'air d'indice 1. Nous avons donc cherché à modéliser ce milieu (verre + eau + air) pour mieux déterminer les caractéristiques (densité volumique et indice optique) de la matrice vitreuse.

7.3 Interprétation

Les trois valeurs d'indice mesurées avec les échantillons de matrice zircone/silice sont du bon ordre de grandeur. Elles sont cohérentes entre elles. La matrice mixte obtenue à partir du MTEOS est caractérisée par un indice ($n = 1,43$) légèrement inférieur à celui obtenu ($n = 1,48$) avec le TEOS, les groupements $-CH_3$ étant peu polarisables (moins que les liaisons siloxanes, $Si-O-Si$, ou que les liaisons hydrolysées $Si-O-H$). Dans le cas du précurseur VTEOS, les doubles liaisons des groupements vynils $-CH=CH_2$ étant polarisables, l'indice mesuré ($n = 1,50$) est légèrement supérieur à celui obtenu avec le TEOS.

Par contre, l'exploitation des résultats sur les matrices de silice (obtenues par hydrolyse rapide) peut être, quant à elle, poussée pour remonter : premièrement, à l'indice du matériau constituant la matrice, et deuxièmement aux proportions volumiques, en matériau vitreux solide ρ_v , en eau ρ_e et en air ρ_a . Nous sommes en présence d'un système de trois équations à trois inconnues (ρ_v, ρ_e, ρ_a) et un paramètre, l'indice n_v de la matrice vitreuse.

Les deux premières équations sont :

l'équation aux proportions volumiques :

$$\rho_v + \rho_e + \rho_a = 100 \% ,$$

l'équation relative aux densités :

$$\rho_v d_v + \rho_e d_e + \rho_a d_a = d_{sg} ,$$

où d_v , d_e , d_a et d_{sg} représentent les densités respectivement du matériau vitreux, de l'eau, de l'air et de l'échantillon xérogel. Les trois premières grandeurs sont connues: $d_v = 2,2$ (si l'on suppose que le verre est en silice SiO_2), $d_e = 1$ et $d_a = 0$, et la quatrième peut être calculée :

$d_{sg} = \frac{m_{sg}}{V_{sg}}$, où le volume V_{sg} de l'échantillon est obtenu en effectuant le produit des dimensions

de ce dernier. Cette équation est illustrée par la figure III.1 qui représente les variations de la porosité ($\rho_e + \rho_a$) en fonction de la densité d_{sg} . Le paramètre qui distingue les différentes courbes obtenues est la fraction relative d'eau et d'air dans les pores (de 100 % d'eau à 100 % d'air).

La troisième équation, relative aux indices, nous est fournie en modélisant l'échantillon de telle sorte que nous puissions appliquer la théorie de Maxwell-Garnett [Maxwell-Garnett 04, Maxwell-Garnett 06, Shopper 51, Heavens 54]⁶⁶⁻⁶⁹. Cette théorie traite d'un milieu constitué de deux matériaux, notés 1 et 2. Des particules sphériques du matériau 1 dont la taille est largement inférieure à la longueur d'onde baignent dans un matériau 2. La fraction volumique du matériau 1 par rapport au volume total, les constantes diélectriques des matériaux 1 et 2 sont respectivement notées ρ_1 , ϵ_1 et ϵ_2 (Fig. III.19). La constante diélectrique ϵ du milieu ainsi représenté est alors liée aux différents paramètres par la relation :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} = \rho_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} , \quad (\text{Eq. III.1})$$

ce qui équivaut à écrire :

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 (2\rho_1 + 1) + 2\epsilon_2^2 (1 - \rho_1)}{\epsilon_1 (1 - \rho_1) + \epsilon_2 (2 + \rho_1)} . \quad (\text{Eq. III.2})$$

La connaissance de ε et ε_2 permet d'obtenir l'indice des sphères $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$ comme une fonction de ρ_1 (ρ_1 doit rester dans l'intervalle [0 ; 1]):

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_2 \varepsilon (2 + \rho_1) + \varepsilon_2^2 (2\rho_1 - 2)}{\varepsilon_2 (1 + 2\rho_1) - \varepsilon (1 - \rho_1)} \quad (\text{Eq. III.3})$$

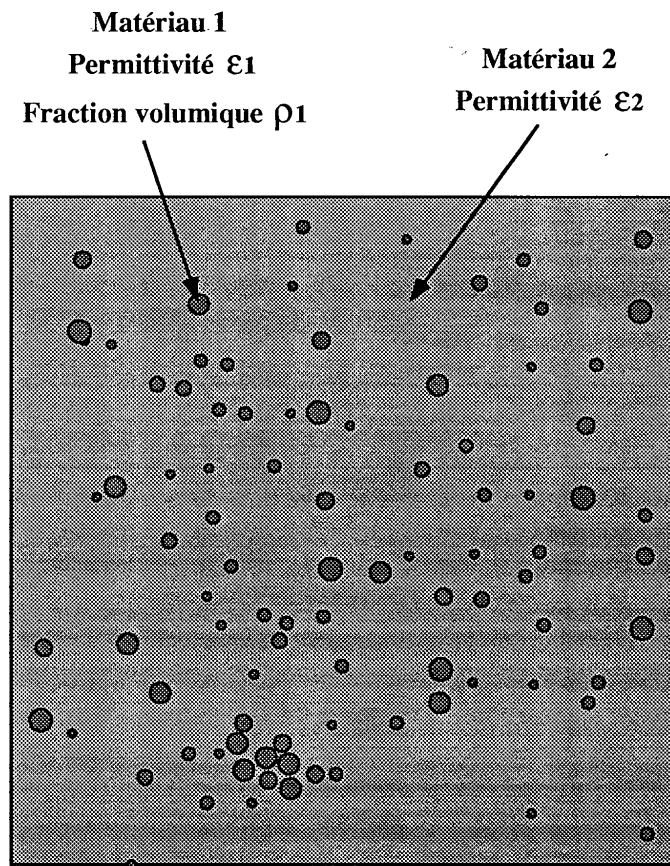


Figure III.19 : La théorie de Maxwell-Garnett permet de calculer la permittivité diélectrique d'un milieu composé de deux matériaux dans le cas de particules sphéroïdes d'un matériau 1, dont les dimensions sont très inférieures à la longueur d'onde optique, et immergées dans un matériau 2. Il suffit de connaître les constantes diélectriques ε_1 et ε_2 associées au matériau 1 et 2, ainsi que la fraction volumique du matériau 1.

La détermination de l'indice $n_2 = \sqrt{\epsilon_2}$ du milieu baignant les sphères en connaissant ϵ et ϵ_1 demande quant à elle la résolution d'une équation du second degré :

$$\epsilon_2^2 [2\rho_1 - 2] + \epsilon_2 [(2 + \rho_1) - \epsilon_1(1 + 2\rho_1)] + [\epsilon - \epsilon_1(1 - \rho_1)] = 0 \quad ,$$

que nous écrivons :

$$a \epsilon_2^2 + b \epsilon_2 + c = 0 \quad ,$$

où

$$\begin{cases} a = 2\rho_1 - 2 \\ b = \epsilon(2 + \rho_1) - \epsilon_1(1 + 2\rho_1) \\ c = \epsilon - \epsilon_1(1 - \rho_1) \end{cases}$$

La racine physique de l'équation (positive, $a < 0$) est donnée par :

$$\epsilon_2 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad . \quad (\text{Eq.III.4})$$

Nous pouvons tenter de modéliser ainsi notre matrice solide obtenue par procédé sol-gel : des billes de verre (constante diélectrique ϵ_v , fraction volumique ρ_v) baignant dans de l'eau (constante diélectrique $\epsilon_e = (1,33)^2$), ceci pour l'échantillon totalement imbibé. Si l'échantillon est totalement sec (ce qui n'est pas le cas dans nos mesures d'indice), il suffit de remplacer l'eau par l'air (constante diélectrique $\epsilon_a = (1,00)^2$). Cela fournit les bornes extrêmes entre lesquelles les valeurs de nos paramètres peuvent évoluer (nous nous servons alors de l'équation III.3).

Le choix de prendre des billes de verre comme élément de base de notre matériau se justifie car le procédé de synthèse a conduit à l'agrégation de particules sphériques d'oxyde. Les photos des figures II.14 a,b,c,d illustrent ce propos.

Un modèle plus réaliste peut consister à supposer que trois phases (verre, eau et air) sont présentes ensemble dans l'échantillon, ceci pour tenir compte du fait que nos échantillons ne sont pas gorgés d'eau au moment des mesures mais qu'une certaine fraction du volume poreux est rempli d'air. Schématiquement, nous avons donc du verre, de l'eau et un peu d'air. Nous supposons alors que nous pouvons modéliser notre milieu par des billes d'air dans un milieu qui est lui-même constitué de billes de verre dans de l'eau. Il faut alors appliquer deux fois la

théorie de Maxwell-Garnett. La première fois, avec l'équation III.4, pour extraire l'indice du milieu intermédiaire ϵ_{sge} (bille de verre dans l'eau), la seconde, avec l'équation III.3, pour avoir l'indice du verre. Les permittivités diélectriques, ϵ_e et ϵ_a , sont connues, les variables seront donc ρ_v et ρ_a .

La figure III.20 présente les courbes relatives aux trois cas proposés : (a) bille de verre dans l'eau ; (b) bille de verre dans l'air ; et (c) bille d'air dans bille de verre dans l'eau. Celle relative au mélange à trois matériaux est tracée pour $\rho_a = 10\%$. Cette dernière n'a bien sûr de sens que pour $\rho_v < 90\%$ (abscisse pour laquelle les deux courbes représentant les modèles avec de l'air se coupent).

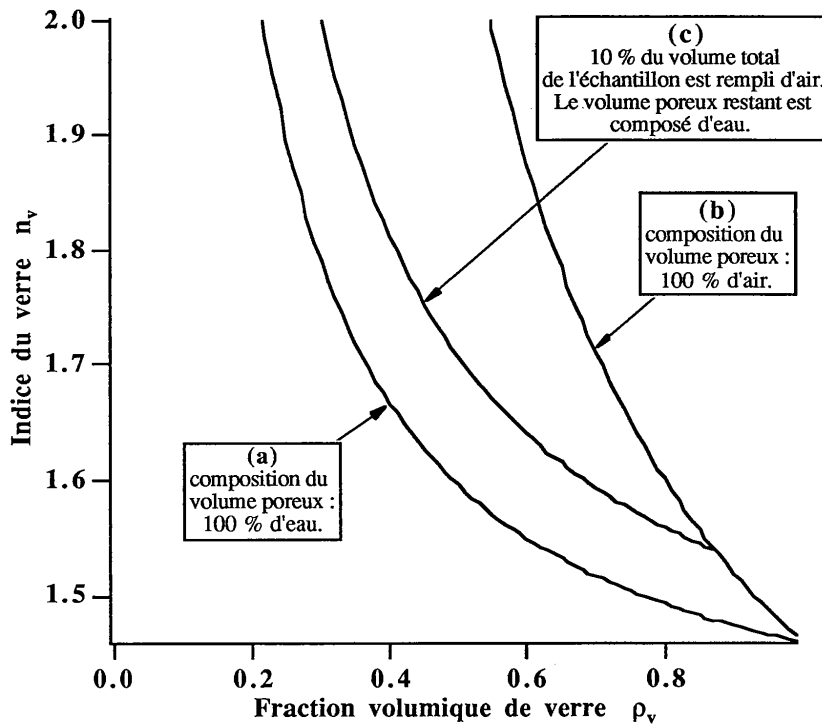


Figure III.20 : Les courbes sont relatives aux trois situations décrites dans le texte : "billes de verre dans l'eau" (a), "billes de verre dans l'air" (b) et "billes d'air dans [billes de verre dans l'eau]" (c). Elles relient l'indice du matériau vitreux à sa fraction volumique dans le gel.

Nous avons vu dans le chapitre III que la porosité de ce type d'échantillons est de l'ordre de 50 %, il s'ensuit que la zone qui nous intéresse sur les courbes de la figure III.20 est la zone centrale autour de $\rho_v = 0,5$. Nos mesures d'indices sont effectuées sur des échantillons probablement gorgés d'eau et l'indice du verre est vraisemblablement autour de la courbe (c) : verre + eau (90 % - ρ_v) + air (10 %) car la réalité est sans doute plutôt vers la courbe (a) que la courbe (b), qui sont, rappelons le, des courbes limites. Rappelons que secs, ces échantillons sont opaques et que s'ils ne sont pas suffisamment humides, ils sont diffusants. Nos mesures sont effectuées lorsque ces gels sont transparents.

La résolution des équations relatives aux indices optiques (moyenne quadratique ou modèle de Maxwell Garnett) nous indique que cet indice du verre massif synthétisé par le procédé sol-gel est de l'ordre de 1,7. Cet indice indique très clairement que la matrice n'est pas constituée de silice SiO_2 , mais pourrait être du type SiO_x , $x \in [1,1 ; 1,9]$, ou encore plus vraisemblablement $SiO_x(OH)_y(OCH_3)_z$ qui correspond à la formulation d'un précurseur (TEOS) partiellement hydrolysé et condensé ; dans cette formule, la valence du silicium impose $2x+y+z=4$. Nous ne pouvons donc plus écrire que la densité du matériau solide constituant la matrice est celle de la silice, soit $d_v = 2,2$.

Le système des trois équations précédentes peut alors s'écrire :

$$\begin{cases} \rho_v + \rho_e + \rho_a = 1 \\ d_v \rho_v + \rho_e = d_{sg} \\ n_{sg}^2 = \frac{\varepsilon_a \varepsilon_{sge} (2\rho_a + 1) + 2\varepsilon_{sge}^2 (1 - \rho_a)}{\varepsilon_a (1 - \rho_a) + \varepsilon_{sge}^2 (2 + \rho_a)}, \end{cases}$$

où :

$$\varepsilon_{sge} = \frac{\varepsilon_v \varepsilon_e (2\rho_v + 1) + 2\varepsilon_e^2 (1 - \rho_v)}{\varepsilon_v (1 - \rho_v) + \varepsilon_e (2 + \rho_v)},$$

d_{sg} et n_{sg} sont mesurés pour chaque échantillon, n_v et d_v sont des variables que l'on cherche à estimer. Physiquement, les solutions obtenues n'ont un sens que pour $\rho_v, \rho_e, \rho_a \in [0,1]$ avec une somme $\rho_e + \rho_a$, laquelle, représentant la porosité du matériau, ne doit pas être trop grande [Fig. III.21]. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel MATHEMATICA sur un ordinateur MACINTOSH et les résultats sont les suivants :

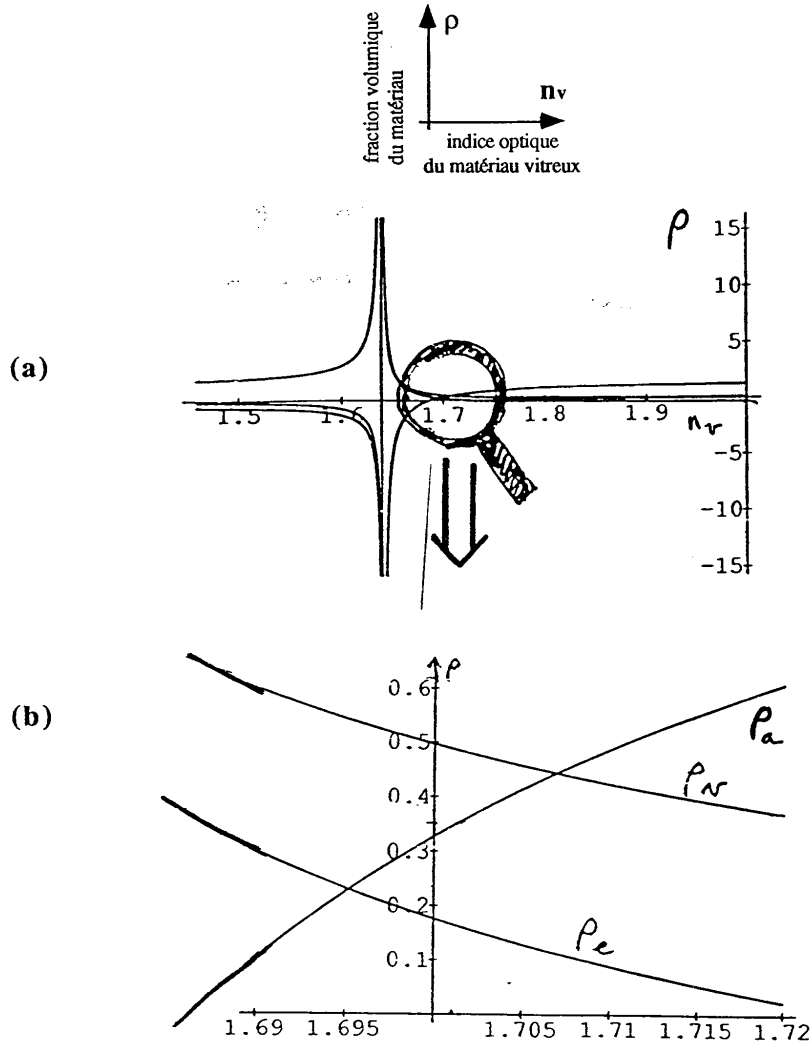


Figure III.21 : Le système de trois équations (relatives aux proportions volumiques, aux densités volumiques et aux indices optiques en fonction des fractions volumiques) comporte deux paramètres : la densité volumique ρ_v et l'indice optique n_v du matériau vitreux composant la phase solide du gel. Si nous supposons que la densité volumique ρ_v a une valeur donnée, nous pouvons résoudre le système et tracer les courbes relatives aux fractions volumique ρ_v , ρ_e et ρ_a en fonction de l'indice optique n_v (a). Pour conserver un sens physique, il faut que les trois grandeurs ρ_v , ρ_e et ρ_a soient simultanément positives et inférieures à 1 (b) ce qui restreint fortement le domaine de valeurs que peut prendre n_v . Dans l'exemple présenté, $d_v=2,2$ implique que n_v soit compris entre 1,685 et 1,725.

- prendre des valeurs plausibles pour la densité d_v du matériau vitreux constituant la matrice conduit à trouver pour ce matériau un indice optique d'environ 1,6-1,7.

- la porosité peut quant à elle varier de $P = 40 \%$, cas où les pores seraient constitués d'eau, à $P = 65 \%$, cas où ils seraient entièrement constitués d'air.

A ce titre, on peut remarquer que les masses des échantillons pouvant ou augmenter, ou diminuer, la porosité réelle est certainement de l'ordre de 30 à 40 % pour des échantillons sonogels imprégnés, n'allant vers 50 % que pour des échantillons classiques non imprégnés.

La valeur élevée de l'indice trouvée pour le matériau vitreux pur $n = 1,6$ à $1,7$ est en total désaccord avec l'idée que celui-ci soit constitué de silice pure dont l'indice devrait être de 1,46. Ceci ne peut être dû à l'existence d'impuretés inorganiques initiales dans les produits chimiques ayant servi à la synthèse des échantillons, pas plus qu'à d'éventuels solvants organiques résiduels qui auraient été négligés dans les calculs (on a supposé que toute la phase liquide est constituée d'eau). En effet, le taux de chacune des impuretés (une vingtaine de corps différents) est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4} \%$ massique. Après rétreint d'un facteur 10, il peut donc être de $10 \times 20 \times 5 \cdot 10^{-4} \%$ soit $0,1 \%$ globalement ce qui est largement insuffisant pour expliquer les résultats obtenus. Nous sommes donc amenés à penser que le matériau solide constituant la matrice n'est pas de la silice.

Pour obtenir un intervalle dans lequel se trouve la valeur de l'indice du matériau solide vitreux, nous avons supposé que celui-ci avait une densité donnée ($d_{sg}=2,2$). Nous pouvons faire varier la valeur de ce paramètre d_{sg} dans nos équations. A chaque valeur de la densité correspondra un intervalle pour la valeur de l'indice optique qui doit lui être associé. Nous pouvons reporter ces résultats de calcul sur un graphe à deux dimensions, densité et indice optique. Nous obtenons alors un domaine potentiel dans lequel doivent se trouver les caractéristiques de notre phase solide vitreuse (Fig. III.22). Notons que la plus petite densité possible de la phase solide est celle de l'échantillon et correspond à une porosité nulle, l'indice est alors également celui de l'échantillon.

L'interprétation que nous faisons consiste à dire que la réaction de polycondensation n'a pas été totale, le résultat étant que la matrice est plus proche d'un oxyde de silicium SiO_x , $x < 2$, que de la silice SiO_2 . L'indice du monoxyde de silicium SiO est de 1,97 à 631 nm. Dans SiO_x , lorsque x varie de 1 à 2, l'indice diminue de 1,97 à 1,46. Nous manquons pour l'instant de la courbe d'étalonnage $n(x)$ qui permettrait de remonter à x mais les quelques points expérimentaux relevés dans la littérature dont nous disposons pour l'instant nous conduisent à

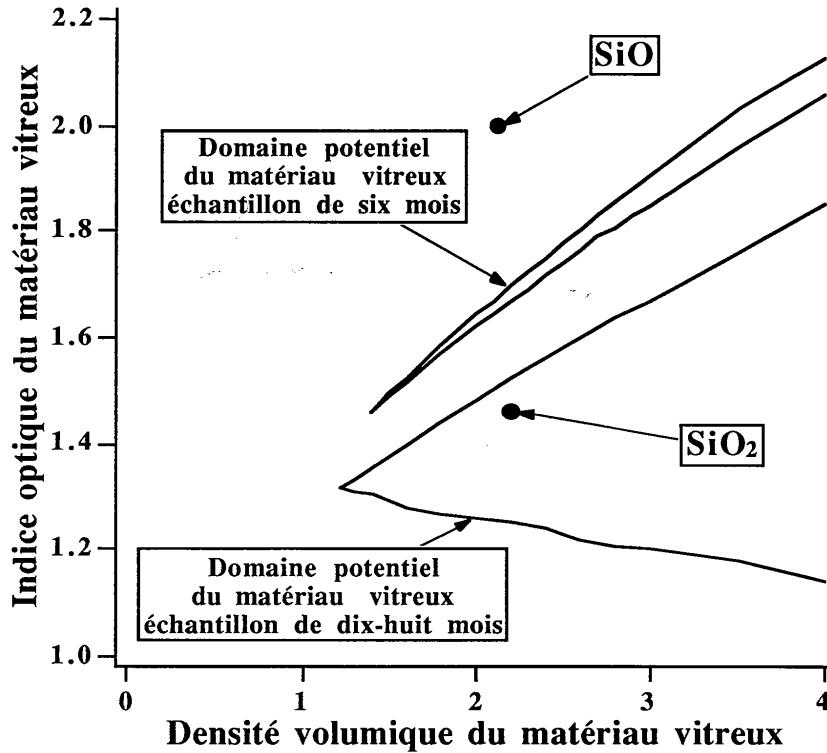


Figure III.22 : La résolution du système d'équations issu de notre modélisation impose un domaine potentiel d'existence pour le matériau vitreux constituant la matrice. Les domaines représentés ici sont relatifs à des gels classiques de silice synthétisés par hydrolyse rapide. Ces gels sont caractérisés par un indice optique et une densité volumique respectivement de 1,46 et 1,39 pour un gel âgé de six mois et 1,32 et 1,22 pour un gel âgé de dix-huit mois. Notons que le domaine des gels les plus jeunes exclut le point correspondant à la silice, alors que le point appartient au domaine associé aux gels les plus anciens. La synthèse de la silice vitreuse semble donc très lente.

estimer x aux alentours de 1,3-1,5 [Ritter 62, Bradford 65, Pan 85, Levy 85]⁷⁰⁻⁷³. Si par contre, nous considérons un corps du type $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OCH}_3)_z$, nous n'avons aucune courbe ou point d'étalonnage, et nous savons seulement que la valence du silicium est 4 et donc que $2x + y + z = 4$. Une hypothèse d'hydrolyse totale des précurseurs conduit à penser que $z \approx 0$, et une hypothèse de condensation incomplète conduit à supposer $y \neq 0$.

Ce résultat est très intéressant et va à l'encontre de l'idée généralement répandue que les matrices xérogels obtenues par notre type de procédé de synthèse sont composées de silice Si_2O_2 . La silice n'est donc réellement obtenue qu'après un traitement à haute température dans le contexte général des techniques verrières sol-gel.

Ajoutons tout de même qu'au cours des mois, l'indice des échantillons baisse et l'indice de la phase vitreuse baisse également et tend peut-être vers 1,46. Dans ce cas, la réaction de polycondensation est beaucoup plus lente que prévu, et le produit final semble se rapprocher de la silice.

C'est ce que semblent confirmer les dernières mesures effectuées sur des échantillons âgés de 18 mois pour lesquels l'indice optique est de 1,32 et la densité de 1,22. Le domaine potentiel "indice optique-densité volumique" comprend alors le point correspondant à la silice vitreuse SiO_2 [Fig. III.22].

Nous ajouterons que de récentes interprétations des courbes A.T.G. obtenues avec des gels de silice âgés de quelques mois (voir chapitre II) semblent indiquer que la structure des échantillons est du type $\text{SiO}_{1,75}(\text{OH})_{0,5} / (\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ [Larrue 92]²⁵. Cela confirmerait et permettrait d'affiner les conclusions auxquelles nous sommes parvenus.

8. DIFFUSION ET DIFFRACTION STRUCTURALES

Cette partie relate des observations relatives à la diffusion et à la diffraction de la lumière par des xérogels obtenus par hydrolyse lente. Dans un premier temps, il s'agira de mettre en évidence des phénomènes de diffusion localisée qui seront interprétés et reliés au processus de synthèse. Ce dernier a été depuis légèrement modifié afin de supprimer cette diffusion qui peut s'avérer gênante dans certains montages. Dans un second temps, nous aborderons certaines observations liées à la diffraction des échantillons. Des explications possibles de régularité des motifs de diffraction observés seront proposées. L'apparition de cette diffraction avec le vieillissement des échantillons sera commentée. Nous rappelons que les échantillons étudiés dans cette huitième partie sont utilisés tels quels après la synthèse et ne sont pas polis mécaniquement.

8.1. Cellule de Benard-Marangoni

Lors des premières expériences que nous avons réalisées avec les xérogels obtenus par hydrolyse lente nous avons remarqué certaines lignes de très forte diffusion lumineuse qui sont naturellement très gênantes pour des utilisations en optique. Nous avons alors tenté de comprendre leur existence afin de pouvoir les supprimer. De telles lignes de diffusion interdiraient en effet de déplacer l'échantillon devant le faisceau lumineux.

L'analyse à grande échelle d'un échantillon a été réalisée à l'aide d'un faisceau He-Ne étendu spatialement. Le xérogel est éclairé en totalité et son image est projetée sur un écran. La figure III.23 présente le montage utilisé et illustre, par une photographie à l'échelle 1, l'échantillon ainsi illuminé. On distingue nettement des lignes de diffusion. Celles-ci forment des cellules de quelques millimètres de dimensions.

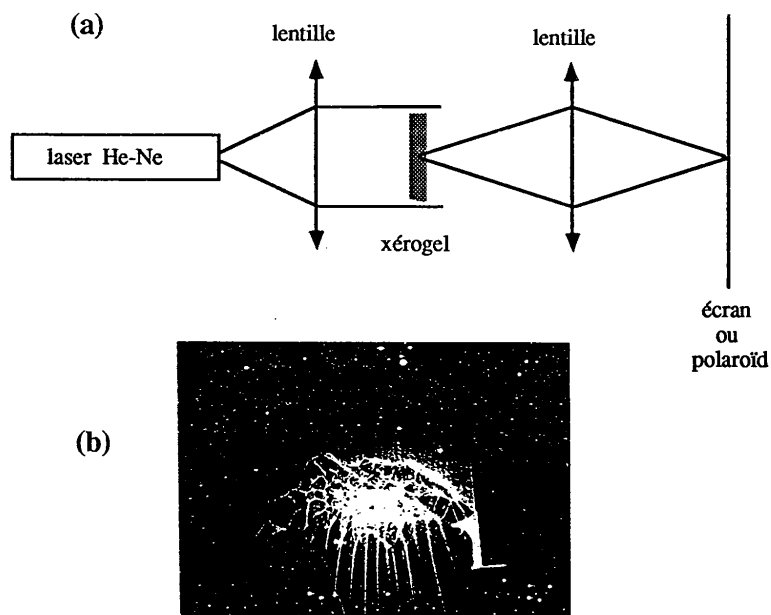


Figure III.23 : Si l'on illumine (a) en totalité certains xérogels obtenus par hydrolyse lente nous pouvons distinguer, sur la photographie (b), des lignes de diffusion définissant une organisation en cellules du matériau. Ces cellules sont dues à des effets de Benard-Marangoni causés par l'évaporation trop rapide des solvants lors de la réaction de gélification.

Nous avons reconnu dans cette organisation des cellules une structure de cellules de Benard-Marangoni [Loulergue 83]⁷⁴. De telles structures sont très connues dans le monde des peintures industrielles. Elles sont dues à une évaporation trop rapide du solvant. Celle-ci se fait en des points préférentiels de la surface du liquide et des mouvements de convections internes au fluide sont donc entraînés [Fig. III.24]. A chaque point d'évaporation préférentielle correspond une zone de convection. A la jonction entre deux zones de convection correspond la frontière entre les cellules, appelées cellules de Benard-Marangoni. Ces frontières sont les lignes diffusantes que nous avons mises en évidence.

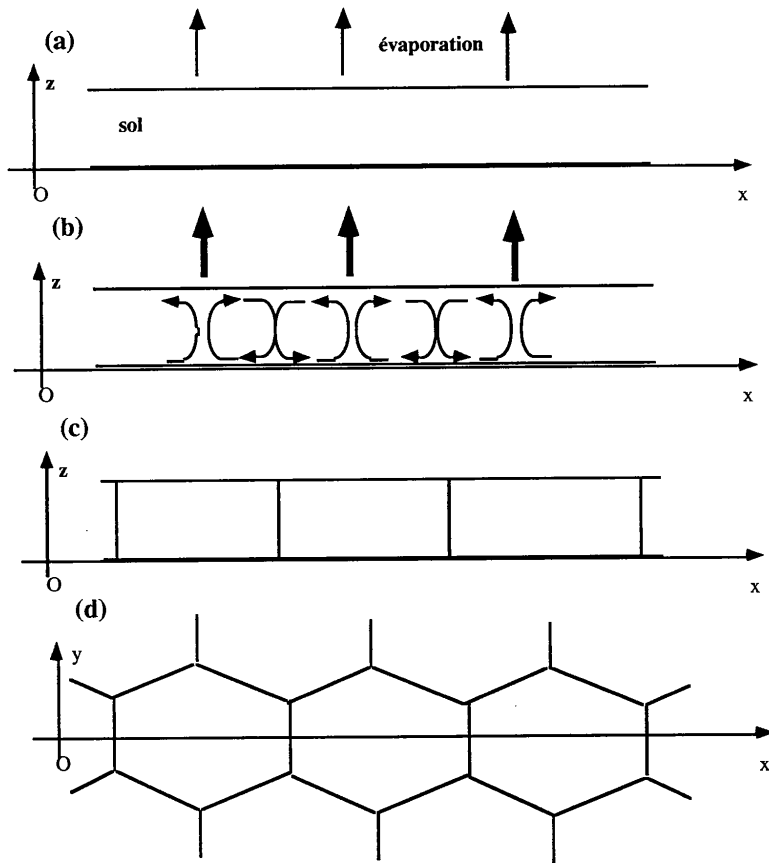


Figure III.24 : Effet Benard-Marangoni. L'évaporation du solvant (a), si elle est trop rapide, conduit à l'établissement stable de mouvements de convections internes au liquide (b). Lors de la prise en masse, ces cellules de convections seront matérialisées par des inhomogénéités du matériau (c). Vues du dessus, les cellules sont parfaitement visibles (d).

Nous ajouterons que nous avons observé ces cellules de Benard-Marangoni sur d'autres gels synthétisés par d'autres laboratoires avec des techniques différentes, mais dont le principe d'évaporation du solvant pendant la prise de masse est le même que dans notre cas d'hydrolyse rapide.

Afin de faire disparaître ces diffusions intempestives, il faut réduire la vitesse d'évaporation des solvants utilisés ou produits dans la réaction de gélification. Ceci a été réalisé, avec succès.

8.2. Fractalité ou bullage

Dans certaines expériences où un faisceau He-Ne est focalisé sur un diamètre de 50 μm sur un échantillon, nous avons été considérablement gênés d'observer en transmission des figures de diffraction.

Ces figures n'apparaissent pas pour tous les échantillons. Lorsqu'elles sont présentes, les allures qu'elles peuvent prendre sont très variées même si une ressemblance existe entre toutes. Les plus caractéristiques d'entre elles sont rapportées sur la figure III.25. Des symétries circulaires, ou présentant des périodicités circulaires de $2\pi/6$, peuvent être nettement distinguées. Des réseaux rectilignes sont en plus quelquefois observés. Les dimensions mises en jeu, pour les objets diffractants, sont de l'ordre de 3 μm .

Pour interpréter cette diffraction, nous avons tout d'abord examiné les échantillons au microscope. Des billes de 2 à 3 μm de diamètre et de taille très régulière sont observables. Nous pensons que ces billes sont des bulles de gaz. Un tel phénomène est bien connu des verriers. Au moment du refroidissement du verre en fusion, des bulles de gaz dues à la fusion peuvent être capturées. Leur taille dépend de la viscosité du verre. Dans notre cas, des bulles d'air ont pu être introduites lors de l'agitation mécanique du sol, et leur taille serait également due à la viscosité de ce dernier. Une agitation moins forte lors de la synthèse devrait supprimer ce phénomène de bullage. La présence de ces bulles est néanmoins insuffisante pour expliquer les périodicités circulaires de symétrie $2\pi/6$ observées. Elles ne peuvent non plus expliquer les deux niveaux de motifs observés [Fig III.25.b.]. Ceux-ci pourraient être dus à une fractalité de l'organisation des objets diffractants [Jullien 86, Schmidt 86, Allain 86, Jaggard 87, Uozumi 90]^{37,75-78}. En effet, la diffraction de la lumière par une structure fractale permet de visualiser les symétries de cette structure. Les différents motifs que l'on retrouve à plusieurs échelles dans un objet fractal conduisent à observer des motifs de diffraction qui présentent une forme identique mais à des échelles différentes dans le motif de diffraction.

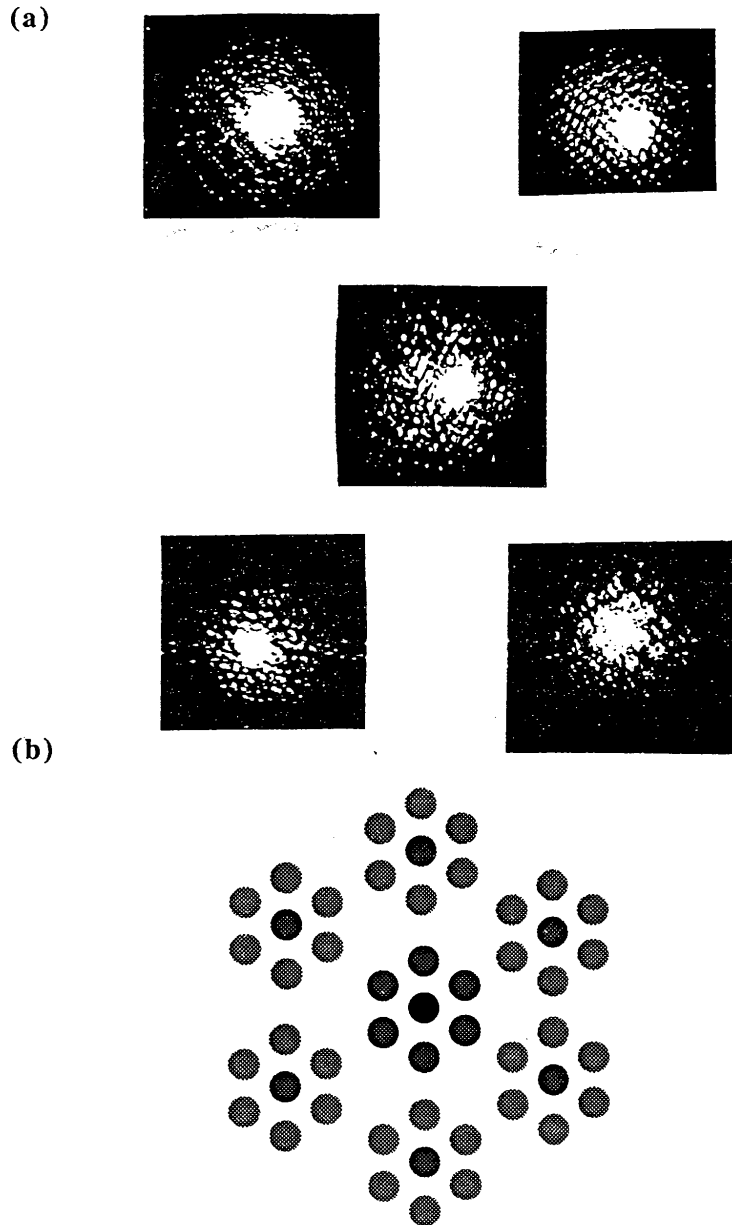


Figure III.25 : Figures de diffraction observées sur certains échantillons obtenus par hydrolyse rapide (a). Nous pouvons distinguer des symétries circulaires ainsi que la présence du même motif "un coeur et six pétales" à deux échelles géométriques différentes (b).

Ces deux propriétés de diffraction d'un objet fractal apparaissent dans notre motif diffractant ("six pétales et un coeur"). Nous proposons donc pour notre matériau une structure due à un fractal de sphères [Fig. III.26]. Le diamètre d'une sphère d'ordre fractal n est égal à celui de trois sphères d'ordre fractal $n-1$. Une sphère d'ordre fractal n est ainsi formée à partir de treize sphères d'ordre fractal $n-1$. Dans le procédé sol-gel utilisé, nous pouvons considérer

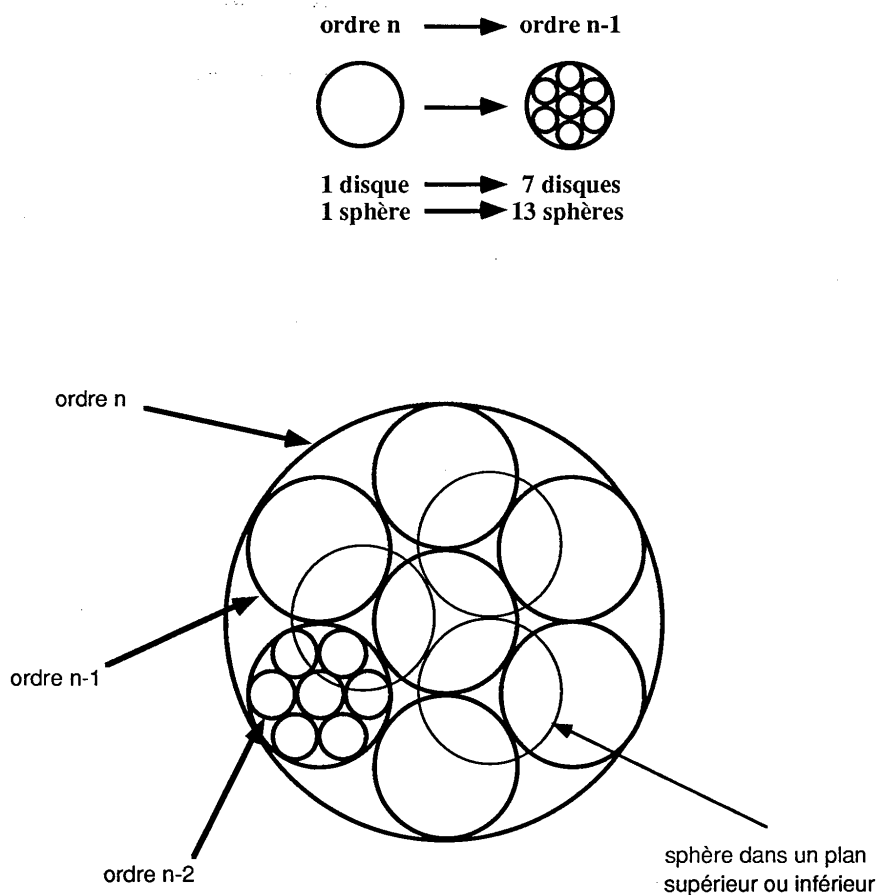


Figure III.26 : Organisation d'un matériau en fractal de sphères. Soient des particules homogènes sphériques de diamètre D : nous pouvons associer treize de ces particules entre elles pour former une sphère de rayon $3D$. Il faut sept particules dans un plan, trois autres sur un plan inférieur et encore trois autres sur un plan supérieur. Le même motif géométrique, une sphère, se retrouve alors à deux échelles différentes, et nous obtenons une organisation fractale d'ordre deux. On peut encore prendre treize de ces sphères plus grandes que les particules incidentes et les regrouper en une sphère encore plus grosse, de diamètre $9D$. On a alors affaire à une organisation fractale d'ordre 3. On peut ainsi bâtir un fractal d'ordre entier m quelconque.

que la taille des billes solides élémentaires qui commencent à polymériser entre elles est de l'ordre de 100 nm (taille des particules avant l'agrégation). Si l'on considère que celles-ci s'organisent ensuite suivant un fractal de sphères, la dimension géométrique des sphères d'ordre fractal 2 est alors de 300 nm. Les dimensions des sphères d'ordre fractal supérieur sont alors : 900 nm pour $n = 3$; 2,7 μm pour $n = 4$; 9,1 μm pour $n = 5$, etc. Les figures de diffraction obtenues seraient alors dues à une fractalité d'ordre 5. Un tel arrangement à grande échelle dans des milieux connus comme étant amorphes serait très surprenant et une étude plus complète doit donc être menée sur ce point très particulier.

Nous ajouterons qu'une telle diffraction a été observée sur des échantillons vieillis de près d'un an et sur lesquels un tel phénomène n'avait pas été observé auparavant. Ce comportement pourrait être expliqué par l'évaporation du liquide interstitiel. De même que pour les échantillons obtenus par hydrolyse rapide, la présence du solvant dans les pores de la structure rend celle-ci transparente. L'évaporation du solvant met la structure solide à nu et la différence d'indice optique entre celle-ci et l'air qui remplace le solvant est suffisamment importante pour conduire à des phénomènes de diffusion ou de diffraction. Sur l'échelle de temps d'une année, un vieillissement des échantillons est de toute façon observé : ils deviennent diffractants.

9. CONCLUSIONS

Ce chapitre avait pour but d'éclairer sous un angle expérimental les différents aspects tant géométriques que physico-chimiques des deux types de xérogels différents étudiés. Rappelons que la nouveauté du sujet, procédé sol-gel et optique non linéaire dans des matériaux massifs, explique qu'un tel travail de "défrichage" soit nécessaire sur ces structures encore peu connues à l'état de gels.

9.1. Xérogels obtenus par hydrolyse rapide

Dans le cas des xérogels élaborés par hydrolyse rapide, nous pouvons représenter nos échantillons par un système à trois phases : une phase solide, celle du réseau constituant le xérogel proprement dit, et les phases liquide et gazeuse qui remplissent les pores de la structure solide. En ce qui concerne la phase solide, il ne semble pas que la réaction de polycondensation soit totale, dans un premier temps au moins. Avec le précurseur de silice choisi, la matrice solide aurait donc plutôt une formulation chimique du type $\text{SiO}_x\text{OH}_y\text{OR}_z$ avec $2x + y + z = 4$ et probablement $z \approx 0$, car l'hydrolyse est vraisemblablement totale ou quasi-totale. En ce qui

concerne la phase liquide, la volatilité des alcools utilisés ou formés étant supérieure à celle de l'eau en fort excès dans le sol initial, nous sommes amenés à considérer celle-ci comme de l'eau. Il ne faut néanmoins pas oublier la présence de la formamide faiblement volatile qui ne s'évacue que très progressivement. Une chose est néanmoins certaine, la masse que les échantillons peuvent capter de l'atmosphère ne peut être due qu'à de l'eau. La troisième phase est supposée être de l'air (les différentes vapeurs saturées d'eau, d'alcool ou de formamide étant négligées). Pour les molécules organiques de colorants qui dopent l'échantillon, le milieu apparaît donc comme aqueux. L'échantillon est alors analogue à un ensemble de microcaves, les pores, communiquant entre elles. Les propriétés fondamentales (absorption, fluorescence, ...) de ces dopants organiques sont par conséquent peu modifiées par rapport à leur comportement en solution dans l'eau. **L'interaction entre les molécules organiques dopantes et la matrice hôte est donc relativement faible.** Si l'on considère que les observations relatives tant à la dimérisation des molécules de colorant qu'à l'opacification de la matrice semblent, dans ce type de gels, spécifiques aux échantillons que nous avons étudiés, nous sommes conduits à penser que certains pores de nos structures sont anormalement gros. Lorsque l'échantillon se dessèche, le taux de fluorescence du xérogel coloré diminue. Cette propriété est à rapprocher du comportement d'un colorant en poudre avant d'être mis en solution : son taux de fluorescence est également nul.

C'est pourquoi nous avons tout intérêt à conserver l'humidité de l'échantillon, et c'est ce qui est réalisé par le procédé d'imprégnation mis au point. Ce procédé permet également un accroissement spectaculaire des propriétés mécaniques des échantillons qui deviennent ainsi aisément polissables. Ces échantillons dopés sont donc utilisables optiquement dans le même cadre que les colorants en solution. Nous pouvons alors envisager utiliser de tels milieux solides comme **milieu à gain d'une cavité laser**. Cette étude est rapportée dans le chapitre IV.

9.2. Xérogels obtenus par hydrolyse lente

Dans le cas des xérogels obtenus par hydrolyse lente, l'interprétation à laquelle nous sommes amenés est bien différente. Le réseau solide est dense, la porosité est bien plus faible que dans le cas précédent et elle est de type fermé. Cette porosité encage néanmoins des reliquats d'eau ou d'alcool issus de la réaction de gélification ainsi que, bien sûr, les dopants éventuellement utilisés. La structure s'est refermée autour du contenu des pores qui est maintenu coincé dans ces derniers. Dans les matrices inorganiques la faible fluidité du milieu vue par les colorants ou leur trop forte interaction avec la matrice solide favorise la désexcitation

non radiative (directe ou indirecte) des molécules de colorants et empêche ainsi la fluorescence d'être importante. Les matrices inorganiques synthétisées ne pourront donc être le siège d'effet laser. **L'interaction entre les molécules organiques dopantes et la matrice est importante.** Ces échantillons ont donc fait l'objet d'expériences visant à mettre en évidence cette interaction. Dans le cadre de ce mémoire, ces expériences sont des montages d'optique non linéaire : saturation d'absorption et effet Kerr. Nous verrons que cette interaction peut être caractérisée par des notions comme la "**viscosité apparente**" que nous serons amené à définir. Nous démontrerons aussi que suivant le choix du couple matrice solide/dopant organique ces matériaux peuvent être utilisés en tant que **mémoire optique reconfigurable**. Ces études sont rapportées dans le chapitre V.

CHAPITRE IV

**INTERACTIONS FAIBLES - APPLICATIONS :
LASERS SOLIDES ACCORDABLES**

1. INTRODUCTION

Parmi tous les milieux à gain pouvant être utilisés dans des cavités laser, nous pouvons distinguer deux grandes familles. La première, composée des matériaux conduisant à une ou plusieurs fréquences discrètes de rayonnement laser, est principalement utilisée, soit à faible puissance pour le transport d'informations, soit à plus forte puissance pour le transport d'énergie. La seconde famille se compose des matériaux qui conduisent à des lasers fonctionnant à des longueurs d'onde accordables. Son intérêt est évident, en particulier dans le domaine de la spectroscopie où l'on veut exciter sélectivement à de très nombreuses longueurs d'onde des matériaux ou des composants que l'on veut étudier. Une grande largeur spectrale d'émission d'un laser va également de pair avec la possibilité de produire des impulsions. Des largeurs spectrales ($\Delta\nu$) très importantes sont en effet nécessaires pour engendrer des impulsions ultrabrèves (Δt), indispensables pour l'étude de plus en plus fine des dynamiques atomiques ou moléculaires ($\Delta\nu \cdot \Delta t \geq cste$) : 20 nm sont nécessaires pour pouvoir obtenir des impulsions de 20 fs vers 620 nm. Comme on l'aura compris, l'intérêt pour cette classe de matériaux est très grand. Ces matériaux ont été, depuis leur découverte il y a une vingtaine d'années [Sorokin, 66, Schäfer, 66, Soffer 67]⁷⁹⁻⁸¹ presque exclusivement des molécules organiques connues comme étant des colorants laser (coumarines, xanthènes, oxazines, polyméthines, ...). Ces molécules en solution possèdent en effet des caractéristiques très intéressantes : un gain élevé et une accordabilité spectrale de presque 50 nm. Les différents colorants connus couvrent toute la gamme du proche ultra-violet au proche infra-rouge entre 300 et 1 300 nm. De plus, des cristaux non linéaires peuvent être utilisés dans des techniques telles que le doublage de fréquence pour atteindre des longueurs d'onde plus courtes, ou l'oscillation paramétrique optique pour obtenir des longueurs d'onde plus grandes. Les lasers à colorant ont ainsi été utilisés pour couvrir une plage s'étalant de 195 à 4 000 nm [Cunningham 91]⁸². Il y a néanmoins plusieurs inconvénients à l'utilisation de ces colorants organiques. Tout d'abord leur manque de stabilité chimique ; ils ont tendance à se dégrader sous l'action de la chaleur ou d'un rayonnement lumineux prolongé de longueur d'onde incluse dans leur bande d'absorption. Un autre problème clef est lié à leur utilisation en phase liquide. Pour minimiser les problèmes de dégradation que nous venons d'évoquer, et pour éviter la formation d'une lentille thermique à l'endroit du pompage optique et de l'émission laser, ce liquide doit être mis en circulation. Il faudra donc dans le montage une pompe, un réservoir, une cuve ou une buse... Un autre inconvénient majeur réside en la toxicité des solvants employés et dans le problème d'évacuation des litres de solution usagée, surtout depuis les modifications des réglementations liées au contrôle de la qualité de l'environnement

[Cunningham 91]⁸². Les systèmes de circulation peuvent être également un frein à l'utilisation de ces molécules en instrumentation embarquée. Pour toutes ces raisons, l'intérêt d'utiliser des matériaux solides pouvant servir de milieu à gain accordable est énorme. Deux voies sont alors possibles.

La première réside dans l'utilisation de nouveaux cristaux. L'alumine (saphir) dopée au titane en est, à l'heure actuelle, le meilleur exemple. Un tel cristal est accordable de 700 à 1 100 nm environ. Il a pu être récemment mis au point grâce à un énorme investissement financier et technique. L'inconvénient de ces cristaux est que le gain y est en général faible et que les pertes par absorption doivent être aussi réduites que possible, ce qui impose au cristal d'être d'une grande pureté à l'exception des ions titane qui le dopent. Un avantage certain sur les colorants laser est la stabilité chimique qui ne pose aucun problème pour les cristaux. Néanmoins, la technologie de synthèse de ces matériaux est délicate, et leur prix est relativement élevé.

La seconde voie est celle qu'apporterait l'incorporation des molécules organiques de colorants décrites plus haut dans des matrices hôtes solides. Un tel dopage a déjà été tenté dans des verres boriques ou des plastiques [Gromov 85]⁸³. Dans les deux cas les tentatives d'utilisation de ces matériaux comme milieux à gain ont échoué pour des problèmes d'efficacité quantique de la fluorescence dans le premier cas, et de tenue mécanique dans le second. Dès 1984, dans le premier article traitant de matrices obtenues par procédé sol-gel et dopées avec des colorants, il était montré l'augmentation de la stabilité chimique des molécules emprisonnées ainsi que la potentialité de leur utilisation comme milieu laser [Avnir 84]³⁰. Ce n'est que quelques années plus tard que plusieurs articles démontrèrent cette possibilité [Altshuler 87, Kobayashi 88, Reinfeld 89, Salin 89, Salin 89, Knobbe 89]⁸⁴⁻⁸⁹. Un tel délai a été dû aux difficultés rencontrées pour réaliser des matériaux transparents, non diffusants et dont les faces sont polies ou polissables. Il fallait également choisir des processus de synthèse dont la chimie soit compatible avec la forme utilisable du colorant. A ce stade une utilisation réelle de ces matériaux ne pouvait être envisagée pour des raisons d'instabilité, tant de la matrice que du colorant, comme nous le détaillerons par la suite.

Nous avons donc essayé d'optimiser ces matériaux, et pour ce faire nous avons tenté de comprendre comment les colorants réagissent dans le sol lors de la gélification et enfin dans le gel, ainsi que de rechercher quelles sont les conditions qui sont favorables à une forte fluorescence de nos échantillons. Parallèlement, nous avons recherché quelles sont les matrices qui présentent les meilleurs caractéristiques optiques : transparence et faible diffusion, tenue mécanique et résistance au polissage, bonne conductivité thermique et insensibilité au gradient

de température, et enfin stabilité dans le temps de tous ces paramètres. Outre les caractéristiques optiques du matériau (indice, diffusion, absorption et fluorescence) nous nous sommes intéressés à qualifier quatre paramètres relatifs aux émissions laser : l'efficacité de pompage, l'accordabilité, la durée de vie et la longévité.

L'efficacité de pompage est caractérisée par deux paramètres : premièrement par l'énergie minimale, de seuil, avec laquelle il faut exciter le milieu à gain pour obtenir l'effet laser, deuxièmement par le rendement avec lequel l'énergie de pompe (supérieure au seuil) est convertie en énergie émise par la cavité laser. Les niveaux d'énergie mis en jeu sont aussi à regarder avec intérêt. De faibles seuils, permettant d'obtenir de faibles énergies de sortie à partir de faibles énergies de pompe, sont nécessaires pour certaines applications telle l'optique intégrée. L'utilisation du laser pour exciter différents milieux sera par contre facilitée si les énergies des impulsions émises sont élevées. Il est donc nécessaire que le milieu à gain puisse être excité par de fortes énergies de pompe sans être dégradé et sans que le gain du milieu, donc le rendement de la cavité, soit saturé. Un rendement le plus élevé possible sera naturellement recherché.

La plage d'accordabilité impose les longueurs d'onde minimale et maximale pouvant être directement atteintes avec un échantillon donné. Il faut néanmoins se souvenir qu'en imposant au laser de fonctionner sur les bords de l'intervalle d'accordabilité, le seuil augmente, le rendement baisse, et l'énergie maximale pouvant être extraite vers ces longueurs d'onde diminue. En terme de domaine de longueurs d'ondes, nous nous sommes concentrés sur la bande spectrale du visible comprise entre 550 et 650 nm. Cette gamme de longueur d'onde est pour diverses raisons très intéressante. Dans le domaine médical par exemple, les lasers utilisés fonctionnent principalement dans les régions rouges du spectre [Reisfeld 91]⁹⁰ pour des applications comme le traitement de cellules cancéreuses par thérapie photodynamique (PDT) [Dougherty 87, Andersson-Engels 89]^{91,92} et le diagnostic par mesure de fluorescence induite par laser (CIF) [Alfano 84, Andersson-Engels 90]^{93,94}. Outre l'avantage du faible coût que les gels dopés ont sur les cristaux, il faut noter que la fenêtre spectrale 550-700 nm n'est pas encore couverte par ces derniers ; les lasers à saphir permettent de réaliser 700-1100 nm directement et 350-550 nm par génération de seconde harmonique.

La durée de vie est aussi un paramètre très important de ces matériaux. Comme nous l'avons vu précédemment, les molécules de colorants laser usuelles sont en général photochimiquement instables. Cela a pour conséquence de déconcentrer en molécules actives la zone qui est optiquement pompée et qui donne naissance à l'effet laser. Cette diminution du nombre de molécules utiles s'accompagne donc d'une diminution de l'énergie de sortie du

laser. En régime impulsionnel nous décrivons la durée de vie du matériau laser par le nombre de tirs de pompe successifs qu'un point donné de l'échantillon peut subir tout en permettant à la cavité d'émettre une énergie supérieure à un certain pourcentage de l'énergie issue de la cavité lors de la première impulsion. Ce paramètre est très critique pour la plupart des applications et les premiers résultats publiés n'étaient guère encourageants : de quelques dizaines à quelques centaines de tirs suivant les échantillons et les conditions expérimentales.

Enfin, le quatrième paramètre, *la longévité* de l'échantillon, permet de répondre à la question : combien de temps peut-on stocker le matériau tout en conservant ses potentialités de milieu laser ? En effet, la structure et la nature chimique de la matrice n'étant pas d'une parfaite stabilité, on peut disposer d'un milieu à gain juste à la fin du processus de synthèse et avoir un matériau beaucoup trop diffusant une heure plus tard ! La littérature est en général très discrète sur le sujet. Ce dernier point s'explique si l'on se souvient que la structure des gels, non recuits pour être transformés en verre, est très peu connue.

Dans ce chapitre, nous allons donc tout d'abord décrire les montages expérimentaux des cavités permettant la production d'impulsions laser, puis rapporter les résultats obtenus et dégager les conclusions qui s'imposent quant à l'optimisation de la synthèse de milieux laser par procédé sol-gel.

Toutes les expériences rapportées dans ce chapitre sont relatives aux échantillons obtenus par hydrolyse rapide et synthétisés à Montpellier. Le taux de fluorescence des mêmes colorants piégés dans les matrices inorganiques obtenues par hydrolyse lente est très faible, insuffisant pour donner lieu à des effets laser. Les matrices mixtes organiques/inorganiques obtenues par hydrolyse lente n'ont pas encore été étudiées en tant que milieu à gain d'une cavité laser.

2. CAVITES LASER

Nous avons principalement étudié deux types de cavités laser: la première utilise des miroirs de faible rayon de courbure ($r = 5$ ou 10 cm) et la seconde des miroirs de grand rayon de courbure ($r = 1$ ou 2 m). Les longueurs des cavités sont comprises entre 10 et 20 cm. Le pompage optique est réalisé avec un laser Néodyme-YAG doublé en fréquence qui émet des impulsions de 6 ns de durée à 532 nm. La fréquence des tirs de pompe est comprise entre $0,5$ et 50 Hz. Les énergies mises en jeu seront en général de l'ordre de la fraction de mJ et ne dépasseront jamais 5 mJ.

Dans les cavités du premier type, les faisceaux laser ont un petit waist (le "waist", terminologie anglo-saxonne, caractérise la dimension transversale d'un faisceau laser gaussien. Le waist correspond au rayon où l'énergie est égale à $1/e^2$ fois l'énergie au centre du faisceau laser, cette valeur étant prise à l'endroit où le faisceau est localement le plus fin, c'est à dire où l'onde lumineuse est localement plane). Les rayons de courbure étant faibles pour cette première cavité, les faisceaux laser seront assez divergents, alors que dans la cavité du second type ils auront un large waist et sont peu divergents car les rayons de courbure des miroirs sont plus élevés. Les longueurs pour lesquelles ces cavités sont géométriquement stables sont également très différentes, ce qui permet d'observer des modes transverses d'ordre supérieur dans l'une d'entre elles et d'être stable sur le mode fondamental pour l'autre.

Une cavité de type 1 est représentée sur la figure IV.1.

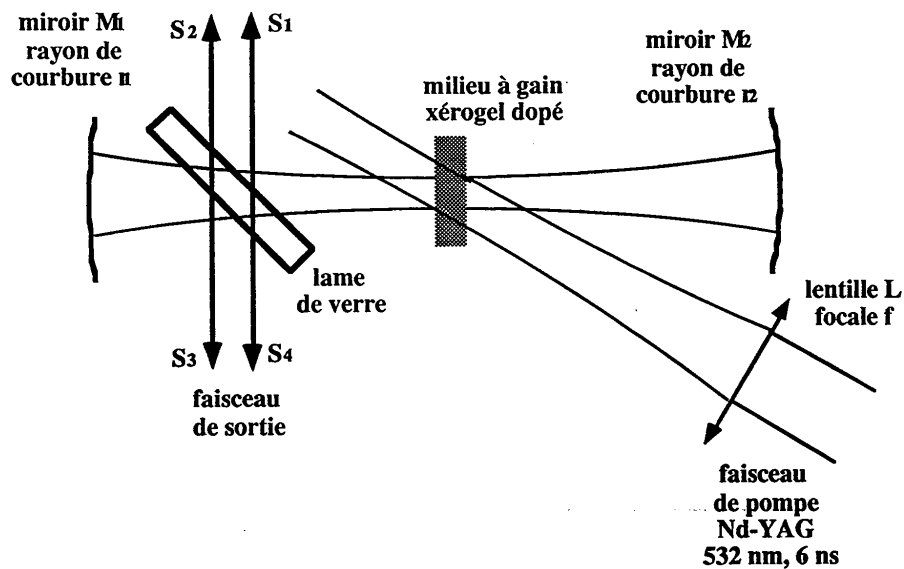
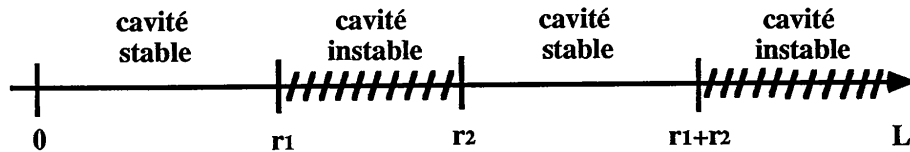


Figure IV.1 : Cavité laser de type 1. Les miroirs M_1 et M_2 utilisés ont de faibles rayons de courbure ($r = 5$ ou 10 cm) et la longueur L de la cavité est comprise entre 10 et 20 cm. Les faisceaux de sortie sont obtenus par réflexion sur une lame épaisse.

Deux miroirs de faibles rayons de courbure r_1 et r_2 sont placés à une distance L l'un de l'autre, le xérogel dopé est au milieu de cette cavité symétrique. Les miroirs diélectriques utilisés sont parfaitement réfléchissants dans la bande spectrale 550-650 nm. Une lame de verre est placée sur le trajet du faisceau pour extraire l'énergie de la cavité. Cette lame est épaisse afin de bien séparer les quatre faisceaux de sortie ainsi obtenus. Une lentille \mathcal{L} de longueur focale f focalise l'impulsion de pompe sur le milieu à gain. Cette pompe est focalisée (de biais par rapport à l'échantillon) sur un diamètre légèrement supérieur au waist de la cavité ($\sim 100 \mu\text{m}$), ceci afin d'assurer tout à la fois un bon recouvrement des waists des faisceaux pompe et laser à xérogel permettant l'obtention d'un beau profil spatial en sortie et un bon rendement d'extraction. Néanmoins, ce pompage de biais excite plus de molécules qu'il n'est indispensable pour obtenir l'effet laser, ce qui diminue tout de même le rendement et accroît les problèmes thermiques. Rappelons que la condition de stabilité s'écrit $0 < g_1 g_2 < 1$ où $g_1 = 1 - L/r_1$ et $g_2 = 1 - L/r_2$, et conduit pour de telles cavités constituées de deux miroirs concaves à n'être géométriquement stables que pour des longueurs L incluses entre 0 et la plus petite des valeurs r_1 ou r_2 , et entre la plus grande des valeurs r_1 ou r_2 et la somme $r_1 + r_2$ [Yariv 75]⁹⁵ [Fig.IV.2].



Longueur de la cavité

Figure IV.2 : Une cavité formée de deux miroirs concaves M_1 et M_2 de rayons de courbure r_1 et r_2 n'est géométriquement stable que pour certaines longueurs L de cavité.

Un des avantages de ce type de cavité réside dans le fait qu'en se plaçant près de la zone d'instabilité géométrique, $L = 10 \text{ cm}$ pour $r_1 = r_2 = 10 \text{ cm}$, nous pouvons, en dérégulant légèrement les miroirs, observer des modes spatiaux d'ordres supérieurs. Si ceux-ci, caractéristiques d'une émission laser, ont la même largeur spectrale que le mode initialement observé avec un bon réglage de la cavité, nous pourrions affirmer en revenant à ce mode initial que nous avons bien affaire au mode fondamental gaussien TEM_{00} et non à de la superfluorescence. Cette question se pose effectivement car, schématiquement, pour une impulsion de pompe "créneau" de durée de 6 ns et un temps de fluorescence de 3 ns, il n'y a de gain dans la cavité que pendant 9 ns. Pendant cette "durée" de 9 ns et pour une cavité de longueur $L = 15 \text{ cm}$, les photons n'effectuent au plus que 6 passages dans le milieu amplificateur.

L'émission d'un photon se fait suivant deux processus fondamentaux : l'émission spontanée (fluorescence) et l'émission stimulée (un photon stimule l'émission d'un photon identique à lui-même). Dans le cas d'un laser continu, les photons faisant un grand nombre de passages dans le milieu amplificateur, l'émission spontanée est prépondérante. Dans le cas d'un laser à impulsions, et lorsque le temps d'excitation et le temps de fluorescence du milieu amplificateur sont faibles devant le temps de vie des photons dans la cavité, alors la lumière émise par la cavité est constituée par la superposition de photons émis spontanément et de photons engendrés par émission stimulée. Dans tous les cas, nous pouvons toujours caractériser le rayonnement lumineux auquel nous nous intéressons par le rapport q du nombre de photons émis par émission stimulée au nombre de photons émis par émission spontanée. Une valeur infinie ou très grande de q est la signature d'un rayonnement laser alors qu'une faible valeur de q est la preuve d'une lumière de fluorescence. Des valeurs intermédiaires de q seront qualifiées de superfluorescence.

La frontière entre la superfluorescence et l'émission laser n'est pas explicitement définie, et c'est pourquoi, nous avons choisi, comme critère de séparation, la visualisation des modes spatiaux laser d'ordres supérieurs de la cavité. Cette visualisation peut être aisément effectuée en se plaçant près des zones d'instabilités géométriques de la cavité de type 1. Cette cavité qui émet facilement n'est toutefois pas accordable, ce qui limite son intérêt (outre la mise en évidence des modes spatiaux d'ordres supérieurs) à tester la capacité d'un échantillon à produire un effet laser.

Afin d'optimiser tous les paramètres liés à la géométrie de la cavité (efficacité, accordabilité, durée de vie), nous avons réalisé un second type de cavité, plus complexe mais également plus performant. Il est composé de trois miroirs et est représenté figure IV.3.a.

Un miroir concave M_1 de grand rayon de courbure $r_1 = 2$ m impose un grand waist, d'environ 800 μm . Cela diminue les problèmes thermiques car le volume d'échantillon utilisé est plus grand dans cette cavité que dans celle du type 1. Un miroir plan dichroïque M_2 réfléchissant dans le domaine spectral de fluorescence de notre colorant et transparent pour le faisceau de pompe (vert), autorise un pompage longitudinal de l'échantillon.

Un miroir plan de sortie de transmission T élevée, jusqu'à 90%, permet d'extraire l'énergie de la cavité. Pour un pic de Dirac d'énergie se propageant dans une cavité sans perte, 90 % de l'énergie sera émise après une seule réflexion sur le miroir de sortie si le coefficient de transmission T de ce dernier est de 90 %. Si T vaut 10 % il faudra 22 passages pour émettre la

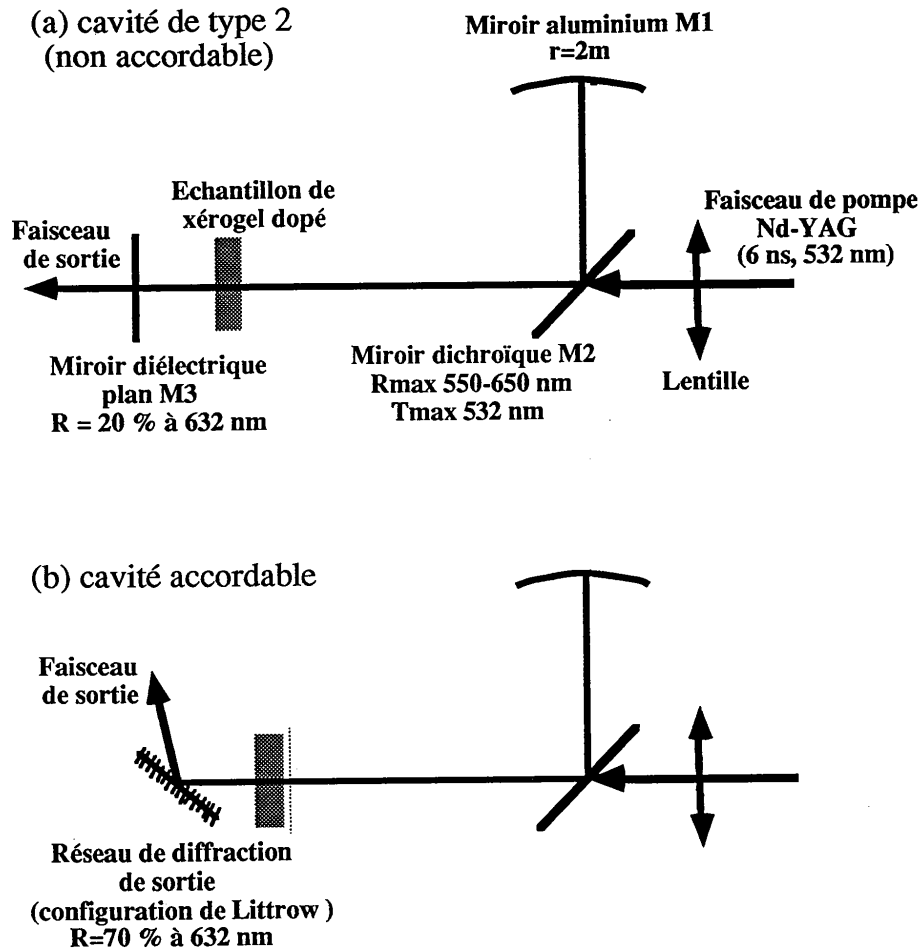


Figure IV.3 : Cavité laser de type 2 (a). Le miroir concave M_1 a un grand rayon de courbure ($r = 1$ ou 2 m), le miroir M_3 est plan et la longueur de la cavité est comprise entre 10 et 20 cm. Une telle cavité est géométriquement stable. Le miroir dichroïque M_2 permet un pompage longitudinal du milieu à gain, assurant ainsi, dans ce milieu, un bon recouvrement du faisceau de pompe et du faisceau émis. Le miroir de sortie peut être remplacé par un réseau de diffraction placé en configuration de Littrow (b). La cavité est alors accordable dans le domaine spectral de fluorescence du xérogel dopé.

même quantité d'énergie, et si T vaut 1 %, il en faudra 229 ! Le temps mis pour extraire l'énergie est égal au nombre de passages multiplié par le temps d'aller-retour dans la cavité. Dans notre cas, 30 cm aller-retour, ce temps est de 3 ns ce qui correspond à la durée observée

de nos impulsions : 90 % de l'énergie est donc émise par le milieu à gain durant un seul passage de l'impulsion. Il n'y a par conséquent pas d'inconvénient à utiliser un miroir d'aussi petit coefficient de réflexion qui évacue aussi rapidement l'énergie de la cavité.

Ce miroir de sortie peut être aisément remplacé par un réseau de diffraction [Fig. IV.3.b], ce qui, par simple orientation du réseau, permet d'accorder la cavité en longueur d'onde [Fig. IV.4] [Soffer 67]⁸¹. La longueur de cavité ($L = 15$ cm) est la même que pour la cavité de type 1, le laser de pompe est également le même mais sa focalisation est simplement adaptée au nouveau waist du faisceau laser émis par la cavité.

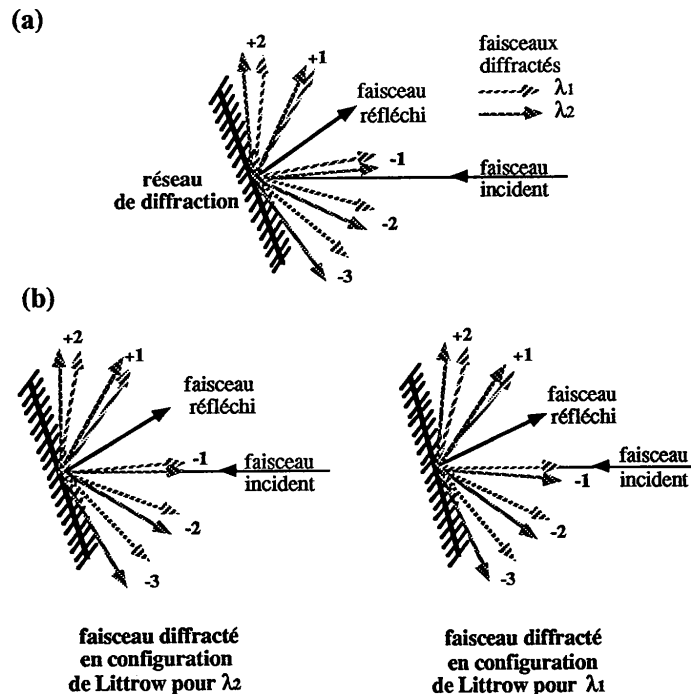


Figure IV.4 : Un réseau de diffraction en réflexion réfléchit géométriquement une partie du faisceau incident et diffracte dans plusieurs directions un certain nombre de faisceaux (les faisceaux sont repérés par leur ordre de diffraction, l'ordre 0 correspondant au faisceau réfléchi, les ordres ± 1 correspondant aux faisceaux diffractés angulairement les plus proches de ce dernier, etc...). L'écart angulaire entre tous les faisceaux issus du réseau est défini par le pas du réseau et la longueur d'onde du rayonnement diffracté. Pour une longueur d'onde fixée, le réseau peut être orienté de telle sorte qu'un des ordres diffracte le faisceau dans la direction incidente. Une telle configuration est dite de Littrow. Cette configuration n'est bien entendu strictement valable que pour une longueur d'onde unique, le réseau se comporte comme un miroir très sélectif en longueur d'onde (le coefficient de réflexion devient strictement nul dès que l'on s'éloigne de la longueur d'onde choisie).

La mesure de l'énergie de sortie de la cavité laser est effectuée soit avec un joulemètre lorsque les énergies mises en jeu sont suffisamment grandes, c'est à dire au moins une centaine de μJ , soit avec des photodiodes étalonnées avec lesquelles nous ne sommes pas limités en sensibilité.

Les mesures spectrales sont effectuées avec l'appareillage décrit pour les mesures d'absorption et de fluorescence (spectromètre et OMA).

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ces résultats peuvent être présentés dans l'ordre des quatre points précédemment définis, à savoir : l'efficacité, l'accordabilité, la durée de vie, et la longévité. Les problèmes thermiques rencontrés seront évoqués au cours d'un cinquième paragraphe. Dans cette étude nous ne traitons que le cas d'échantillons dont les surfaces ne diffusent pas la lumière. Les échantillons sont excités par un laser Nd-YAG doublé en fréquence à 532 nm. Sauf indication contraire, le colorant qui dope les échantillons est toujours la sulforhodamine 640.

Avec la cavité de type 1, des effets laser peuvent être observés avec nos échantillons. Pour produire des impulsions, il faut dépasser une énergie de seuil de quelques μJ à quelques dizaines de μJ . Les impulsions alors émises par la cavité ont 3 ns de durée. Ces impulsions ont des spectres larges, $\Delta\lambda = 9$ nm, centrés vers 612 nm. Cette largeur spectrale est deux fois plus élevée que ce qui est obtenu avec le même colorant en solution. Comme nous l'avons vu précédemment, la question qui se pose alors est : avons-nous bien affaire au mode fondamental gaussien TEM_{00} ou à de la superfluorescence ? Pour trancher nous avons utilisé une des possibilités mécanique de cette cavité qui nous permet de modifier ses dimensions pour se placer près des zones d'instabilité géométrique, par exemple $L = 10$ cm pour $r_1 = r_2 = 10$ cm. Dans cette configuration, et quel que soit le type d'échantillon étudié, nous pouvons, en dérégulant légèrement les miroirs, observer des modes spatiaux d'ordres supérieurs [Fig. IV.5] tels que TEM_{10} , TEM_{01} , TEM_{20} , TEM_{30} , ..., TEM_{05} ainsi que des modes de symétrie circulaire. Ces modes spatiaux sont caractéristiques d'une émission laser et ont la même largeur spectrale que nos impulsions initiales : $\Delta\lambda = 9$ nm. Nous pouvons alors jouer sur la cavité pour revenir à une situation de fonctionnement en mode optimisé et conclure qu'il s'agit bien d'un effet laser et du mode fondamental TEM_{00} . L'élargissement du spectre de l'émission laser produite par un xérogel dopé par rapport au spectre d'une solution dopée est probablement dû à l'adsorption de certaines molécules de colorant sur la silice vitreuse [Zemskii 91]⁹⁶. Cette cavité qui émet

facilement des impulsions laser n'est toutefois pas accordable et est le siège de problèmes thermiques importants. Outre la possibilité de tester la capacité d'un échantillon à produire un effet laser, nous ne nous sommes servis de cette cavité de type 1 que pour la détermination de la largeur spectrale liée à l'effet laser. Les mesures présentées par la suite ont été effectuées sur la cavité de type 2.

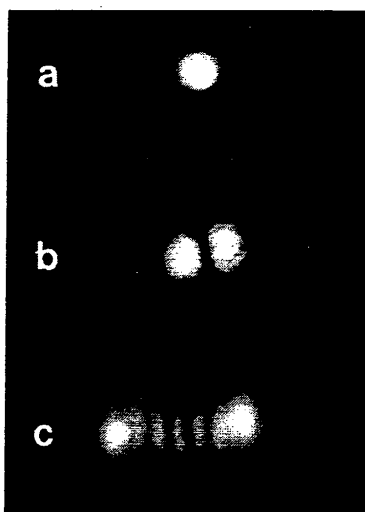


Figure IV.5 : Modes spatiaux d'ordre supérieur observés avec la cavité de type 1. On reconnaît sur la figure les modes TEM 00 (a), TEM 01 (b) et TEM 06 (c).

3.1. Efficacité

Dans la seconde cavité, les pertes sont plus importantes que dans la première, en particulier au niveau du miroir de sortie qui éjecte rapidement l'énergie de la cavité. Une telle cavité demande donc des échantillons de plus grande qualité et tous ceux qui rendent possible l'émission laser dans la cavité de type 1 ne le permettent pas forcément dans la cavité de type 2 (l'inverse est par contre vrai). Les premières études ont été menées avec des gels classiques de silice dopés avec de la sulforhodamine 640 dont la concentration dans le sol initial varie de $4,3 \cdot 10^{-6}$ à $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Les échantillons ont typiquement 4 mm d'épaisseur. Nous n'avons pas pu observer d'effet laser pour les concentrations les plus extrêmes. Pour les concentrations les plus faibles, le gain est insuffisant, pour les plus fortes, les pertes par absorption sont trop

importantes. Les concentrations intéressantes pour ces études se situent aux alentours de 3.10^{-5} à 3.10^{-4} mol/l.. Notons que la limite supérieure correspond à la concentration pour laquelle nous observons des phénomènes de dimérisation. Ces dimères sont à éviter car ils absorbent la lumière de pompe mais ne fluorescent que très peu, leur présence fait s'effondrer le gain du milieu laser. En ce qui concerne les rendements de conversion entre le faisceau vert de pompe et le faisceau rouge émis, les résultats sont assez dispersés. Pour les échantillons qui produisent l'effet laser, le seuil est de quelques dizaines de μJ , et le rendement varie de 2 à 10 %. Ce rendement dépend bien entendu de la concentration en colorant mais surtout de la synthèse, de l'âge et du passé de l'échantillon [Fig. IV.6]. Les premiers échantillons étudiés ne permettaient pas d'observer d'émission laser ou ne permettaient d'obtenir que quelques pour-cents de rendement. Au fur et à mesure de l'étude menée dans le cadre de cette thèse, les rendements ont augmenté avec la qualité des échantillons. Le tableau IV.1. montre l'influence de la concentration sur le rendement pour la classe d'échantillons étudiés. Pour les sonogels dopés avec la sulforhodamine 640 la concentration optimale, du point de vue du rendement, se situe entre 9.10^{-5} mol/l et 4.10^{-4} mol/l. Pour obtenir de tels résultats, un cap certain a été franchi avec l'utilisation du procédé d'imprégnation décrit dans le chapitre II. En effet, les premières études de cavités laser ont montré que les échantillons "sonogels" sont plus efficaces que les "classiques". Or, nous avons vu dans le chapitre II que les matrices "sonogels" sont plus denses et surtout plus homogènes que les matrices "classiques", et nous avons donc voulu encore augmenter la densité et l'homogénéité des échantillons. Cela a été réalisé par le procédé d'imprégnation. Ce procédé a en outre contribué à faciliter considérablement le polissage des échantillons et à diminuer les pertes par diffusion dans ceux-ci.

rendement (%)	concentration en colorant dans le sol initial (mol/l)		
	$8,6 \times 10^{-5}$	$1,75 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$
gel classique imprégné	4,2	4,5	4,8
sonogel imprégné	7,75	10,5	6

Tableau IV.1 : Rendements obtenus en fonction de la concentration de sulforhodamine 640 dans différents xérogels dopés.

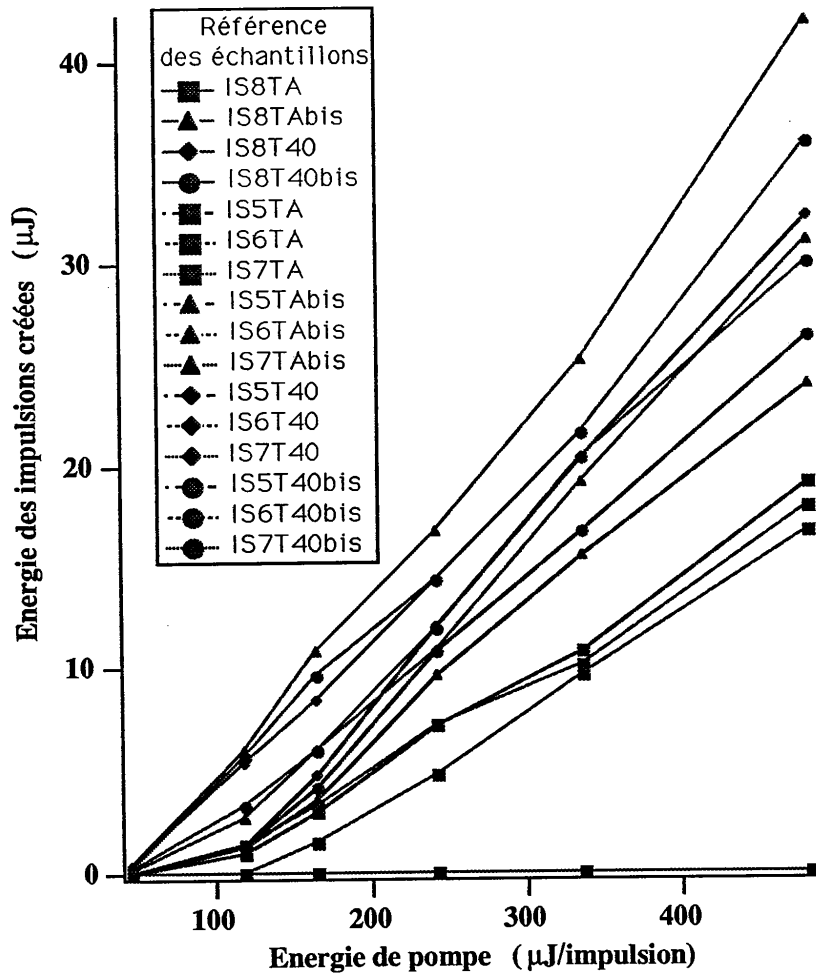


Figure IV.6 : Energie extractible de la cavité en fonction de l'énergie de pompe pour différents échantillons (la nomenclature a été rapportée dans le paragraphe III.7.2). L'effet laser est obtenu avec un seuil inférieur à 100 $\mu\text{J}/\text{impulsion}$ et un rendement de 0 à 10 %.

En utilisant la rhodamine 6G (R6G), nous obtenons des résultats similaires, les concentrations en colorant optimales sont légèrement inférieures à celles nécessaires avec la sulforhodamine 640. Les études portant sur ce colorant (R6G) ont été menées avec les trois formes commercialisées : la R6G chlorure, la R6G tétrafluoroborate, et la R6G perchlorate, pour lesquelles le colorant est respectivement associé à un anion Cl^- , BF_4^- , ClO_4^- . Aucune différence notable n'a été mise en évidence pour des échantillons semblables, de matrice et concentration en colorant identique. Cela s'explique, car en solution aqueuse, les ions sont dissociés et les molécules de colorants sont toutes identiques sous la forme ionisée.

Nous avons noté que les rendements semblent plus intéressants pour la rhodamine 6G que pour la sulforhodamine 640 dans le cas de gels classiques, et que cela est l'inverse pour les sonogels.

L'utilisation des matrices silice/oxyde de titane n'a pas donné de bons résultats. Nous attribuons cela aux fortes pertes en transmission de l'échantillon. La présence de titane donne un aspect jaunâtre à la matrice qui, de plus, est très diffusante. En conclusion, nous dirons qu'avec la cavité utilisée (type 2) nous pourrions obtenir avec des xérogels de silice des seuils de pompage inférieurs à $100 \mu\text{J}$ et des rendements de plus de 10 %. Cette efficacité semble linéaire jusqu'à des énergies de pompe aussi importantes que 5 mJ, permettant ainsi d'extraire de la cavité laser des impulsions de $500 \mu\text{J}$ d'énergie. Ceci est illustré par la figure IV.7, le xérogel utilisé pour obtenir cette courbe est un sonogel de silice imprégné et dopé à la sulforhodamine 640 (concentration $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$).

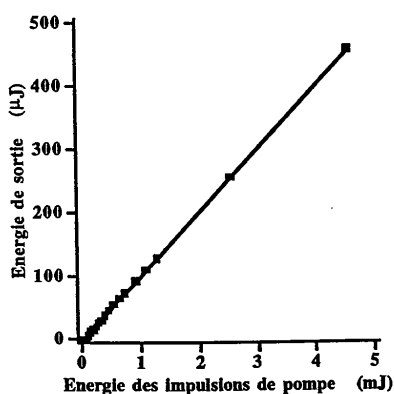


Figure IV.7 : Efficacité maximale, obtenue avec un sonogel de silice imprégné et dopé avec de la sulforhodamine 640 ($C = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$). Le seuil est d'environ $70 \mu\text{J}$ et le rendement de 10,5 %. Une énergie de 0,5 mJ/impulsion peut être expérimentalement extraite de la cavité.

3.2. Accordabilité

Pour un colorant laser donné, sulforhodamine 640 ou rhodamine 6G, nous avons toujours obtenu la même bande d'accordabilité, quelle que soit la nature de la matrice de silice utilisée. Les bandes d'accordabilité correspondant à ces deux colorants sont illustrées par la figure IV.8. Avec la sulforhodamine 640, nous pouvons accorder la cavité de type 2 de 600 à 650 nm. Avec la rhodamine 6G, nous couvrons la bande 550-600 nm.

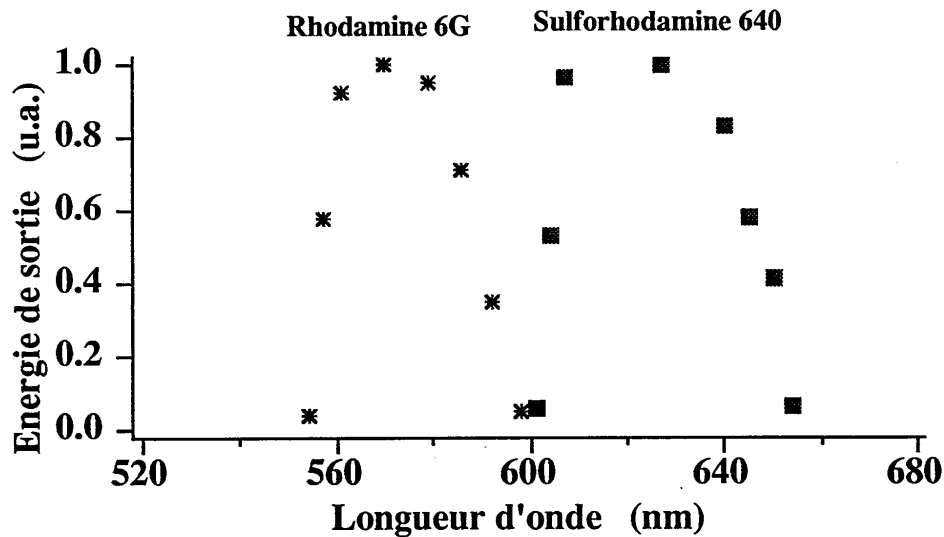


Figure IV.8 : Domaine spectral d'accordabilité de nos lasers à solide. Les xérogels dopés avec de la rhodamine 6G permettent de couvrir la bande 550-600 nm, la sulforhodamine 640 permet quant à elle d'être accordable sur la plage 600-650 nm.

Pour obtenir cette accordabilité, nous avons ajouté à la cavité un élément qui impose un fort filtrage spectral : le réseau en configuration de Littrow. La largeur spectrale des impulsions obtenues est de 2 à 3 nm dans cette configuration.

Ces résultats sont parfaitement en accord avec ce qui est connu en solution et avec les spectres de fluorescence mesurés pour nos échantillons.

L'extension dans le proche infrarouge a été tentée mais sans succès avec la rhodamine 800 et le styril 9. Ces deux derniers colorants, ayant mal réagi à l'acidité du milieu lors de la préparation, ne fluorescent que très peu dans la matrice solide.

3.3. Durée de vie

La détermination expérimentale de la durée de vie consiste à mesurer l'énergie de sortie issue de la cavité laser en fonction du nombre des tirs de pompe qui sont appliqués consécutivement en un même point de l'échantillon. Les décroissances de l'énergie de sortie observées sont rapides. Nous avons été amenés à définir, pour rester en accord avec la littérature, la notion de durée de vie comme étant le nombre d'impulsions délivrées par le xérogel, tel que leur énergie reste supérieure à 10 % de celle de la première impulsion émise par la cavité. Certains auteurs ont choisi des valeurs limites en énergie supérieures à 10%, mais nos mesures intermédiaires nous permettent de comparer nos travaux aux leurs.

La figure IV.9. montre le comportement typique que prennent ces décroissances : plus ou moins rapides et d'allure exponentielle ou multi-exponentielle. Pour un échantillon donné, ces courbes dépendent énormément de l'énergie de pompe utilisée, et la durée de vie diminue lorsque la fréquence des tirs de pompe augmente. Le tableau IV.2 illustre la première partie de ce propos pour un taux de répétition des tirs de pompe de 5 Hz.

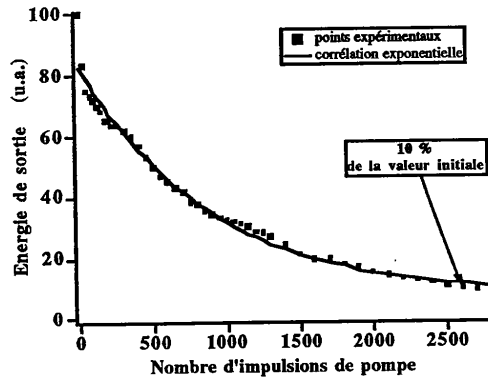


Figure IV.9 : Evolution de l'énergie de sortie de la cavité en fonction du nombre d'impulsions déjà issues du même point de l'échantillon. La courbe expérimentale présentée a été obtenue avec un sonogel de silice imprégné et dopé avec de la sulforhodamine 640 ($C = 4,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l). L'énergie des impulsions de pompe est de $450 \mu\text{J/impulsion}$ et leur fréquence de 5 Hz.

Nous avons déjà indiqué dans l'introduction de ce chapitre que la dégradation du colorant pouvait avoir deux origines : thermodégradation ou photodégradation. L'expérience suivante permet d'étudier l'importance relative de ces deux mécanismes. Pendant la mesure de la décroissance de l'énergie de sortie, on interrompt le pompage pendant un temps plus ou moins long, de 1 seconde à quelques minutes. Nous avons vu lors de l'étude de la porosité que même avec une porosité de type ouverte, de tels intervalles de temps sont insuffisants pour permettre une réhomogénéisation des molécules de colorants dans la matrice.

Deux effets sont alors observés. Pour de faibles fréquences et/ou énergies de pompage, l'énergie de sortie reprend, après l'interruption, la valeur qu'elle avait avant l'interruption. La mesure de la durée de vie n'est donc pas perturbée. Pour de forts taux de répétition et/ou de fortes énergies de pompe, l'énergie de sortie est plus faible après l'interruption qu'avant. Cette interruption va donc tendre à diminuer la durée de vie.

Ces deux comportements permettent de faire la part des choses. Dans le premier cas, la dégradation qui précède l'interruption du pompage optique est d'origine lumineuse, c'est l'absorption des molécules qui les détruit, et ceci n'a lieu que si les molécules sont optiquement excitées. Dans le second cas, les molécules sont détruites en l'absence d'éclairement et ceci uniquement pendant ou après une séquence de tirs qui a échauffé le matériau. La dégradation qui a eu lieu pendant l'interruption est due à la destruction d'origine thermique des molécules de colorant.

Pendant les séquences de pompage optique, ces deux phénomènes (la photodégradation et la thermodégradation des molécules de colorant) s'ajoutent.

Sur la figure IV.10 sont représentées les décroissances de l'énergie de sortie de trois échantillons synthétisés dans les mêmes conditions mais dopés avec les trois formes différentes de rhodamine 6G commercialisées (chlorure, tétrafluoroborate, perchlorate). Les expériences étant menées dans les mêmes conditions, nous ne voyons pas de différence sensible entre ces trois formes du colorant comme l'ont rapportés Gromov *et al.* dans leur matrice plastique [Gromov 85]⁷⁹.

Nous pouvons dire que les plus grandes durées de vie sont obtenues pour les plus fortes concentrations étudiées ($4,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l) [Tableau IV.2] et les plus fortes énergies de pompe (500 μ J/impulsion). Nous interprétons cela en disant que pour une concentration plus forte que la concentration optimale (du point de vue du rendement), le "réservoir" des molécules

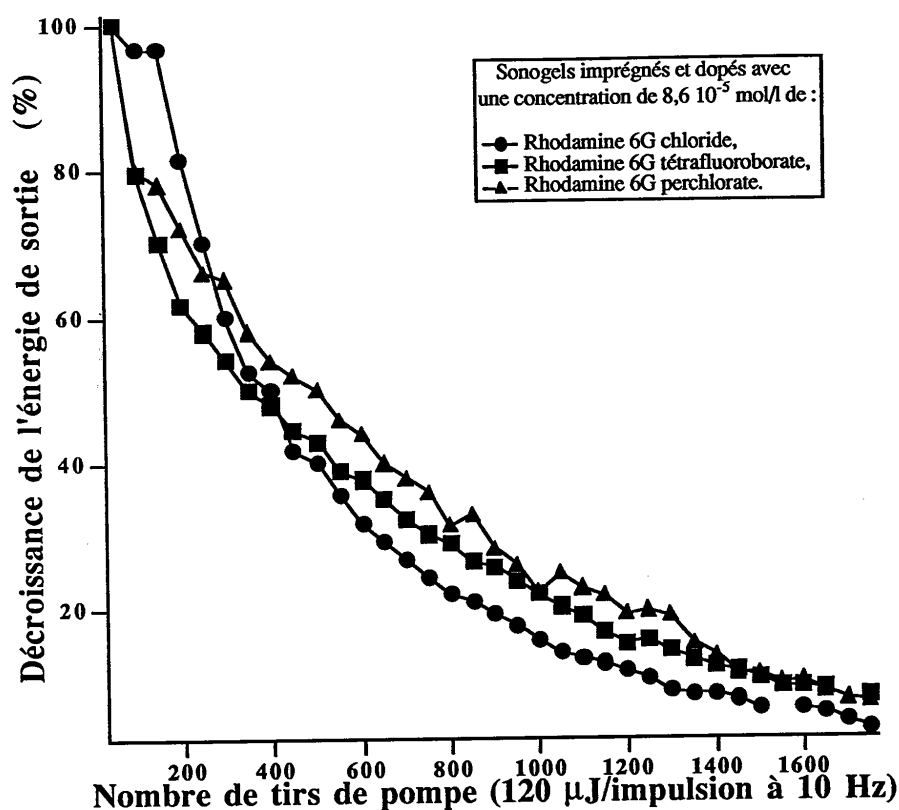


Figure IV.10 : Evolution de l'énergie de sortie obtenue dans les mêmes conditions avec des xérogels dopés avec les trois formes commerciales de la rhodamine 6G. Aucune différence notable n'est observée dans nos matrices inorganiques.

durée de vie (nombre de tirs)	concentration en colorant dans le sol initial (mol/l)		
	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
gel classique imprégné	< 100	400	1 700
sonogel imprégné	200	800	2 600

Tableau IV.2 : Durée de vie obtenue en fonction de la concentration de sulforhodamine 640 dans différents xérogels dopés, pour une fréquence des tirs de pompe de 5 Hz.

disponibles est plus grand et que, malgré la dégradation de certaines d'entre elles, il en reste tout de même assez pour donner naissance à un effet laser pendant quelques tirs supplémentaires. Néanmoins, la dégradation des molécules de colorant remonte le seuil et abaisse le rendement. C'est pour cela qu'il vaut mieux utiliser une énergie de pompe nettement supérieure au seuil. Dans notre cas, il s'agit de $500 \mu\text{J}$ alors que le seuil se situe en dessous de $100 \mu\text{J}$. Remarquons qu'augmenter trop la concentration ne servirait à rien, car on ne pourrait pas pomper efficacement l'échantillon qui absorberait tout sur sa face avant tandis que les réabsorptions sur la face arrière empêcheraient toute émission laser (les pertes seraient trop fortes, le seuil trop haut). Ayant ainsi un mauvais rendement initial, celui-ci peut être augmenté momentanément si les molécules détruites diminuent les pertes par absorption dans la cavité sans pour autant diminuer le gain dans celle-ci (le seuil décroît). Pour une concentration trop forte en rhodamine 6G, par exemple 5.10^{-4} mol/l , cela est effectivement observé, comme le montre la figure IV.11.

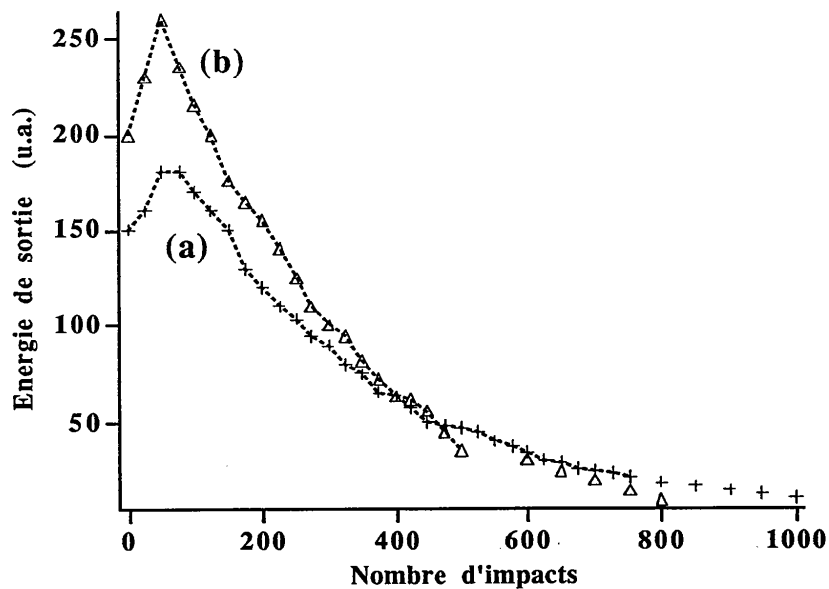


Figure IV.11 : Evolution de l'énergie de sortie, obtenue avec des échantillons trop concentrés, en fonction du nombre d'impulsions déjà émises. La concentration volumique en molécules de colorant des xérogels étant trop importante, le rendement initial de la cavité est faible. Par suite de la destruction progressive des molécules de colorant, la concentration devient plus adaptée et le rendement croît pendant la production des premières impulsions laser. Un maximum est atteint et l'évolution de l'énergie de sortie reprend alors le comportement classique : elle décroît au fur et à mesure des impulsions produites. Les résultats présentés sur ces courbes ont été obtenus avec des sonogels de silice imprégnés et dopés avec de la rhodamine 6G tétrafluoroborate (a) et perchlorate (b) ($C = 4,7.10^{-4} \text{ mol/l}$).

Nous avons vu que la durée de vie d'un point de l'échantillon est limitée par deux causes : la photo-dégradation et la thermodégradation des molécules organiques. Ces effets sont liés au choix même des molécules de colorant utilisé. L'incorporation de ces molécules dans une matrice solide a pourtant augmenté leur stabilité chimique [Avnir 84, Hirsch 90]^{90,97}. Des études de photostabilité ont montré que cette augmentation est plus forte dans des matrices de type organique que dans des matrices de type inorganique. Ces travaux ont également mis en évidence que certains colorants sont exceptionnellement stables dans ces matrices solides : les pérylènes de BASF, par exemple, sont dix fois moins détruits par 25 heures d'éclairement que la rhodamine 6G par 2 heures 30 du même éclairement visible [Hirsch 91]⁹⁸. Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II, nous n'avons pas encore incorporé ces colorants dans les matrices obtenues par hydrolyse rapide, car ils précipitent lorsqu'ils sont mis en contact avec l'eau.

En conclusion, nous dirons que nous avons maintenant obtenu des durées de vie qui, même modestes, sont suffisantes pour de nombreuses applications. La durée de vie de matériaux laser étudiés étant indubitablement liée au couple colorant/matrice, des colorants plus stables doivent être recherchés pour chaque type de matrice. Les matrices organiques ou matrices mixtes organiques/inorganiques devront faire l'objet d'un soin particulier car il semblerait que la photostabilité de la plupart des colorants connus soit augmentée dans ce type de matrice. Il semble de plus que l'efficacité des colorants qui y sont incorporés est également supérieure à celle que ces mêmes colorants montrent dans les matrices totalement inorganiques [Altman 91, Gettemy 91]^{99,100}.

Un déplacement mécanique de l'échantillon (transversalement aux faisceaux de pompe et d'émission) et un éventuel refroidissement de celui-ci pourraient peut être permettre un fonctionnement impulsionnel stable de notre cavité laser à solide pendant beaucoup plus longtemps. Mais ceci n'était pas notre objectif premier.

3.4. Longévité

Le quatrième paramètre auquel nous nous sommes intéressés est la longévité des échantillons. Au cours de ce travail de thèse, nous avons observé que les performances des matériaux étudiés décroissaient au cours du temps, indépendamment de leur utilisation en tant que milieu laser. Cette décroissance peut être plus ou moins rapide, et a lieu principalement

après une phase d'opacification et retour à l'état de transparence (cf chapitre III paragraphe 6). Un sonogel de silice non imprégné dopé avec de la sulforhodamine 640 peut ainsi présenter un rendement voisin de 10 % dans la cavité du type 2, puis voir son efficacité réduite à 5 % après une phase d'opacification d'une semaine. Une deuxième phase d'opacification aussi longue que la première diminue encore le rendement aux alentours de 2 %. Après une troisième phase d'opacification de même durée, le matériau n'est plus apte à produire une émission laser. D'autres échantillons (des sonogels imprégnés de silice et dopés avec de la sulforhodamine 640) pour lesquels le rendement était voisin de 10 %, ont également été rendus inaptes à une utilisation comme milieu à gain, après une seule phase d'opacification mais de durée plus longue (1 mois environ). Qualitativement, nous avons observé que ces gels dopés qui ne permettent plus d'obtenir d'émission laser ne fluorescent plus que très peu. C'est donc bien à une diminution du gain et non à une augmentation des pertes qu'est due cette décroissance des performances des échantillons.

Nous avons également observé que les pertes de rendement sont corrélées aux pertes de masse de l'échantillon. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre III, ces pertes de masse sont interprétées comme étant dues à l'évaporation d'une partie du liquide baignant les pores.

Ce phénomène de vieillissement plus ou moins rapide a probablement été la cause d'échec sur certains types de matrices non imprégnées qui ont été étudiés (au début de ce travail) trop longtemps après leur synthèse. Ce délai est dû au fait qu'après la synthèse, il fallait déplacer les échantillons de Montpellier (où ils sont synthétisés) à Orsay (où ils sont étudiés) et surtout qu'il fallait les polir. Certains laboratoires étrangers ont fait état de gels dont les performances laser ont une longévité de 20 minutes après la synthèse ! Nous sommes loin d'étudier les gels dans des délais si brefs, et nous avons donc dès le début de l'étude porté notre attention sur les xérogels qui présentaient de bonnes caractéristiques de longévité (de l'ordre de quelques semaines au minimum).

Avant l'utilisation du procédé d'imprégnation, les performances, en terme de vieillissement, étaient à l'avantage des sonogels qui conservaient leurs propriétés optiques plus longtemps que les gels classiques. L'opacification spontanée des sonogels était également moins fréquente que celle des gels classiques.

La technique d'imprégnation des gels a permis de franchir un pas décisif. Les meilleures performances laser que nous ayons obtenues l'ont été avec des sonogels imprégnés âgés de 6 mois.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le procédé d'imprégnation conduit à boucher partiellement les pores de la matrice, surtout en surface de l'échantillon. Nous pensons que cela retarde l'évaporation du liquide interstitiel en rendant cette évaporation beaucoup plus lente. Un gel non imprégné se dessèche plus vite qu'un gel imprégné. Un temps chaud et sec accélère le processus alors qu'un temps froid et humide affecte peu les gels. Ceci est à rapprocher des phénomènes d'opacification spontanée qui, souvent observés à Orsay, ne l'ont été qu'une fois, à Montpellier, au bord de la mer (c'était pendant la période très chaude et sèche du mois de juillet 1991). Les climats de Montpellier et d'Orsay ne sont pas du tout les mêmes, et il nous a fallu longtemps pour comprendre ce phénomène car nous n'observions pas les mêmes comportements au cours du temps dans nos deux laboratoires. Il est donc clair que ces gels sont très sensibles aux conditions atmosphériques, et qu'en particulier ils "s'abîment" en atmosphère sèche. Le procédé d'imprégnation a notablement diminué cette sensibilité à l'atmosphère sans toutefois la supprimer.

Certains échantillons (1 cm^3) ont été conservés dans des boîtes fermées de petit volume (3 cm^3). L'évolution des gels est alors encore ralentie et ceci est important si l'on pense à un stockage de ces produits avant leur utilisation. L'évaporation de la phase liquide des échantillons sature très rapidement l'hygrométrie de l'atmosphère de la boîte et l'évaporation est stoppée. Dans nos conditions expérimentales, celle-ci reprend chaque fois que nous sortons l'échantillon de sa boîte, pour l'étudier.

L'étude de l'indice de ces matériaux nous a montré que la structure solide de ceux-ci évolue au fil des mois. Nous n'avons pas, pour le moment, d'indication nous permettant de penser que cette évolution de la phase solide est corrélée à l'efficacité du matériau utilisé en tant que milieu à gain d'une cavité laser.

En conclusion, nous dirons que la longévité des échantillons est liée à l'évaporation plus ou moins rapide du liquide interstitiel baignant leurs pores. Cette évaporation est notablement ralentie par le procédé d'imprégnation qui diminue les échanges liquide \leftrightarrow gaz entre la matrice et l'atmosphère. Dans un volume (atmosphérique) confiné, un équilibre peut s'établir entre l'humidité d'un échantillon et l'hygrométrie de cette atmosphère, cet équilibre suspend le dessèchement du matériau, qui semble alors conserver ses propriétés de milieu à gain pour une cavité laser.

3.5. Problèmes thermiques

Dès le début de l'utilisation des gels dans des cavités laser, nous avons été confrontés à d'importants problèmes thermiques. Ceux-ci nous ont tout de suite conduit à diminuer la cadence de tir du laser de pompe de 50 Hz (cadence maximale) à 10 Hz voire 0,5 Hz (minimum accessible). La figure IV.12 en montre la nécessité. Nous y voyons les photos du profil transverse du faisceau de sortie de la cavité laser de type 2 utilisant un sonogel dopé avec de la sulforhodamine et pompé avec 1,35 mJ/impulsion, en monocoup (a), à 2 Hz (b) et à 50 Hz (c) (les photos sont prises quelques secondes après le début du pompage). En monocoup le faisceau de sortie présente un beau profil voisin de TEM₀₀, à 2 Hz l'énergie diminue et le profil spatial se détériore, et à 50 Hz il n'y a plus aucune émission !

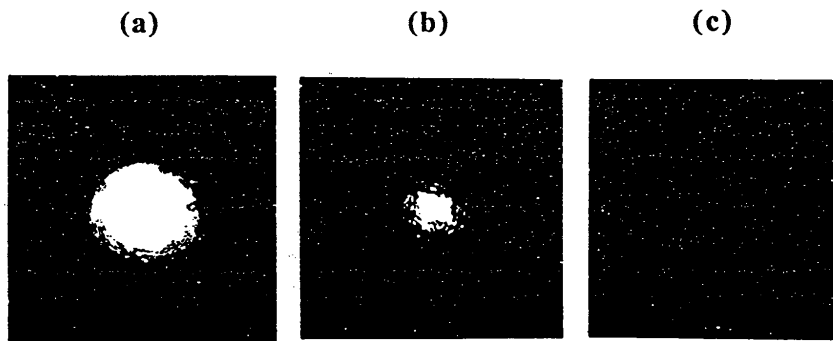


Figure IV.12 : Ces photos sont celles du profil spatial du faisceau laser issu de la cavité de type 2. Le milieu à gain est un gel classique de silice dopé avec de la sulforhodamine 640, il est pompé avec une énergie de 1,35 mJ/impulsion. La première photo (a) est prise pour un fonctionnement monocoup. Les deux photos suivantes correspondent à des fréquences de tirs de 2 Hz (b) et 50 Hz (c). Ces photos sont prises quelques secondes après le début de la séquence des tirs de pompe.

Ces problèmes peuvent être analysés de différentes façons. Toutes les expériences qui vont être présentées dans cette partie ont été conduites avec de la sulforhodamine 640, mais des résultats analogues ont été observés avec la rhodamine 6G.

Tout d'abord, pour isoler les problèmes thermiques dus au colorant organique seul, nous avons remplacé dans la cavité le xérogel par une cuve de colorant en solution, avec la même

concentration et la même épaisseur. Avec une cuve de colorant, l'agitation thermique des molécules de colorant en solution réhomogénéise constamment l'ensemble de la cuve. Si nous soumettons un point de la cuve à un pompage optique, la destruction des molécules de colorant et les problèmes thermiques détériorent le profil spatial du faisceau émis par la cavité. Néanmoins, un équilibre entre réhomogénéisation et destruction est rapidement atteint et la cavité peut ainsi émettre de façon relativement stable des millions d'impulsions. La cadence choisie était de 50 Hz et le miroir de sortie avait une transmission de 80%. Nous avons mesuré l'énergie de sortie du laser en régime stationnaire en fonction de l'énergie de pompage. Ces résultats sont illustrés par la figure IV.13. Les valeurs obtenues sont des minima auxquels nous pourrions prétendre dans les gels en l'absence de problèmes thermiques.

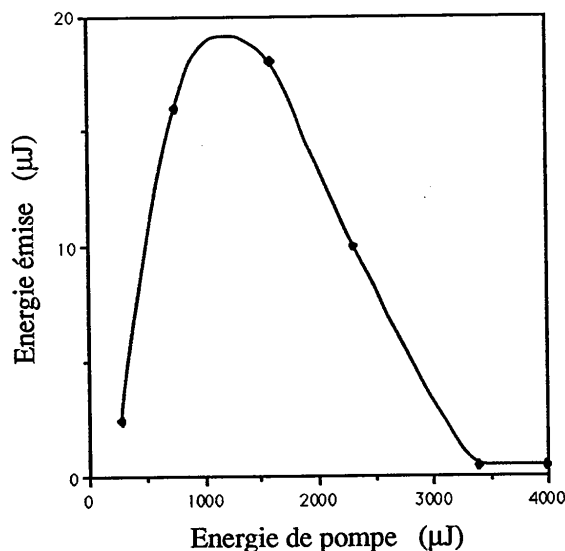


Figure IV.13 : Energies des impulsions issues de la cavité de type 2 en fonction de l'énergie des impulsions de pompe, en régime stable. Le milieu à gain utilisé est une cuve de colorant..

Dans cette expérience avec la cuve de colorant, nous avons également photographié avec un polaroïd le profil transverse de l'impulsion issue de la cavité. Pour ne pas saturer la pellicule photographique, une densité a été placée devant l'objectif et le choix a été fait de laisser la même densité sur le faisceau de sortie pour toutes les énergies de pompe afin de pouvoir comparer directement les teintes de gris sur les photographies qui sont présentées sur la figure IV.14. Sur les trois premières photographies, nous pouvons constater l'augmentation de l'énergie émise

par la cavité. Sur les trois dernières photographies, on visualise la dégradation du profil transverse et l'extinction progressive du faisceau lorsque nous augmentons trop l'énergie des impulsions de pompe. Sur la figure IV.15, nous faisons la comparaison entre le fonctionnement à 50 Hz et le fonctionnement monocoup; cette figure est donc le pendant pour une cuve de la figure IV.12. La dégradation des impulsions émises par la cavité est dans ce cas observée avec une cuve de colorant en solution, tout comme cette dégradation était observée avec les xérogels dopés. L'extinction progressive du faisceau que nous notons est due à une véritable opacification du colorant ainsi que le démontre l'expérience suivante, représentée figure IV.16, où l'on utilise encore une cuve de colorant. A l'aide d'un profilomètre nous visualisons le profil spatial transverse moyen du faisceau d'un laser hélium-néon continu. Celui-ci simule les caractéristiques (waist et divergence) du faisceau laser dans la cavité, il est focalisé sur la cuve avec un waist de 800 μm . Ce dernier correspond au waist du faisceau de pompe et ceux-ci sont superposés au niveau de l'échantillon. Le laser Nd:YAG doublé en fréquence fonctionne toujours à 50 Hz.

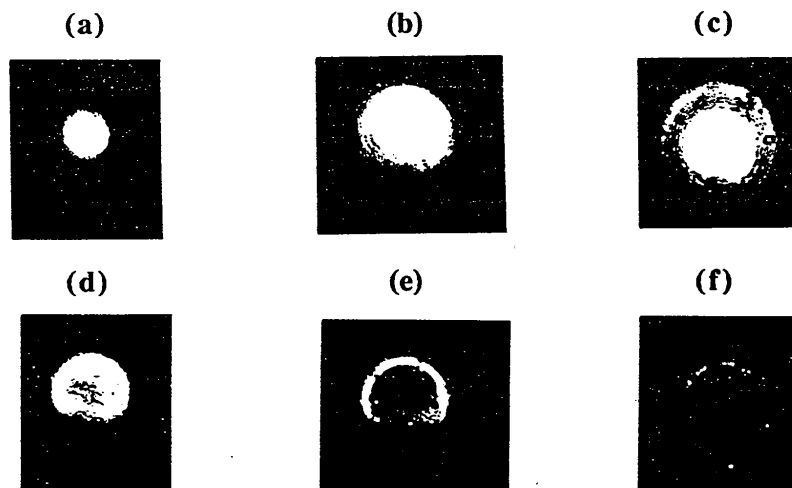


Figure IV.14 : Cette figure présente les photos du profil spatial du faisceau laser issu de la cavité de type 2. Le milieu à gain est une cuve de colorant de caractéristiques (épaisseur, concentration) identiques au xérogel utilisé pour obtenir les photos de la figure IV.12. L'énergie des tirs de pompe est croissante et prend successivement les valeurs 280 (a), 760 (b), 1600 (c), 2300 (d), 3400 (e) et 4000 (f) μJ /impulsion. La fréquence des tirs est de 50 Hz. Sur les trois premières photos on constate que le faisceau laser photographié grossit : cela est dû à l'augmentation de l'énergie des impulsions émises qui saturent la pellicule photo sur une zone radialement plus importante. Les trois dernières photos montrent clairement la chute en puissance du faisceau de sortie ainsi que la dégradation de son profil transverse.

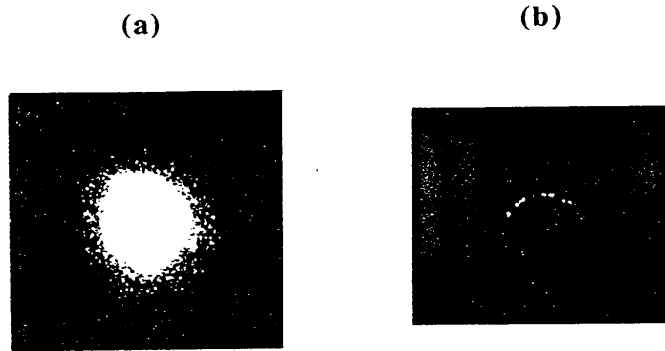


Figure IV.15 : Ces photos sont obtenues avec le même montage que celui de la figure précédente. L'énergie de pompe est de 4 mJ/impulsion et la cadence de fonctionnement est monocoup (a) ou de 50 Hz (b). L'effet observé est identique à celui présenté sur la figure IV.12 avec des xérogels dopés. La dégradation observée du faisceau est due au colorant et non à la matrice solide.

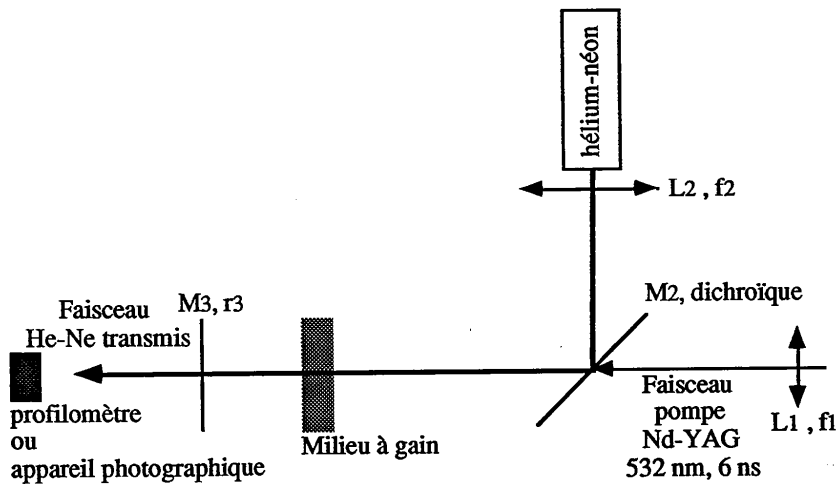


Figure IV.16 : Cavité simulée de type 2. Le miroir M_1 de la cavité a été enlevé. Un faisceau hélium-néon continu focalisé par une lentille L_2 simule (waist et divergence) le faisceau laser normalement émis par la cavité. Nous pouvons alors observer les problèmes thermiques de transmission du colorant et faire des mesures de gain à 633 nm.

Sur les photographies présentées sur la figure IV.17, nous voyons clairement qu'une énergie de pompe croissante opacifie radialement la zone du waist et que la lumière du faisceau sonde est diffusée en anneau sur la périphérie. Des résultats similaires ont été obtenus avec des xérogels dopés.

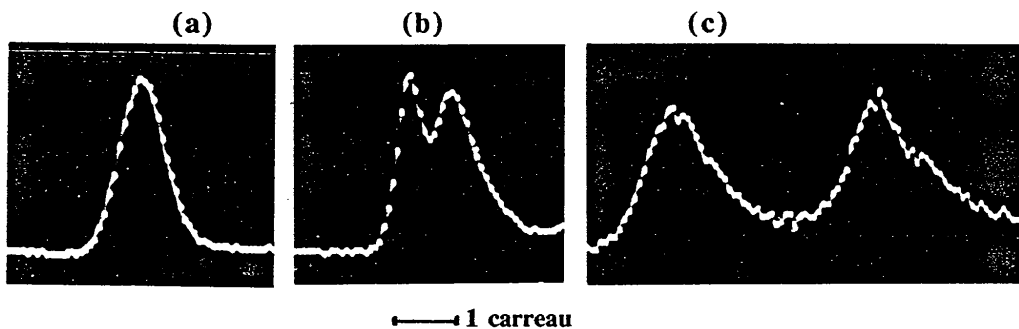


Figure IV.17 : Ces courbes représentent le profil transversal d'un faisceau hélium-néon continu transmis par une cuve de colorant, en l'absence de pompe (a), le colorant étant pompé à 50 Hz avec une énergie de 0,3 μJ /impulsion (b), et avec 3,8 mJ/impulsion (c). Ces profils sont obtenus à l'aide d'un mesureur de profil spatial qui consiste à ne laisser passer vers une photodiode que la partie de faisceau traversant un trou de 10 μm . Le dernier se déplace devant le faisceau et l'échelle des abscisses des photos est de 400 μm /carreau. Attention aux échelles verticales qui sont différentes suivant les photos : 20, 20 et 5 mV/carreau. La zone optiquement pompée est opacifiée à la longueur d'onde de 633 nm.

Les expériences précédentes ont démontré l'existence du problème thermique lorsque l'on utilise tant les échantillons xérogels que les cuves de colorant comme milieu à gain d'une cavité laser. Les relevés spectraux de la figure IV.18 illustrent les conséquences: ils représentent les spectres en longueur d'onde de l'impulsion issue de la cavité de type 2 fonctionnant à 5 Hz avec un xérogel dopé à la sulforhodamine 640. Entre chaque acquisition d'une impulsion unique, il s'est écoulé une minute. L'émission laser a lieu vers 630 nm. L'émission pour $t=0$ est rappelée sur chaque courbe afin de faciliter la comparaison. On note très clairement l'écroulement de l'impulsion et finalement, au bout de quelques minutes, nous n'avons plus que de la superfluorescence caractérisée par un spectre très élargi. Entre la quatrième et la cinquième minute le pompage est interrompu, ce qu'illustre la photographie e. La photographie f démontre alors les capacités de récupération partielle de l'échantillon en 1 minute. L'effondrement suivant est plus rapide qu'au début de l'expérience, comme l'illustre la photographie g.

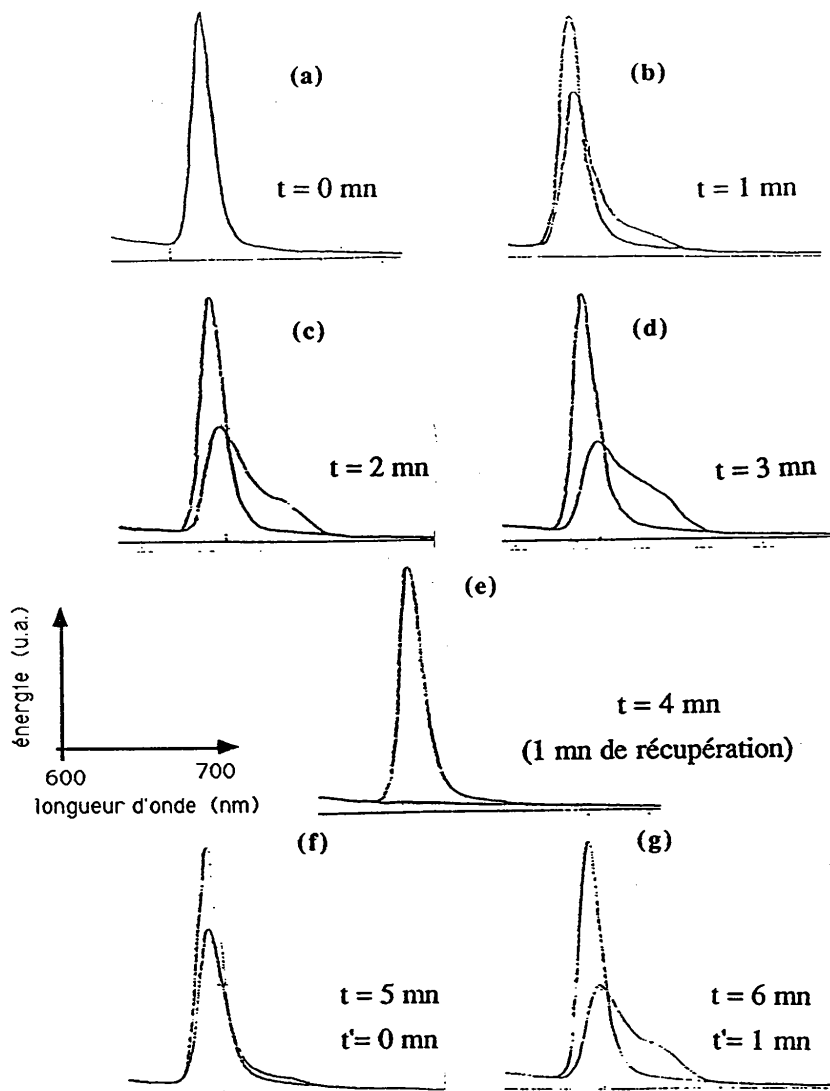


Figure IV.18 : Ces spectres sont ceux d'impulsions laser. Le milieu à gain est un xérogel dopé à la sulforhodamine 640, il est excité à la cadence de 5 Hz. Le premier spectre (a) est celui qui correspond au premier tir (il est rappelé sur tous les autres graphes). Les spectres suivants (b à g) ont été relevés toutes les minutes. Sur les quatre premiers graphes (a à d), on voit très clairement la dégradation du spectre des impulsions au cours du temps. Puis le pompage a été interrompu pendant une minute (durant la cinquième minute), graphe e. Les graphes suivants illustrent respectivement la capacité de récupération partielle de l'échantillon (f), et la dégradation rapide (g) qui suit cette récupération.

En reprenant notre montage de la figure IV.16 de cavité simulée, sondée par un laser hélium-néon continu, nous avons effectué des mesures d'amplification à 633 nm en fonction de

la fréquence des tirs de pompe, en faisant varier celle-ci de 50 à 0,5 Hz. Nous avons mesuré le signal total S_t (sonde allumée) et le signal de fluorescence S_f (sonde éteinte). En l'absence de pompe, le signal de sonde transmis a une valeur S_i . Nous avons alors calculé le gain $G = (S_t - S_f)/S_i$, et le rapport signal à bruit $S/B = (S_t - S_f)/S_f$. Cela a été réalisé pour trois valeurs de l'énergie de pompe: une forte (F : 3300 $\mu\text{J}/\text{impulsion}$), une moyenne (M : 600 $\mu\text{J}/\text{impulsion}$), et une petite (P : 280 $\mu\text{J}/\text{impulsion}$). Les résultats expérimentaux relatifs aux signaux S_t et S_f sont présentés sous forme graphique sur la figure IV.19. Le gain G et le rapport signal à bruit S/B sont, eux, présentés sur la figure IV.20.

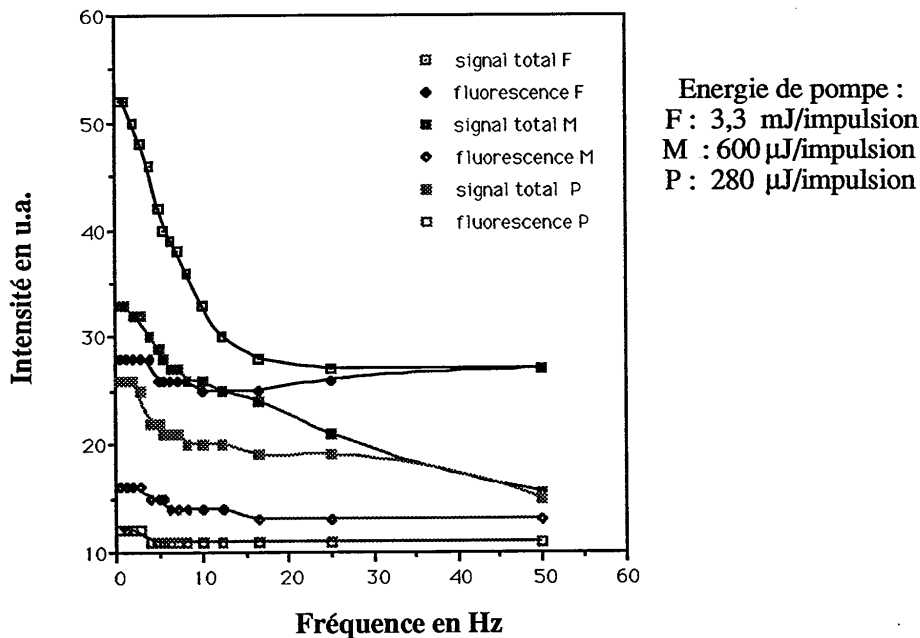


Figure IV.19 : Energies totales (signal amplifié et fluorescence) et énergies de fluorescence (seule) mesurées.

On peut ainsi mieux se rendre compte de l'importance de la fréquence de tir et déterminer des seuils en puissance moyenne admissibles par l'échantillon pour avoir un rapport S/B plus grand qu'une valeur fixée R_d . Le seuil se calcule en multipliant l'énergie d'une impulsion de pompe par le nombre de ces impulsions pendant une seconde. En reprenant la figure IV.20.b, nous pouvons calculer que pour $R_d=1$, il ne faut pas injecter une énergie supérieure à 1400 μJ pendant une seconde, soit une puissance moyenne de 1,4 mW.

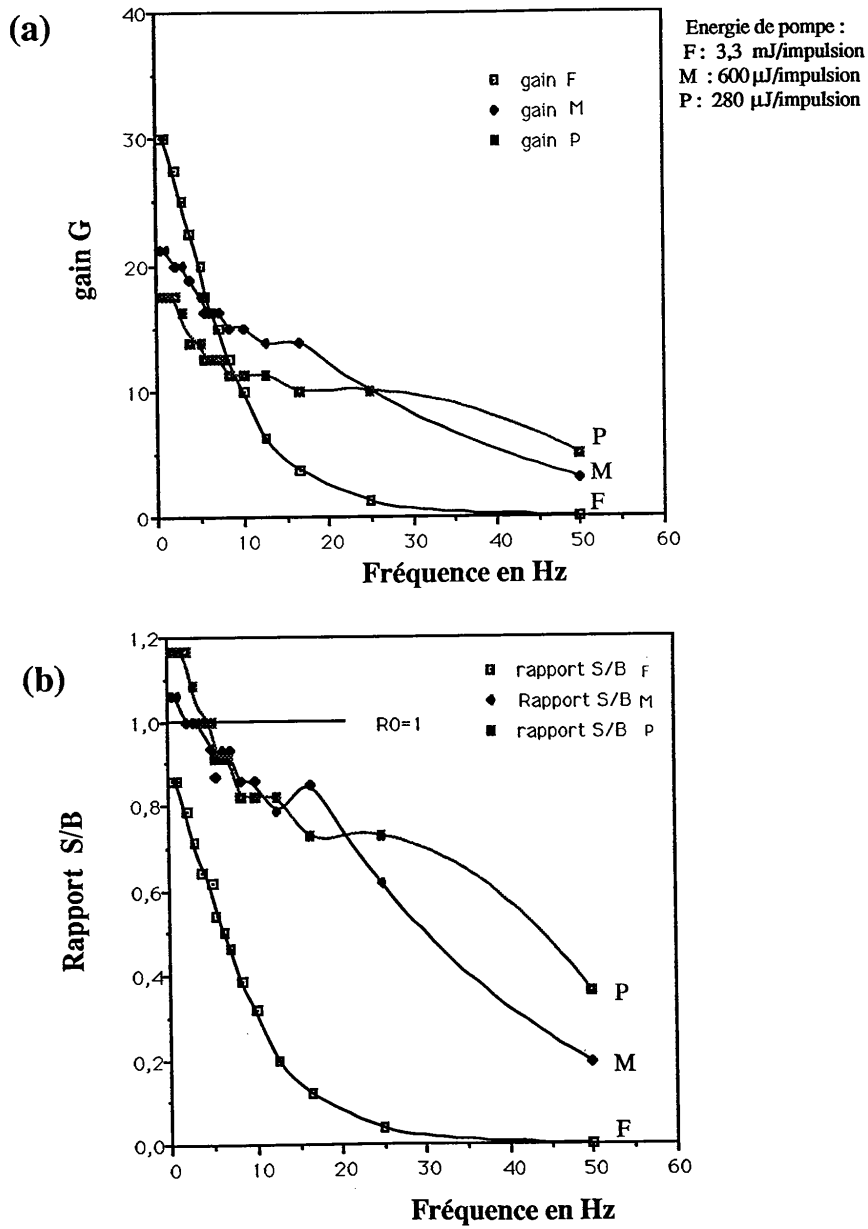


Figure IV.20 : Gain G (a) et rapport signal/bruit S/B (b) calculés.

La conclusion sur ces problèmes thermiques rejoint en partie celle relative à la durée de vie des échantillons. En effet, les problèmes thermiques ont également pour conséquence de détruire les molécules organiques, comme nous l'avons vu précédemment. Des solutions à ces problèmes peuvent consister, en régime de fonctionnement impulsif laser, à déplacer continûment le matériau transversalement au faisceau émis ou à le refroidir. Une autre voie a été suivie : augmenter la conductivité thermique de la matrice. Cela a été réalisé en densifiant l'échantillon avec le procédé d'imprégnation. Une autre façon d'augmenter la conductivité thermique des matériaux étudiés pourrait consister à remplacer partiellement (ou totalement) la silice par des oxydes de métaux thermiquement plus conducteur, de l'alumine par exemple.

4. CONCLUSIONS - PERSPECTIVES

Les xérogels dopés que nous avons étudiés ont vu leur synthèse modifiée pendant la durée de ce travail. Ces modifications nous ont amenés à produire et à étudier des matériaux dont les possibilités d'utilisation intéressante en tant que milieu à gain d'une cavité laser ont été très clairement démontrées [Canva 91]¹⁰¹. Six mois après leur synthèse, conservés dans une boîte, ces milieux présentent toujours des rendements de 10 % et sont toujours accordables. Chaque point de ces gels dopés a une durée de vie de quelques milliers de tirs. Ces performances ont pu être obtenues dans une matrice à base d'oxyde de silicium uniquement, en alliant les techniques de sonocatalyse et d'imprégnation.

La suite de ce travail va consister dans un premier temps à poursuivre la voie tracée. Par exemple, nous pouvons réimprégner les gels ou y incorporer des matériaux tels que le titane (pour augmenter la dureté de la matrice) ou l'aluminium (pour augmenter sa conductivité thermique). Parallèlement, des recherches devront être menées sur les structures mixtes organiques/inorganiques. En effet, nos travaux nous ont conduits à conclure que les colorants que nous avons utilisés jusqu'alors fluorescent beaucoup s'ils sont en milieu liquide et très peu s'ils se trouvent prisonniers d'une structure sèche inorganique. L'imprégnation permet de conserver plus longtemps un milieu liquide dans les pores. L'incorporation à la matrice de groupements organiques attacherait ces derniers à la surface des pores et l'environnement vu par les colorants serait alors organique. Cet environnement favorable ne serait plus volatil. Il faudra néanmoins prêter l'attention à ne pas perdre les bonnes propriétés mécaniques indispensables à la mise en forme et au polissage des matériaux.

Des premiers résultats expérimentaux obtenus, avec trois échantillons dopés avec de la

rhodamine 6G, dont les matrices mixtes organiques/inorganiques sont de type ORMOSIL, confortent les conclusions que nous venons d'énoncer. Quoique de qualité optique moins bonne que les échantillons habituellement étudiés (ces dernières matrices ORMOSILS ne sont pas optimisées et les pertes par diffusion y sont encore importantes), les rendements obtenus avec la cavité de type 2 sont plus importants que tous ceux que nous avons obtenus jusqu'alors [Fig. IV.21]. Comme nous le pensions également, ces matrices ORMOSILS ont été plus délicates à polir et se sont fracturées. Cela nous a forcés à n'étudier que des morceaux d'échantillons. Une optimisation de ces matrices mixtes organiques/inorganiques devraient augmenter considérablement les qualités de milieux à gain pour cavités laser de ces matériaux dopés et synthétisés par procédé sol-gel. L'incorporation dans les matrices solides de colorants très stables du point de vue photochimique devraient permettre d'accroître beaucoup la durée de vie de nos matériaux laser.

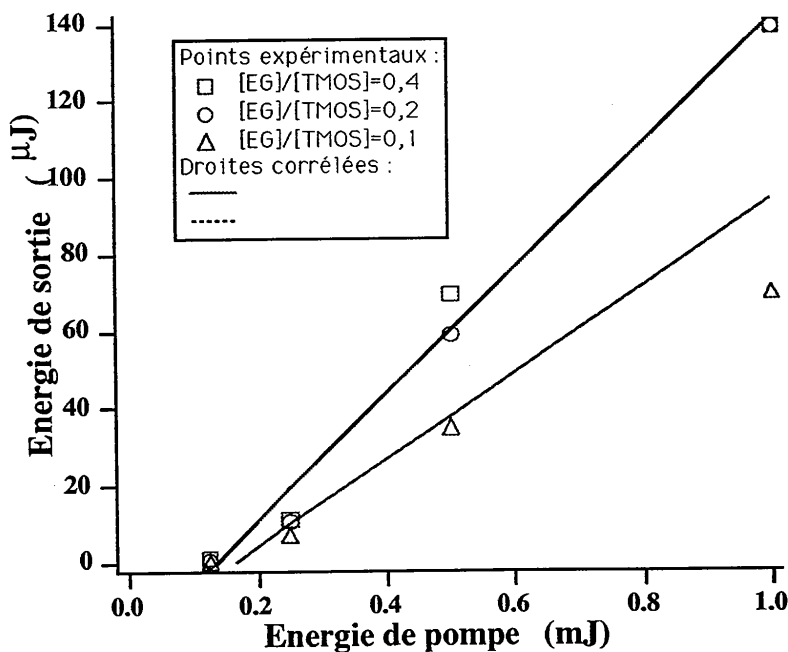


Figure IV.21 : Efficacité de la cavité de type 2 avec trois différents échantillons de type ORMOSIL. Les gels sont tous dopés avec de la rhodamine 6G perchlorate en concentration $4,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Les meilleurs résultats obtenus jusqu'alors l'ont été avec gels de silice (les seuils sont inférieurs à 100 μ J et les rendements de l'ordre de 10 %). Les valeurs obtenues sur les courbes présentées sont largement supérieures : seuil d'environ 100-150 μ J plus élevé que d'habitude et probablement dû à la médiocre qualité optique de ces premiers échantillons d'un nouveau type, et, malgré cela, des rendements de 11 à 16 %.

Pour conclure, nous dirons que de telles structures solides, très peu coûteuses, matrices hôtes pour des colorants organiques laser, pourraient à terme apporter une solution intéressante pour l'utilisation de ces colorants dans le cadre d'applications particulières de lasers solides accordables ne nécessitant pas un temps de vie trop élevé.

Dans ce chapitre nous avons étudié des échantillons obtenus par hydrolyse rapide et caractérisés par un fort taux de fluorescence permettant l'utilisation de ces matériaux comme milieux à gain de lasers solides accordables. Nous avons vu dans le chapitre III que certaines matrices, notamment les matrices inorganiques zircone/silice obtenues par hydrolyse lente, dopées avec des colorants organiques, ne fluoresçaient que très peu ; ces échantillons seront étudiés dans le chapitre suivant à l'aide de montages expérimentaux d'optique non-linéaire qui visent à mettre en évidence l'influence de la matrice sur le comportement des molécules organiques encagées.

CHAPITRE V

INTERACTIONS FORTES - APPLICATIONS :

OPTIQUE NON LINEAIRE

1. INTRODUCTION

Lorsque l'on utilise le procédé sol-gel à hydrolyse lente, la matrice vitreuse se referme autour des molécules dopantes. Nous avons montré dans les chapitres précédents que cela conduit à obtenir une porosité de type fermé et donc des molécules définitivement encagées dans les pores de l'échantillon. Les molécules organiques ont donc, a priori, une interaction avec la matrice beaucoup plus forte dans ce type de xérogels que dans ceux obtenus par hydrolyse rapide. Cette plus forte interaction doit avoir des conséquences sur les libertés de mouvement des molécules organiques dopantes. De plus, la possibilité de greffer des groupements organiques passifs sur les surfaces des pores de la matrice devrait permettre de bien mettre en évidence cette interaction qui doit être modulable en choisissant le procédé de synthèse des échantillons et surtout les précurseurs utilisés. Ces interactions seront étudiées, sur les échantillons préparés à l'Ecole Polytechnique, au travers de deux montages.

Le premier montage est utilisé pour étudier les xérogels dopés avec des molécules organiques qui absorbent à 620 nm, c'est un montage d'absorption saturée résolue en temps. Cette longueur d'onde de 620 nm est celle dont nous disposons le plus facilement sous forme d'impulsions ultra-courtes, à l'époque des expériences tout du moins. Le choix des molécules organiques utilisées pour doper le matériau a porté tout d'abord sur des absorbants saturables utilisés au laboratoire, ils sont choisis dans la famille des triphénylméthanes. Cette famille de colorants absorbants saturables a été abondamment étudiée en phase liquide. Par comparaison, nous pourrions interpréter nos résultats expérimentaux en termes de "viscosité apparente".

Le deuxième montage est utilisé avec les xérogels dopés pour lesquels la longueur d'onde de 620 nm est non résonante. L'étude porte sur la mesure de la biréfringence induite à l'aide d'un montage d'effet Kerr. Les molécules organiques dopantes seront des colorants laser. L'interprétation des résultats expérimentaux se fera en termes "d'énergie de liaison" entre les dopants et la matrice.

2. MESURE DE LA VISCOSITE APPARENTE

Le sens et la détermination du terme "viscosité apparente" proviendront de l'interprétation des résultats d'analyses du temps de désexcitation du premier état singulet excité S_1 vers le niveau fondamental S_0 du vert de malachite. Pour mesurer ce temps de désexcitation, nous

allons saturer l'absorption des xérogels dopés avec du vert de malachite et observer l'évolution de la transmission temporairement induite dans ces échantillons.

Mais au préalable, nous allons expliciter les conditions nécessaires à la saturation d'absorption. Puis nous développerons les conditions de cette mesure expérimentale, et enfin interpréterons les résultats obtenus.

2.1. La saturation d'absorption

Dans le cas de notre matériau, un xérogel dopé par des molécules organiques optiquement actives, l'absorption est due à ces molécules de colorant organique. Les molécules utilisées ont des états énergétiques caractérisés par des bandes d'énergie. Nous avons représenté schématiquement les trois premières sur la figure V.1 : le niveau fondamental S_0 ainsi que les états singulets excités S_1 et S_2 . A partir de son état énergétique fondamental S_0 , la molécule est susceptible d'absorber un photon de longueur d'onde λ_p dont l'énergie $E_{S_0 \rightarrow S_1}$ lui permet d'accéder à son premier état excité S_1 . Une fois dans cet état S_1 , la molécule ne peut plus absorber le photon d'énergie $E_{S_0 \rightarrow S_1}$ car cette énergie ne correspond plus à aucune transition probable (la bande S_2 est située trop bas en énergie et les transitions vers les bandes supérieures S_n sont, soit décalées, soit associées à de faibles sections efficaces). La molécule, dans l'état S_1 , est alors transparente pour cette longueur d'onde λ_p . Pour que le matériau contenant les molécules soit transparent, il faut que toutes les molécules aient quitté l'état fondamental S_0 et soient dans l'état excité S_1 . Pour réaliser cela, il va falloir irradier le matériau avec un nombre de photons supérieur à celui des molécules présentes dans la zone illuminée. La saturation d'absorption est un phénomène quantique. Plus le nombre N_{ph} de photons apportés est élevé, plus le matériau apparaît transparent. L'expression théorique relative à la transmission T du matériau en tenant compte de ce phénomène de saturation d'absorption s'écrit :

$$T = \exp \left(\frac{-\alpha_0 e}{1 + \frac{N_{ph} h \nu_p}{E_F}} \right)$$

où α_0 est le coefficient d'absorption linéaire et e l'épaisseur du matériau. L'énergie de saturation E_F est à comparer à l'énergie $E_p = N_{ph} \cdot h \cdot \nu_p$ apportée par le faisceau d'illumination comportant N_{ph} photons de fréquence ν_p et donc d'énergie $h \nu_p$, h étant la constante de Planck. Les grandeurs E_F et E_p peuvent être rapportées à la surface de la zone illuminée et peuvent donc être comparées en termes de fluence (densité d'énergie par unité de surface).

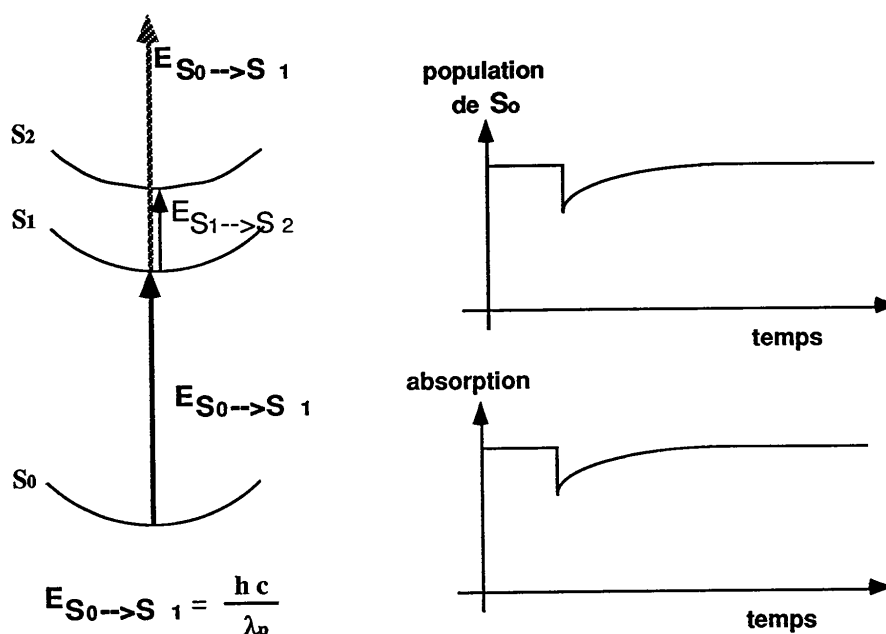


Figure V.1 : Représentation schématique des trois premières bandes d'énergie des molécules utilisées. La transition $S_0 \rightarrow S_1$ est telle que les molécules dans l'état fondamental absorbent les photons de longueur d'onde λ_p . Une fois dans le premier état singulet S_1 , l'énergie du photon associé à la longueur d'onde λ_p ne correspond plus à aucune transition probable. Dépeupler temporairement l'état fondamental revient donc à rendre les molécules temporairement transparentes pour cette longueur d'onde λ_p .

Les premiers dopages ont été réalisés avec la DODCI et le vert de malachite. La DODCI a été dégradée lors de son incorporation dans la structure du xérogel, elle se décolore pendant la gélification, comme nous l'avons signalé et commenté dans le chapitre relatif aux caractéristiques optiques linéaires. Les bons résultats obtenus avec le vert de malachite nous ont conduits à doper la matrice avec des colorants de la même famille : des triphénylméthanés. Nous avons ainsi utilisé le cristal violet, l'éthyl violet, le vert brillant, la fuchsine basique et l'acide rosanique. Les structures des triphénylméthanés utilisés, de formule générale $C(C_6H_5R)_2$ (C_6H_5R') où R et R' sont soit l'hydrogène soit des groupements amines NC_mH_{2m+1} , sont illustrées sur la figure V.2.

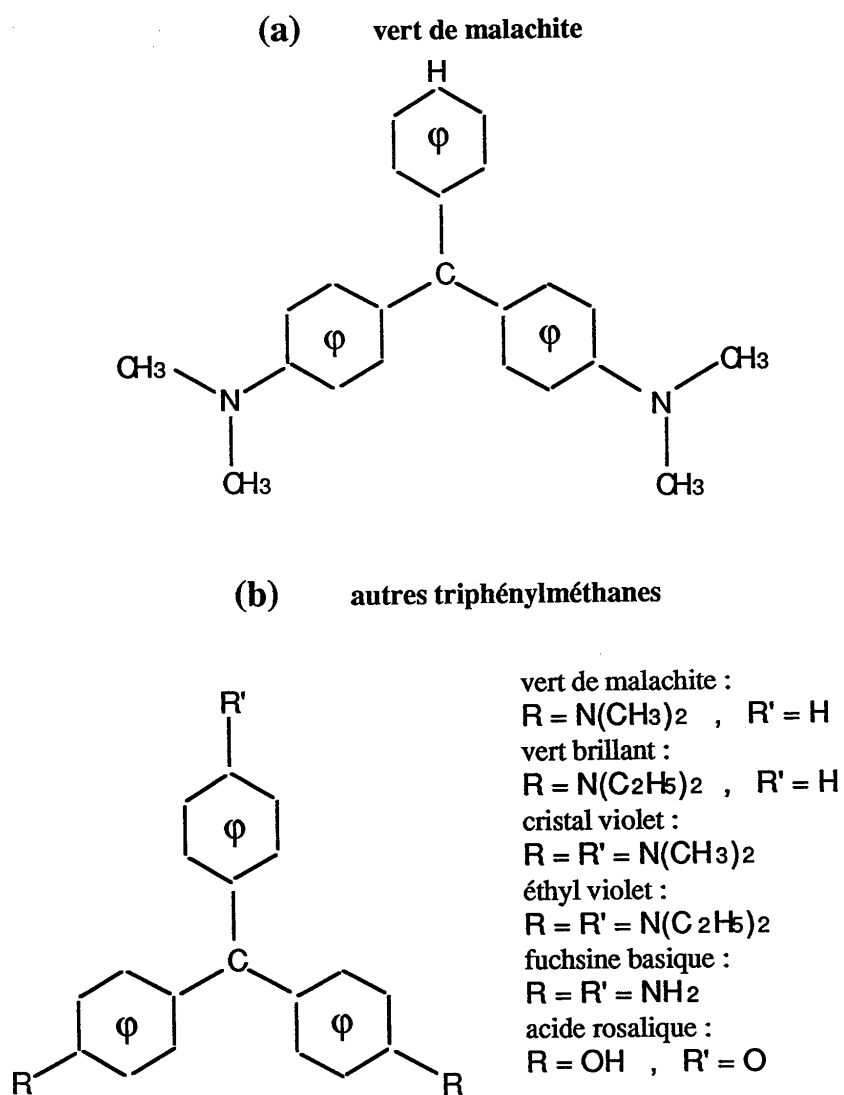


Figure V.2 : Représentation plane de la structure du vert de malachite (a) ainsi que d'autres triphénylméthanes (b).

Les échantillons ayant une épaisseur e de l'ordre du millimètre, la concentration en colorant des xérogels a été fixée à 10^{-4} mol/l. C'est avec une telle concentration que les résultats sont les meilleurs. En effet, pour une concentration de 10^{-3} mol/l le matériau est trop opaque, et pour une concentration de 10^{-5} mol/l il est trop transparent. Pour les échantillons dopés à une concentration de 10^{-4} mol/l, la transmission linéaire à 620 nm est de l'ordre de quelques pour-cent.

Afin de mettre en évidence la saturation de l'absorption du matériau, nous avons relevé sa transmission pour différentes énergies E_p des impulsions ultrabrèves de 100 fs utilisées [Fig. V.3.a]. La durée des impulsions d'excitation est bien plus courte que le temps de recombinaison de l'état excité S_1 de la molécule organique. En termes mathématiques, l'excitation lumineuse se comporte comme un dirac vis à vis de la réponse du matériau. Un résultat typique de transmission qui augmente avec l'énergie du faisceau incident est donné sur la figure V.3.b pour un xérogel ZrO_2-SiO_2 dopé avec du vert de malachite. La tache de focalisation est de 50 μm de diamètre. Pour de faibles énergies E_p , la transmission est linéaire et vaut $T_0 = 3\%$. Sa non linéarité apparaît pour une énergie de seuil de 200 nJ, puis la transmission $T(E_p) = T_0 + \Delta T$ augmente jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de 50 %. Au delà de 50 %, apparaissent des problèmes de blanchiment du colorant qui est photo ou thermo-dégradé. Nous avons corrélé les points expérimentaux avec l'équation citée précédemment [Fig. V.3.b]. L'énergie de saturation E_F trouvée est d'environ 2 μJ . Au delà de cette valeur seuil pour E_p , les problèmes thermiques sont probablement responsables de l'écart croissant entre les points expérimentaux et la courbe théorique.

Il était bien connu que les molécules que nous venons d'étudier ont, diluées en phase liquide, des propriétés d'absorbants saturables. Ces molécules organiques encagées dans les matrices solides ont conservé cette propriété d'absorbant saturable. Les valeurs des énergies mesurées pour induire la saturation d'absorption nous serviront dans l'expérience suivante qui consiste à effectuer l'analyse temporelle du phénomène.

2.2. Montage expérimental de spectroscopie résolue en temps

Ayant vérifié que la saturation d'absorption était possible, nous avons ensuite étudié la dynamique du retour à l'équilibre de la population des molécules excitées au moyen d'un montage optique appelé "pompe et sonde".

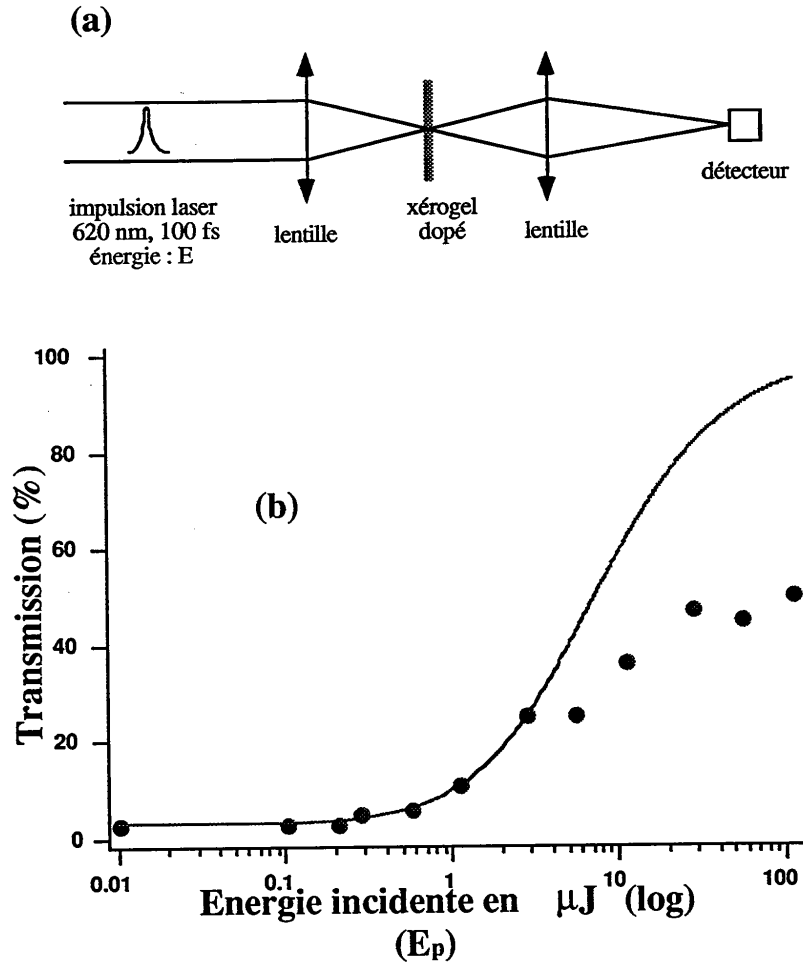


Figure V.3 : Montage expérimental (a) de mesure de la transmission non linéaire d'impulsions femtosecondes à 620 nm par des échantillons dopés. Une lentille focalise l'impulsion sur un diamètre de $50 \mu\text{m}$, l'énergie transmise est détectée par une photodiode via une seconde lentille.

Résultats expérimentaux (b). L'échantillon, d'épaisseur 1 mm, est une matrice Zr-Si dopée avec du vert de malachite ($c \approx 10^{-4} \text{ mol/l}$). Pour de faibles énergies incidentes, la transmission linéaire vaut 3 %. A partir de $0,2 \mu\text{J}$ /impulsion, la transmission croît jusqu'à se stabiliser aux environs de 50 %. Nous avons également représenté la courbe théorique de saturation d'absorption pour une énergie de saturation de $2 \mu\text{J}$ /impulsion soit un flux par impulsion de 80 mJ/cm^2 . L'écart observé entre les points expérimentaux et la courbe théorique est dû à l'apparition d'un problème thermique.

Ce montage optique est présenté sur la figure V.4. Il consiste à séparer une impulsion lumineuse en deux parties d'inégales énergies. La partie la plus énergétique sera appelée *la pompe*, la partie de plus faible énergie sera appelée *la sonde*. Le rapport entre les énergies des deux impulsions dites de pompe et de sonde qui arrivent sur l'échantillon est de 100 à 1. Ces deux impulsions parcourent des trajets différents. Chaque trajet possède une ligne à retard qui est constituée de quatre miroirs orthogonaux entre eux et à 45° des faisceaux optiques [Fig. V.5.a]. Les deux miroirs centraux de ces lignes à retard peuvent être traduits d'avant en arrière parallèlement au faisceau lumineux qui vient s'y réfléchir, ce qui permet d'allonger le trajet optique du faisceau lumineux qui traverse le système sans traduer ni changer l'orientation du faisceau réfléchi. Cet allongement du trajet optique correspond à un retard temporel pour l'impulsion lumineuse et c'est ainsi qu'un tel système est qualifié de ligne à retard. Un allongement spatial de $30 \mu\text{m}$ correspond à un retard temporel de 100 fs. Notre montage permet de contrôler l'allongement spatial avec une précision et un pas de $1 \mu\text{m}$. Les deux impulsions sont focalisées en un même point de l'échantillon. L'intervalle de temps Δt entre leurs instants d'arrivée sur l'échantillon est contrôlé par l'ajustement des lignes à retard [Fig. V.5.b].

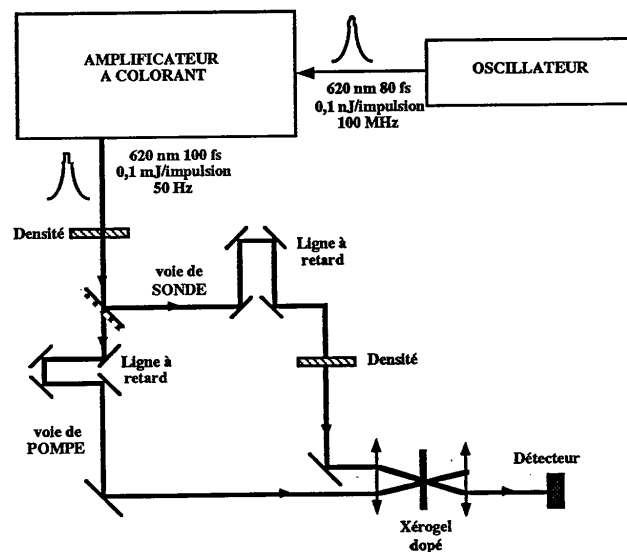


Figure V.4 : Montage expérimental de spectroscopie résolue en temps. Des impulsions femtosecondes, délivrées par un oscillateur à colorant, rendues plus puissantes par un amplificateur à quatre étages, sont divisées en deux. La première partie, de forte énergie, sert à exciter le matériau. La seconde partie, de faible énergie, sert à sonder l'état du matériau après son excitation. Le délai entre l'arrivée sur l'échantillon des deux parties de l'impulsion peut être contrôlé. Nous pouvons donc sonder le matériau à n'importe quel moment après son excitation et ainsi analyser la dynamique temporelle du retour à l'équilibre de l'échantillon.

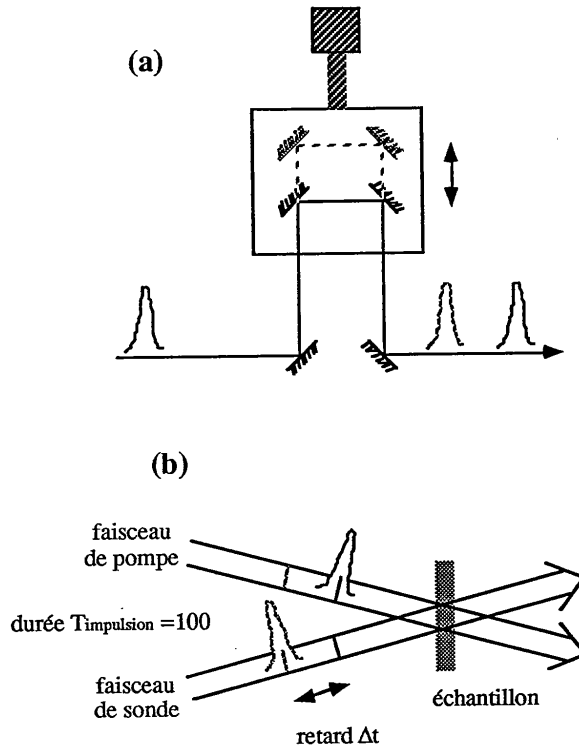


Figure V.5 : Schéma de principe d'une ligne à retard optique (a). La platine de translation permet d'allonger ou de réduire le trajet parcouru par le faisceau sans le dévier. L'écart en longueur entre deux trajets parcourus par des impulsions différentes peut ainsi être réglé avec une précision de $1 \mu\text{m}$, ce qui correspond à un délai temporel de $3,33 \text{ fs}$ (b).

Les énergies des impulsions de pompe et de sonde sont choisies en fonction de la courbe qui est relative à la saturation de l'absorption et qui explicite la transmission de l'échantillon en fonction de l'énergie de l'impulsion qui le traverse [Fig. V.3]. L'énergie de l'impulsion de sonde doit être choisie de telle sorte que la transmission de l'échantillon soit dans le domaine linéaire. L'énergie de l'impulsion de pompe doit être ajustée de telle sorte que la transmission de l'échantillon soit dans le domaine non-linéaire, mais en deçà de la zone où des problèmes thermiques apparaissent. Le rapport entre ces deux énergies doit être grand, 100 à 1 par exemple, en faveur de l'impulsion de pompe. Dans le cas de notre xérogel $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ dopé au vert de malachite et dont la courbe transmission-énergie incidente a été rapportée sur la figure V.3.b, nous avons choisi de prendre pour l'énergie de pompe $E_p = 2 \mu\text{J}$, et pour l'énergie de sonde $E_s = 20 \text{ nJ}$. Suivant les échantillons (matrice ou colorant différents), et à cause de

problèmes thermiques, nous sommes parfois amenés à diminuer la cadence des tirs de pompe de 50 Hz à 5 Hz voire à 0,5 Hz, car il est indispensable que, d'une part, le matériau étudié ait le temps de revenir dans son état fondamental avant de faire varier le retard Δt , et, d'autre part, que l'équilibre thermique atteint pendant la durée de l'expérience (dû à la puissance moyenne incidente) soit tel que les molécules organiques dopantes ne soient pas dégradées. L'énergie de pompe doit donc parfois également être diminuée, et ceci jusqu'au seuil de non-linéarité mesurable.

Si l'impulsion de sonde est suffisamment faible en énergie et arrive avant l'impulsion de pompe, la transmission en intensité du milieu est dans son régime linéaire. Si l'énergie de l'impulsion de pompe est suffisamment grande, la réponse du matériau à celle-ci sera perturbée, car nous aurons dépassé le seuil de non-linéarité en énergie. Dans le cas où les impulsions de sonde et de pompe arrivent simultanément sur l'échantillon, la première voit l'effet de la perturbation apportée au milieu par la seconde. Si la sonde arrive après la pompe, le milieu a eu le temps de relaxer quelque peu et son état, vu par l'impulsion de sonde, aura donc évolué. Si la sonde arrive très longtemps après la création de la perturbation, à l'échelle du temps de vie de cette dernière, le milieu n'aura pas conservé de trace du passage de l'impulsion de pompe et la réponse du matériau sera à nouveau linéaire. Cette dernière remarque impose la cadence maximale des impulsions de pompe ; il faut impérativement que le matériau revienne à son état d'équilibre initial entre deux impulsions excitatrices de pompe.

Les polarisations des impulsions de pompe et de sonde sont rectilignes et parallèles entre elles.

Nous pouvons résumer le principe du montage expérimental ainsi : l'impulsion de pompe sature l'absorption du matériau, dont la transparence est mesurée avec l'impulsion de sonde. Cette transparence est fonction du retard temporel Δt de l'impulsion de sonde sur l'impulsion de pompe.

2.3. Résultats expérimentaux et interprétation

2.3.1. Matrice inorganique de zircone/silice

Pour le premier échantillon que nous avons étudié avec ce montage, un xérogel ZrO_2 - SiO_2 dopé au vert de malachite, les résultats sont présentés sur la figure V.6. Sur cette figure, les points expérimentaux sont corrélés par une courbe décroissante bi-exponentielle. Deux

constantes de temps de relaxation apparaissent donc : une première, courte, τ_1 , de 1,4 ps et une seconde, plus longue, τ_2 , de 10 ps.

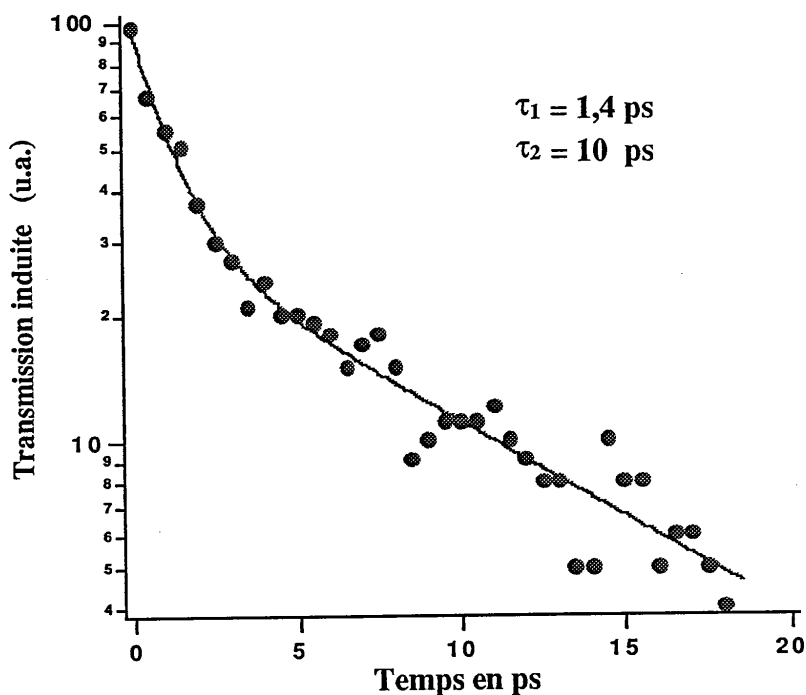


Figure V.6 : Résultats expérimentaux de l'analyse temporelle du retour à l'état fondamental S_0 des molécules de vert de malachite dopant un xérogel de zircone/silice, après leur excitation à $t = 0$ s par une impulsion de 100 fs à 620 nm. Deux constantes de temps peuvent être distinguées : une rapide, τ_1 , de 1,4 ps, et une lente, τ_2 , de 10 ps.

Pour interpréter ces résultats, nous avons alors rapproché ceux-ci de l'abondante littérature traitant de la désexcitation du vert de malachite en phase liquide (à notre connaissance, une telle étude n'avait encore jamais été menée dans une matrice solide à température ambiante) [Förster 71, Ippen 76, Hirsch 79, Cremers 80, Sundström 82, Bagchi 83, Taylor 84, Migus 85, Ben-Amotz 87, Muktari 87, Robl 88, Muktari 90]¹⁰²⁻¹¹³ ou d'autres triphénylméthanés [Martin 91, Martin 91]^{114,115}. Les auteurs ne sont pas tous d'accord sur la modélisation de la désexcitation des molécules et donc sur le sens exact des deux constantes de temps observées. Néanmoins la plupart d'entre eux s'accordent pour indiquer des changements de conformation géométrique qui pourraient être, d'après certains, des rotations des groupements phényles disposés autour du carbone central [Fig. V.7]. Au repos, ces groupements sont disposés en

hélice, faisant un angle ψ_0 avec le plan de la molécule (défini par le carbone central et les trois centres des noyaux benzéniques). C'est pour cet angle que la molécule est énergétiquement dans la conformation la plus stable dans son état fondamental S_0 . Dans le premier état énergétique excité S_1 , la conformation géométrique la plus stable est rapidement atteinte pour un angle supérieur $\psi_1 = \psi_0 + \Delta\psi$, et l'hélice formée par les groupements benzéniques est plus ouverte que dans l'état fondamental. La désexcitation de S_1 vers S_0 s'accompagne alors d'un retour vers un arrangement en hélice plus fermée, ramenant $\Delta\psi$ à 0. Ce comportement est résumé sur la figure V.7. Le passage éventuel d'une barrière de potentiel dont l'existence est supposée par plusieurs auteurs y est indiqué en pointillé. Les mouvements de rotation des groupements benzéniques sont fortement liés à la viscosité du milieu, ainsi que l'ont montré les modèles développés par Ippen et al. [Ippen 76]¹⁰³. Dans leur article, il est établi que les constantes de temps de désexcitation τ_1 et τ_2 varient respectivement en puissance 2/3 et 1/3 de la viscosité η . Les temps de vie de la saturation d'absorption induite sont également très sensibles aux longueurs d'onde de pompe et de sonde utilisées. Dans le cadre de l'expérience des auteurs précédemment cités, les impulsions de pompe et de sonde étaient issues d'un laser à colorant à modes bloqués passivement fonctionnant vers 615 nm. Cette longueur d'onde est suffisamment proche de notre longueur d'onde d'expérience, 620 nm, pour comparer nos résultats expérimentaux aux leurs.

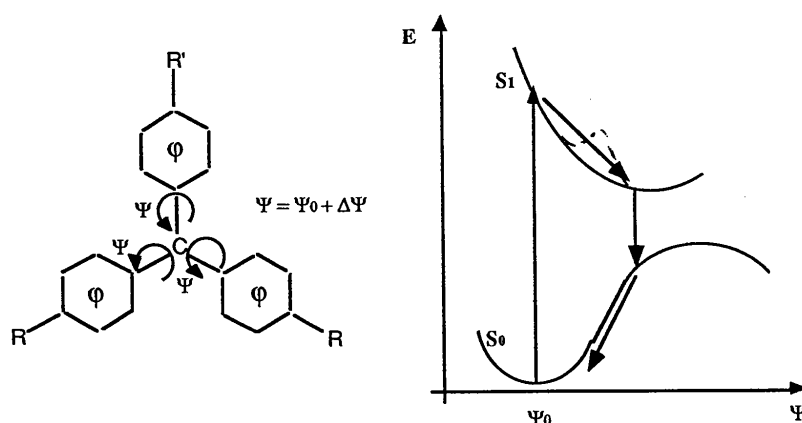


Figure V.7 : Interprétation de la désexcitation des triphénylméthanés. Celle-ci s'effectue via une rotation des groupements phényles. L'angle ψ représente l'angle que fait le plan des noyaux benzéniques avec le plan de la molécule. Le niveau d'énergie E de la molécule dépend de cet angle ψ . Le passage d'une barrière de potentiel, lorsque ψ augmente, est suggéré par certains auteurs.

Nous avons donc reporté sur le graphe, établi par Ippen et al., et reliant les constantes de temps à la viscosité, nos points expérimentaux $\tau_1 = 1,4$ ps et $\tau_2 = 10$ ps [Fig. V.8]. Placées sur leurs courbes théoriques, ces deux valeurs de constantes de temps se trouvent à la verticale d'une même valeur de la viscosité, $\eta \approx 25$ cp (centipoise). Cela nous autorise à interpréter les constantes de temps de relaxation mesurées en termes de viscosité apparente. [Canva 91, Canva 91]^{116,117} La viscosité apparente représente la façon dont la matrice hôte tient les molécules de vert de malachite par rapport aux mouvements de rotation impliqués dans le processus de désexcitation de ce colorant. Cette valeur, 25 cp pour notre xérogel dopé, est trop élevée pour être attribuée à d'éventuels solvants résiduels. Elle est toutefois nettement inférieure à celle obtenue pour une matrice amorphe de solvant gelé où le milieu est solidifié par une baisse de température. Dans un tel milieu, où la molécule elle-même est refroidie, la désexcitation peut être due uniquement aux processus radiatifs. Le retour à l'état fondamental peut alors atteindre une durée de l'ordre de la nanoseconde [Ben-Atmotz 87]¹¹⁰.

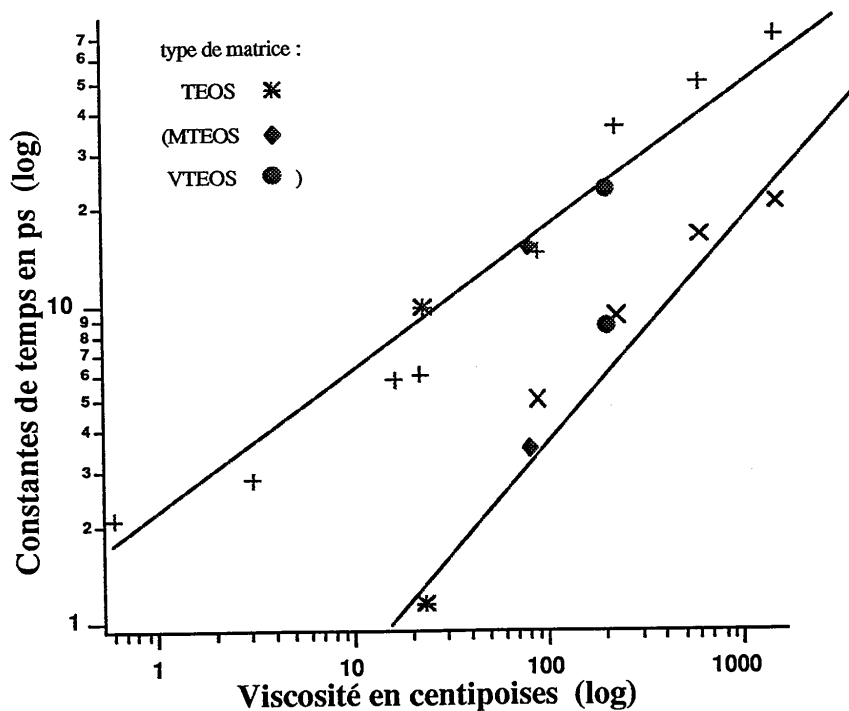


Figure V.8 : Interprétation des constantes de temps de retour à l'état fondamental du vert de malachite en termes de viscosité apparente. Les points expérimentaux (+ et x) ainsi que les courbes théoriques reliant temps de désexcitation et viscosité du milieu ont été obtenus en phase liquide par Ippen et al.. Nos constantes de temps, 1,4 ps et 10 ps, peuvent être intégrées à ce graphe et indiquent alors une viscosité apparente d'environ 25 centipoises.

La valeur de la viscosité apparente de 25 cp est beaucoup plus faible que celle des milieux liquides très visqueux. Cela indique que les rotations des groupements phényles des molécules organiques de vert de malachite ne sont pas bloquées par la matrice hôte. Les molécules, même encagées dans cette structure à porosité fermée où les molécules sont isolées, peuvent encore se mouvoir relativement librement. La valeur de la viscosité apparente est probablement liée à l'interaction entre la molécule organique et la surface du pore.

Afin de pouvoir interpréter plus facilement ces résultats, nous avons conduit les mêmes expériences de saturation d'absorption résolue en temps avec le même colorant dans des matrices différentes, puis avec la même matrice mais dopée avec des colorants différents néanmoins très semblables au vert de malachite. Les différents colorants sont des triphénylméthanes qui absorbent à 620 nm : le cristal violet, l'éthyl violet et le vert brillant. Les échantillons dopés avec la parafuchsine, la fuchsine basique ou l'acide rosalyque n'absorbent pas à cette longueur d'onde.

2.3.2. Matrices mixtes organiques/inorganiques zircone/silice

Les matrices différentes que nous avons étudiées sont principalement des matrices dont la surface des pores est chimiquement modifiée. Dans le même système ZrO_2-SiO_2 nous avons réalisé des matrices mixtes inorganiques/organiques en utilisant des précurseurs de silice qui ne sont que trois fois hydrolysables et dont un des radicaux est organique et ne se sépare pas de l'atome de silicium lors de la gélicification. Les radicaux utilisés ont été le méthyl ($-CH_3$) et le vinyl ($-CH=CH_2$). Les échantillons sont alors référencés par la nature du précurseur utilisé MTEOS (pour le méthyl) et VTEOS (pour le vinyl) par opposition au TEOS classique des échantillons présentés précédemment. Les retours à l'état fondamental présentent un caractère biexponentiel. Les constantes de temps mesurées sont de 3,5 ps et 15 ps pour le MTEOS. Elles sont de 10 ps et 23 ps pour le VTEOS. En termes de viscosité apparente, cela correspond à environ 80 cp et 200 cp (la corrélation est moins bonne que dans le cas du TEOS avec $\tau_1 = 1,4$ ps et $\tau_2 = 10$ ps). La viscosité augmente avec la taille du radical imposé à la surface du pore ce qui peut être considéré comme cohérent avec l'interprétation suivant laquelle la rotation des groupements phényles est plus ou moins gênée par son environnement [Canva 92]¹¹⁸

Il est également important de noter la différence de comportement entre les échantillons TEOS et VTEOS. Les premiers xérogels (TEOS) sont le siège de nombreux problèmes thermiques qui ne se sont pas rencontrés avec les seconds (VTEOS), qui tendent, par contre, à se fracturer à partir du point d'impact. Les lignes de fracture sont semblables à celles observées sur un pare-brise ayant reçu un choc et couvrent la surface de l'échantillon sur plusieurs cm^2 .

2.3.3. Triphénylméthanés autres que le vert de malachite

Les problèmes de fractures évoqués précédemment se retrouvent avec des échantillons TEOS dopés par du cristal violet ou de l'éthyl violet, mais pas dans ceux dopés par du vert brillant (ni du vert de malachite dans ce type de matrice). Si nous comparons les structures des quatre colorants [Fig V.2], nous pouvons nous apercevoir que ceux pour lesquels l'échantillon se fracture ont leurs trois noyaux benzéniques qui portent des groupements amines $-N(CH_3)_2$ ou $-N(C_2H_5)_2$. Dans le cas des échantillons qui ne se fracturent pas, les molécules de triphénylméthane ne portent que deux groupements amines; un des trois noyaux benzéniques ne porte pas de groupement organique. Nous pensons que ces fracturations peuvent être le résultat de l'interaction entre la surface des pores et la molécule de colorant dont les extrémités s'enfoncent plus ou moins dans le tapis organique constituant la surface des pores [Fig. V.9]. Cette surface pourrait être éventuellement constituée de groupements organiques non hydrolysés ($-O-CH_3$) ou non condensés ($-OH$). Des mesures spectroscopiques en infrarouge n'ont pas permis de mettre en évidence les groupements ($-O-CH_3$) et nous pensons que l'hydrolyse même lente est quasiment totale : presque toutes les liaisons alkoxy ($-OR$) sont hydrolysées en liaison hydroxy ($-OH$). Nous pensons que, dans le cas où un groupement phényle ne porte pas de groupement organique, c'est ce groupement phényle qui s'enfonce dans le tapis organique, pour des raisons d'encombrement stérique. Dans le cas où les trois noyaux benzéniques portent des groupements amines, les atomes d'azote des molécules de triphénylméthanés se rapprochent par affinité électrochimique des atomes d'oxygène de la surface des pores, et cela tend à enfoncer les radicaux $-H$, $-CH_3$ ou $-C_2H_5$ attachés aux azotes dans le tapis organique qui recouvre la surface des pores. Dans ce dernier cas, les molécules de colorant sont donc d'autant plus solidaires du tapis organique que celui-ci est épais ($-OH$, $-CH_3$, ou $-CH=CH_2$) et que les radicaux liés aux atomes d'azote du colorant sont grands ($-CH_3$ ou $-C_2H_5$). Les mouvements de rotation des groupements phényles excités par la lumière sont ainsi plus ou moins transmis, via le tapis organique, à la matrice qui, mécaniquement agitée, peut aller jusqu'à se fracturer. La viscosité apparente croît aussi avec l'augmentation de cette interaction entre la molécule et la surface des pores.

Les résultats présentés dans cette partie (évolution des temps de désexcitation et comportements mécaniques des différents xérogels dopés) sont intéressants dans le sens où ils montrent que l'interaction entre de tels dopants organiques et ce type de matrice obtenue par hydrolyse lente peut être modifiée en tapissant totalement la surface des pores de radicaux organiques de notre choix.

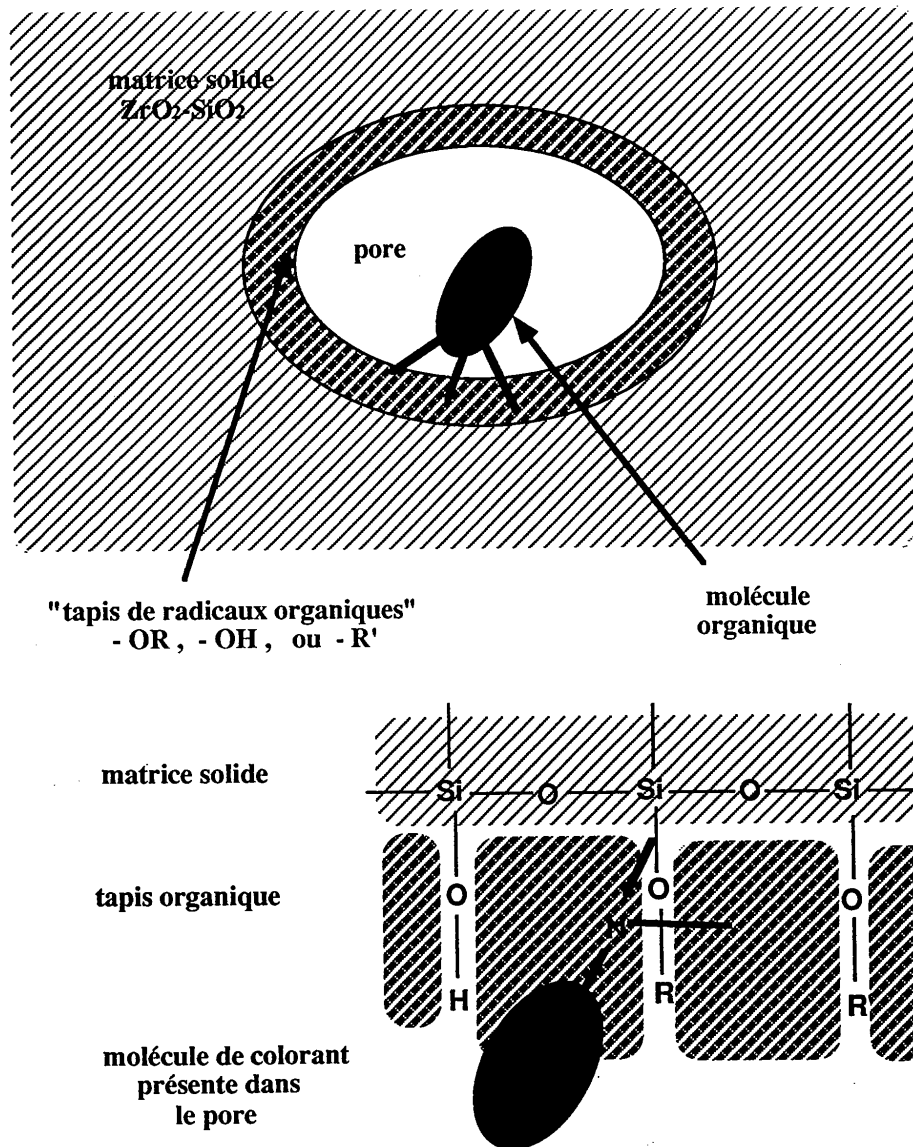


Figure V.9 : Interprétation de l'interaction entre les molécules dopantes et la matrice hôte. La molécule est enfermée dans un pore dont la surface accidentée est couverte par un tapis organique formé de groupes hydroxy-OH et alkoxy-OR (et même de radicaux R' dans le cas de matrices mixtes organiques/inorganiques). Les extrémités des molécules de triphénylméthane s'enfoncent dans ce tapis organique.

2.3.4. Conclusion

Les résultats de toutes les mesures des temps de relaxation du vert de malachite effectuées dans différentes matrices sont résumés dans le tableau V.1. De tels xérogels dopés pourraient être utilisés en tant qu'*interrupteurs solides "tout optique" et rapides*.

Matrice	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	η (cp)	Remarques expérimentales
TEOS	1,4	10	25	Pb. thermique
MTEOS	3,5	15	~ 80	
VTEOS	10	23	~ 200	Fracturation

Tableau V.1 : Récapitulatif de nos résultats expérimentaux sur la saturation d'absorption du vert de malachite dans diverses matrices solides obtenues par procédé sol-gel.

3. MESURE DE L'ENERGIE DE LIAISON DOPANT/MATRICE

Après avoir effectué des mesures de viscosité apparente à l'aide d'une expérience d'absorption saturée résolue en temps, nous avons voulu mieux comprendre la nature des interactions qu'une molécule organique peut avoir avec sa matrice hôte. Nous avons vu, dans la sixième partie du troisième chapitre que les échantillons de matrice inorganique zircone/silice dopés avec des colorants usuels (rhodamines, ...) fluorescent très peu. Nous pensons que, dans ce type de matrice, le mouvement des molécules organiques dopantes est gêné et que, si nous utilisons ces molécules pour des expériences d'effet Kerr, nous pourrions observer de longs temps de relaxation d'orientation. Nous avons donc étudié les mouvements de rotation des molécules dans la matrice en créant une biréfringence à l'aide d'une impulsion de pompe polarisée. Le montage employé est destiné à mesurer l'effet Kerr induit. L'effet Kerr étant un phénomène non résonant, nous avons donc utilisé des molécules organiques qui n'absorbent pas vers 620 nm. Ces molécules sont des colorants lasers, principalement de la famille des rhodamines.

Avant d'aborder la partie expérimentale, nous commencerons par rappeler ce que sont un milieu biréfringent et l'effet Kerr. Puis, nous décrirons brièvement l'ensemble des matériaux disponibles pour engendrer un tel effet.

3.1. L'effet Kerr

L'effet Kerr, à l'inverse de la saturation d'absorption, est dû à la nature ondulatoire de la lumière. C'est la polarisation de son champ électromagnétique qui intervient.

En effet, il existe des milieux dans lesquels la lumière se propage à des vitesses différentes suivant son état de polarisation. Pour certains de ces milieux, nous pouvons définir un trièdre orthogonal $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ tel que la lumière polarisée rectilignement se propage à une vitesse ordinaire v_o si le champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ associé à l'onde lumineuse est dans le plan défini par \vec{i} et \vec{j} , et à une vitesse extraordinaire v_e si $\vec{\mathcal{E}}$ est aligné selon \vec{k} . De tels milieux sont qualifiés de biréfringents. Les axes définis par \vec{i} , \vec{j} sont appelés axes neutres ordinaires, l'axe défini par \vec{k} est appelé axe neutre extraordinaire.

Une onde électromagnétique, polarisée rectilignement suivant la direction d'un des axes neutres ordinaires ou extraordinaire, pénétrera, se propagera, et ressortira du milieu biréfringent avec le même état de polarisation. Suivant l'axe en question, l'onde mettra plus ou moins de temps à traverser une épaisseur donnée de ce matériau biréfringent [Fig. V.10].

Si le champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ associé à l'onde lumineuse a une direction quelconque, l'onde voit simultanément les deux indices : ordinaire $n_o = \frac{v_o}{c}$, et extraordinaire $n_e = \frac{v_e}{c}$. Les deux composantes du champ électrique projeté sur chacun des deux axes se propagent alors à des vitesses différentes. A l'onde électromagnétique de pulsation ω est associée une phase φ telle que $\varphi = (\omega t + \varphi_o)$ et une composante de champ électrique qui peut alors s'écrire $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_o e^{i\varphi}$. Après avoir traversé une épaisseur e de matériau, les deux composantes orthogonales du champ électrique ont un décalage temporel :

$$\Delta t = (n_e - n_o) \frac{e}{c}$$

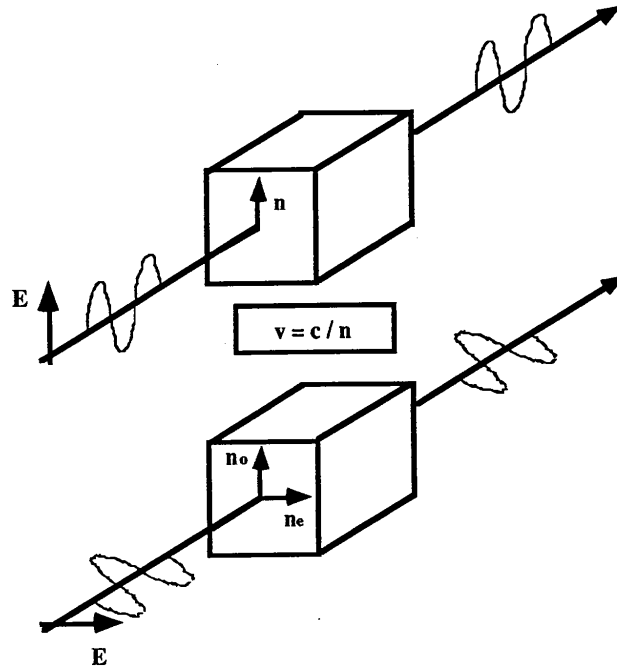


Figure V.10 : Illustration de la biréfringence. L'indice optique d'un matériau est défini comme le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide à la vitesse de celle-ci dans le matériau. L'indice optique d'un milieu est donc la caractéristique macroscopique qui traduit la réaction microscopique du milieu à l'excitation électromagnétique de l'onde lumineuse. Plus les électrons sont polarisables, plus l'indice est élevé. Un matériau optiquement isotrope est caractérisé par un seul indice optique, généralement noté n . Si la structure du milieu est macroscopiquement anisotrope, il en va généralement de même de sa réponse à l'excitation lumineuse. Un tel milieu devra donc être décrit par plusieurs indices, 2 ou 3, correspondant aux trois axes d'un repère orthogonal; de tels axes seront appelés axes neutres. Un milieu biréfringent est ainsi caractérisé par deux indices optiques : n_o , indice ordinaire définissant la vitesse de la lumière polarisée lorsque le champ électrique de celle-ci est dans un plan, et n_e , indice extraordinaire définissant la vitesse de la lumière lorsque la polarisation de cette dernière est dans l'axe orthogonal au plan précédent.

En posant $\Delta n = n_e - n_o$, et en notant λ la longueur d'onde associée à l'onde électromagnétique dans le vide, ce décalage temporel est équivalent à un déphasage $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi e \Delta n}{\lambda}$$

Un champ électrique optique dont deux projections orthogonales sont déphasées correspond, de façon générale, à un champ polarisé elliptiquement. L'onde électromagnétique

initialement polarisée rectilignement ressort donc du matériau biréfringent sous forme d'une onde polarisée elliptiquement. Dans le cas où un analyseur est placé derrière le matériau, orthogonalement à la direction de polarisation incidente et à 45° des lignes neutres du matériau [Fig. V.11], la transmission T de l'ensemble "polariseur / matériau biréfringent / analyseur" est :

$$T = \sin^2\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right) = \sin^2\left(\frac{\pi e \Delta n}{\lambda}\right) .$$

Un matériau peut être optiquement anisotrope de façon permanente ou ne l'être que dans certaines conditions comme sous l'action d'une contrainte mécanique, ou d'un fort champ électrique dont l'origine peut être optique. En effet, l'indice d'un matériau pour une direction donnée est fonction de la plus ou moins grande facilité de déformations des nuages électroniques des atomes ou molécules. Il existe principalement deux classes de matériaux optiquement anisotropes en l'absence de contraintes extérieures. La première est composée des matériaux inorganiques cristallins dont le motif de la maille cristalline est géométriquement anisotrope. Toutefois, les nuages électroniques associés aux atomes de ces cristaux sont faiblement anisotropes et la biréfringence résiduelle est petite. La seconde classe de matériaux est de type organique, où en particulier la forte délocalisation électronique aux niveaux de liaisons π ou de groupements phényles permet d'obtenir de très fortes anisotropies. C'est pourquoi nous dopons nos xérogels avec des molécules organiques. Nous pouvons choisir des molécules ayant une chaîne carbonée de double liaison du type $-C=C-$, le nuage électronique associé à cette partie de la molécule étant alors de forme cylindrique confère alors une forte anisotropie à la polarisabilité de la molécule. Un autre choix de matériau organique peut porter sur des molécules dans lesquelles la proximité de groupements électro-donneur et/ou électro-accepteur autour des noyaux phényles confère une forte anisotropie à la polarisabilité (correspondant aux nuages électroniques délocalisés des noyaux benzéniques). Ces matériaux sont donc potentiellement très intéressants en optique non linéaire et sont étudiés dans des laboratoires tels que le CNET à Bagnex [Chemla 81, Froyer 83, Zyss 87, Oudar 88]¹¹⁹⁻¹²². Ce dernier laboratoire synthétise les molécules organiques organisées sous forme cristalline. La principale difficulté réside dans l'agencement des molécules organiques anisotropes. En effet, si les molécules, prises séparément, possèdent une forte anisotropie de polarisabilité, il n'en est pas obligatoirement de même pour le matériau qu'elles constituent ou celui qu'elles dopent si elles sont orientées de façon isotrope ou quasi isotrope. En effet la polarisabilité macroscopique du matériau dans une direction donnée est due à la projection sur cette direction de toutes les polarisabilités microscopiques des molécules le composant. Une distribution d'orientation homogène sur 4π stéradians de molécules anisotropes conduit à un matériau isotrope.

S'il existe dans le matériau une orientation moyenne privilégiée des molécules anisotropes, le paramètre d'ordre S est défini pour mesurer cette anisotropie du matériau. N_m étant le nombre de molécules actives, θ étant défini pour chacune d'entre elle comme l'angle entre l'axe de polarisabilité et la direction d'orientation privilégiée, chaque angle θ défini à $d\theta$ près étant caractéristique d'un nombre variable dN de molécules, S est défini par :

$$S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2},$$

où :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{N_m} \int \cos^2 \theta \, dN$$

La moyenne $\langle \cos^2 \theta \rangle$ variant de $1/3$ pour un matériau de distribution homogène sur 4π stéradians à 1 pour un matériau où toutes les molécules sont alignées dans la même direction, le paramètre d'ordre S ainsi défini varie de 0 à 1 . Un paramètre d'ordre égal à 0 est relatif à un matériau de distribution d'orientation homogène et donc à un matériau isotrope. Un paramètre d'ordre $S = 1$ définit quant à lui un matériau dont toutes les molécules concernées sont alignées, le matériau possède alors l'anisotropie maximale que peut lui conférer la molécule organique optiquement active qui le constitue ou le dope.

Nous avons de bons exemples de cristaux organiques comme le POM [Zyss 87]¹²³, développés par le CNET. La synthèse de ces cristaux organiques est néanmoins très délicate et le paramètre d'ordre ne peut être contrôlé localement. Le problème d'alignement des molécules actives peut être abordé par une toute autre voie : nous pouvons choisir d'utiliser un matériau amorphe. Les molécules actives sont alors dispersées dans celui-ci en tant que dopant. Un fort champ électrique les oriente pendant la phase de solidification du matériau qui peut être par exemple un gel ou un plastique à bas point de fusion. Le matériau obtenu est alors dopé avec des molécules actives orientées dans une direction privilégiée.

Tous les matériaux peuvent être rendu biréfringents par un champ électrique suffisamment élevé pour déformer les nuages électroniques. Si l'origine de cette déformation est une onde lumineuse, on parle d'effet Kerr. Tout matériau transparent peut donc être étudié en vue de mesurer une biréfringence induite liée à son tenseur non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ [Shen 84]¹²⁴. C'est ce que nous avons fait avec nos échantillons initialement isotropes que constituent les xérogels zircone/silice dopés avec des molécules organiques.

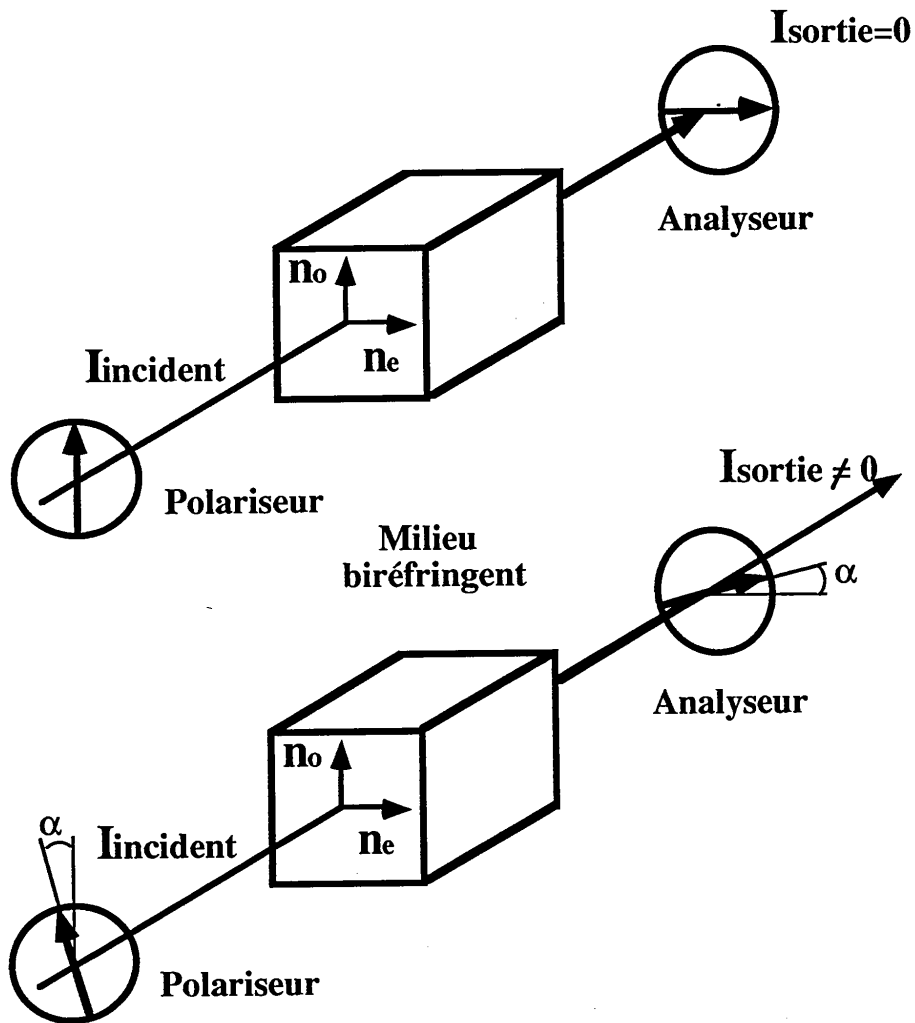


Figure V.11 : Si l'on place un milieu biréfringent entre un polariseur et un analyseur croisés de telle sorte que ces derniers soient parallèles à l'un des axes neutres définis par n_e et n_o , la transmission du système dans son entier est nulle. Si les directions du polariseur et de l'analyseur, toujours croisés, ne sont pas parallèles aux axes neutres, l'analyseur transmettra une partie de l'onde lumineuse incidente.

3.2. Montage et résultats expérimentaux d'effet Kerr

3.2.1. Introduction : expérience d'effet Kerr classique.

Le montage habituellement réalisé pour effectuer l'étude de l'effet Kerr résolu en temps [Fig. V.12] est très voisin de celui présenté pour réaliser l'étude de la saturation d'absorption résolue en temps. La différence essentielle réside dans l'ajout de trois polariseurs. Tout d'abord, pour la lecture de l'effet Kerr, le matériau que l'on cherche à étudier est placé entre deux polariseurs croisés, le second polariseur est alors appelé analyseur. Le polariseur est donc placé sur la voie de sonde juste avant la lentille de focalisation, et l'analyseur est placé juste après la lentille de collimation et avant le détecteur d'énergie sur la voie de sonde. Le troisième polariseur est placé sur la voie de pompe et avant la lentille de focalisation.

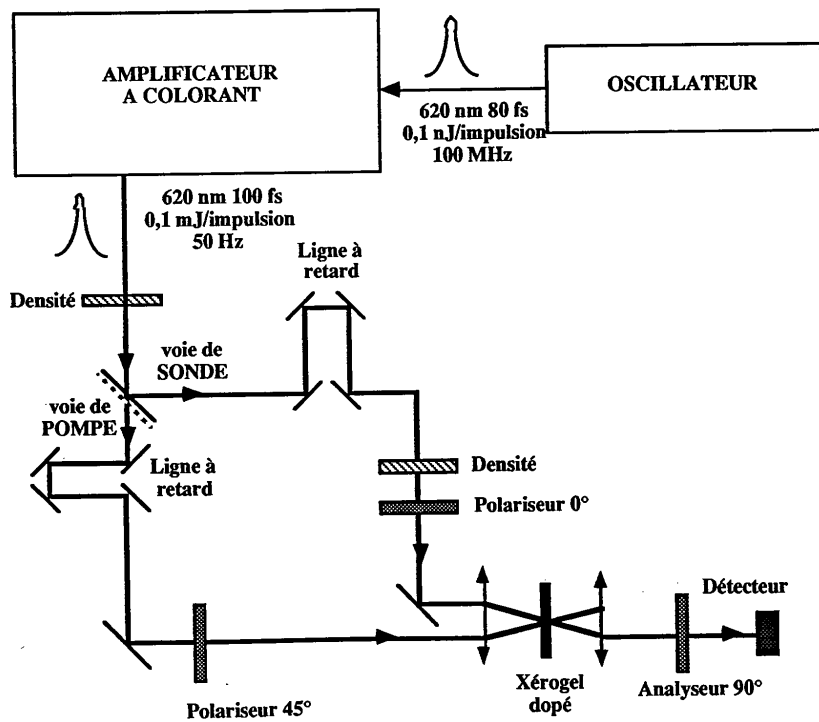


Figure V.12 : Montage expérimental d'effet Kerr résolu en temps. Ce montage reprend tous les éléments du montage précédent (figure V.4). Nous avons ajouté trois polariseurs, un sur la voie de pompe et deux sur la voie de sonde. Le polariseur de la voie de pompe est orienté à 45° du système polariseur-analyseur croisés qui sont placés des deux côtés de l'échantillon sur la voie de sonde.

Des échantillons synthétisés par hydrolyse lente et dopés avec de la rhodamine 640 ont alors été étudiés. Les résultats obtenus ont été très surprenants : au fur et à mesure des tirs de pompe, le signal mesuré sur la voie de sonde augmentait jusqu'à se stabiliser après quelques centaines de tirs et ceci indépendamment du retard entre les impulsions de pompe et de sonde. En obturant la voie de pompe, le signal de sonde mesuré conservait sa valeur non nulle, tout au long de notre observation qui a duré plusieurs heures. Ce que nous observions semblait donc dû à une réponse d'orientation des molécules du matériau et non à une réponse électronique. Rappelons que, lors de l'étude de la fluorescence de ces molécules de colorants laser dans ces mêmes matrices, nous avons obtenu des niveaux d'émission très faibles, ce qui nous a conduit à conclure que l'interaction entre la matrice et les molécules organiques est très forte. Nous nous attendions donc à trouver un temps de réponse élevé, mais il semblait infini par rapport aux temps de réorientation habituellement mesurés [Dutt 90, Dutt 91, Kolovsky 91]¹²⁵⁻¹²⁷, qui sont généralement de l'ordre de la picoseconde ou de la nanoseconde voire de la milliseconde. **Nous étions en présence d'un effet mémoire.** Celui-ci interdisait toute étude par la méthode "pompe et sonde classique", qui suppose l'échantillon dans son état fondamental et dans le même état initial avant l'application de toute nouvelle impulsion de pompe. Nous avons donc modifié le montage expérimental en conséquence (le montage classique qui vient d'être présenté sera tout de même utile pour l'étude d'autres échantillons caractérisés par une matrice ou des dopants différents).

3.2.2. L'effet Kerr à mémoire.

Le but de ce nouveau montage est donc de mesurer la biréfringence induite dans le matériau par un nombre donné d'impulsions d'excitation ultrabrèves. La voie de pompe que nous appellerons désormais *commande* n'a donc pas à être changée dans son principe. La voie de sonde appelée *voie de lecture* est modifiée de manière à ce que la lecture se fasse maintenant avec un laser He-Ne continu. Les problèmes de dépolarisation inhérents aux réflexions qui ne sont pas orthogonales aux surfaces réfléchissantes ont conduit à adopter le schéma de montage présenté sur la figure V.13. Le polariseur de la voie de commande est placé entre le miroir de renvoi et la lentille de focalisation. Une lame demi-onde $\lambda/2$ à 620 nm placée immédiatement après, permet de contrôler l'orientation de la polarisation des impulsions de commande. La voie de lecture est repliée de façon à minimiser l'angle d'incidence que fait le faisceau lumineux sur le dernier miroir de renvoi qui est placé après le polariseur. Un microwattmètre mesure la puissance du faisceau de lecture transmis par le système. En l'absence d'échantillon, la transmission pour le montage avec polariseur et analyseur croisés représente 10^{-4} de celle mesurée pour le même système avec polariseur et analyseur parallèles, le taux d'extinction du montage est donc très bon. Suivant l'échantillon que nous plaçons entre le polariseur et

l'analyseur, ce taux d'extinction conserve sa valeur 10^{-4} ou croît jusque 10^{-3} à cause des dépolarisations par diffusion de l'échantillon.

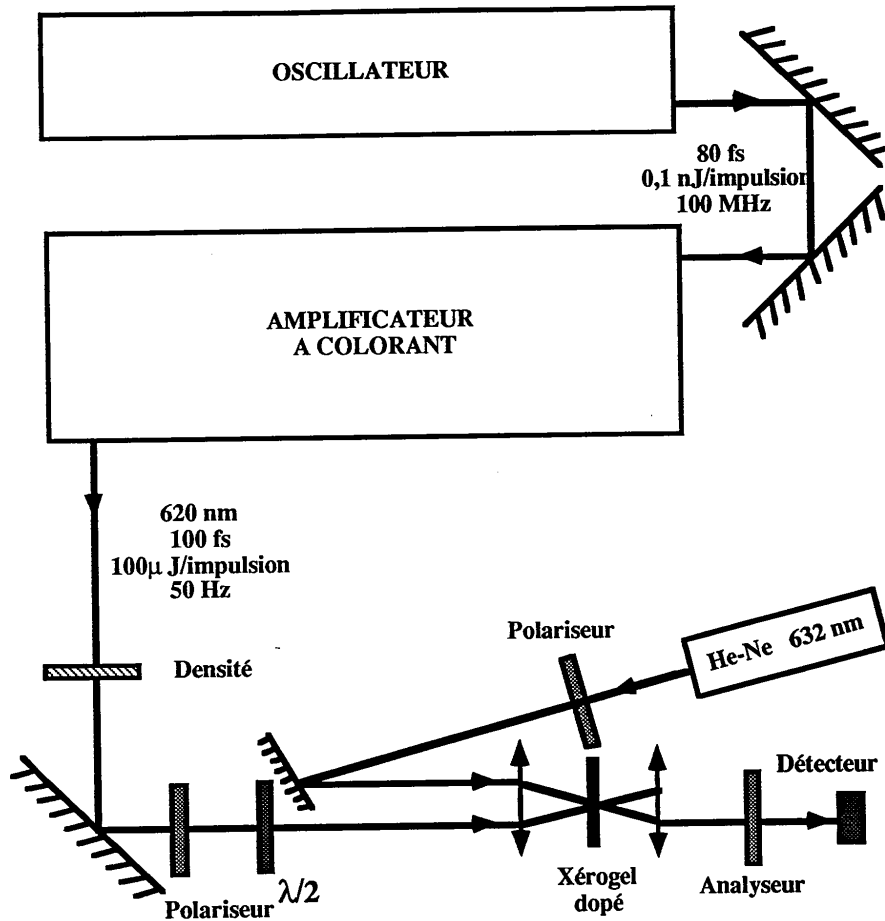


Figure V.13 : Montage expérimental d'effet Kerr à mémoire. Des impulsions femtosecondes puissantes, dites "de commande", dont la polarisation rectiligne peut être contrôlée, sont focalisées sur l'échantillon à tester. L'échantillon est placé entre un polariseur et un analyseur croisés et les variations de la biréfringence du xérogel dopé sont analysées au moyen d'un faisceau hélium-néon. La direction de polarisation des impulsions de commande est initialement à 45° du système polariseur et analyseur placé sur le faisceau hélium-néon.

Nous avons repris l'étude avec notre xérogel inorganique de zircon/silice dopé avec de la rhodamine 640 avec une concentration de $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

La lame demi-onde est initialement réglée de façon à ne pas changer l'orientation de la polarisation de l'impulsion de commande, qui reste donc à 45° des polariseur et analyseur de la voie de lecture. Avec une seule impulsion de commande d'énergie voisine de $1 \mu\text{J}$ focalisée sur une tache d'environ $50 \mu\text{m}$ de diamètre, la transmission de la voie de lecture se stabilise à 0,25 %. Si l'on applique d'autres impulsions de commande au même point de l'échantillon, la transmission augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale stable T_∞ . Des impulsions de commande supplémentaires n'affectent plus alors la transmission de la cellule de Kerr. Cet équilibre est atteint après une centaine de tirs et la valeur T_∞ de la transmission est de l'ordre de 6 %. Ce comportement est illustré par la figure V.14 qui représente la valeur de la transmission de la voie de lecture en fonction du nombre d'impulsions de commande. La transmission indiquée est celle qui est induite de façon permanente après chaque impulsion de commande.

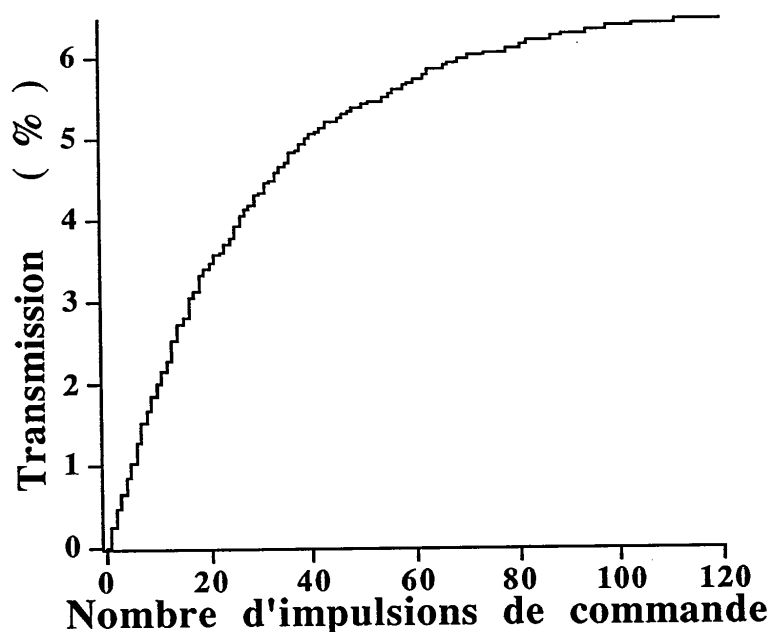


Figure V.14 : Evolution de la transmission du système polariseur/échantillon/analyseur en fonction du nombre d'impulsions de commande appliquées à l'échantillon. Cette courbe a été obtenue avec un xérogel de zircone/silice dopé avec de la rhodamine 640 ($c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) et d'épaisseur 0,7 mm. L'énergie des impulsions de commande est d'environ $1 \mu\text{J}$ /impulsion.

Dans les heures qui suivent l'inscription optique finale de la biréfringence (il n'y a plus d'impulsion de commande) la valeur de la transmission induite sur la voie de lecture décroît quelque peu avant de se stabiliser après quelques jours à 70 % de sa valeur maximale atteinte [Fig. V.15]. Cette valeur n'a pas varié entre le troisième et le dixième jour de mesure.

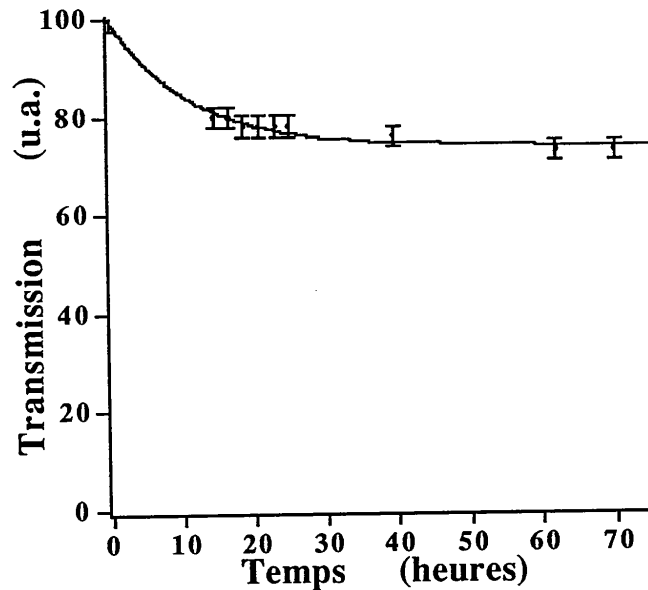


Figure V.15 : Evolution de la transmission du système polariseur/échantillon/ analyseur en fonction du temps lorsque le matériau n'est plus soumis aux impulsions de commande. Cette transmission se stabilise aux environs de 70 % de sa valeur initiale. Nous avons affaire à un effet mémoire permanent.

3.2.3. Contrôle de la direction des axes neutres.

Après avoir réalisé sur un point de l'échantillon la séquence de commande décrite précédemment, le système "polariseur/échantillon/analyseur" transmet de la lumière. Nous modifions alors la direction de polarisation des impulsions de commande en la rendant parallèle à l'axe du polariseur de lecture. Avec un nombre de tirs de commande comparable à celui utilisé pour créer le premier effet, celui-ci "s'éteint", la transmission décroît de T_{∞} à T'_0 . Cette valeur T'_0 est inférieure à 0,5 %. Le même résultat est obtenu en rendant la polarisation de la voie de commande parallèle à l'analyseur de la voie de lecture. Si l'on fait varier l'orientation de la polarisation de commande alternativement entre des directions, premièrement, à 45° de la

direction de polarisation de l'impulsion de lecture, et deuxièmement, parallèle ou orthogonale à cette dernière, la transmission du système est conduite à osciller entre les deux valeurs T_{\parallel} et T_{\perp} , comme le montre la figure V.16. Nous pouvons, par exemple, partir de la direction initiale de polarisation de commande et la tourner de 45° à chaque fois qu'un état stable est atteint. Nous pouvons donc commander l'état de sortie de la voie de lecture : allumé ou éteint, actif ou inactif, haut ou bas en termes de logique. Un même point de l'échantillon peut changer d'état un grand nombre de fois. Nous avons expérimentalement effectué plus de 10 cycles écriture/effacement sans remarquer aucun changement dans le comportement du matériau. Les effets observés sont non-résonants; les longueurs d'onde de commande (620 nm) et de lecture (632 nm) ne se situent pas dans la bande d'absorption du xérogel dopé. Nous n'avons pas observé de dégradation dans le temps du fonctionnement du matériau, et ceci à l'échelle d'un peu plus d'une année pour le moment.

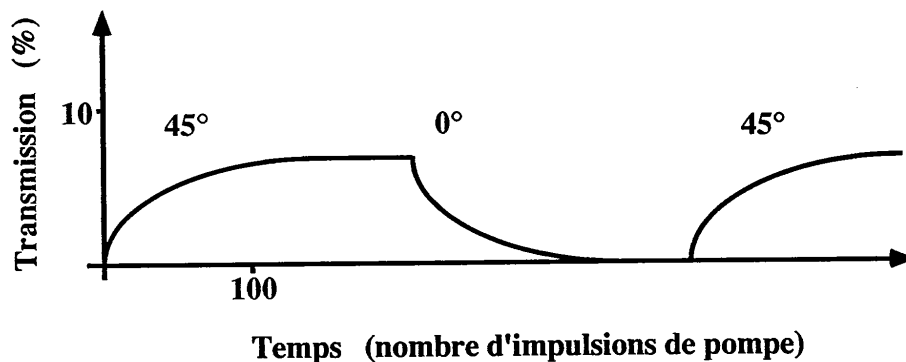


Figure V.16 : Le graphe décrit l'évolution de la transmission du système polariseur/l'échantillon/analyseur en fonction du nombre d'impulsions de commande appliquées au matériau et de l'orientation de la polarisation de ces dernières. Si l'on alterne des orientations à 45° et 0° du système polariseur/analyseur, on obtient une transmission alternativement non nulle et nulle. L'état de la transmission peut être mémorisé à tout instant en stoppant le flux des impulsions de commande.

Nous pouvons commander l'état de notre matériau de façon locale et un fonctionnement en matrice optique à mémoire est donc possible. Pour démontrer cette possibilité, nous avons inscrit plusieurs points de l'échantillon en déplaçant celui-ci transversalement par rapport au faisceau de commande entre chaque séquence d'inscription d'un point que nous qualifierons de pixel. Le faisceau de lecture a été spatialement étendu de telle sorte qu'il recouvre plusieurs pixels de l'échantillon et que la lecture de l'état de ceux-ci se fasse en parallèle. La figure V.17 illustre ce propos. Nous avons tout d'abord "allumé" quatre pixels disposés en croix, puis un

cinquième pixel central, les distances horizontales et verticales entre les centres de deux pixels voisins ont été choisies égales à $100\ \mu\text{m}$ ce qui correspond au double du diamètre ($50\ \mu\text{m}$) de la tache de focalisation des impulsions de commande. Le cinquième pixel a ensuite été "éteint"

conformément à ce que nous avons expliqué précédemment. Les informations

	0	1	0
	1	0	1
	0	1	0

ont donc été enregistrées et mémorisées. La photographie de la figure V.17 a été prise le lendemain de l'enregistrement de ces informations. Celles-ci peuvent être lues sans ambiguïté.

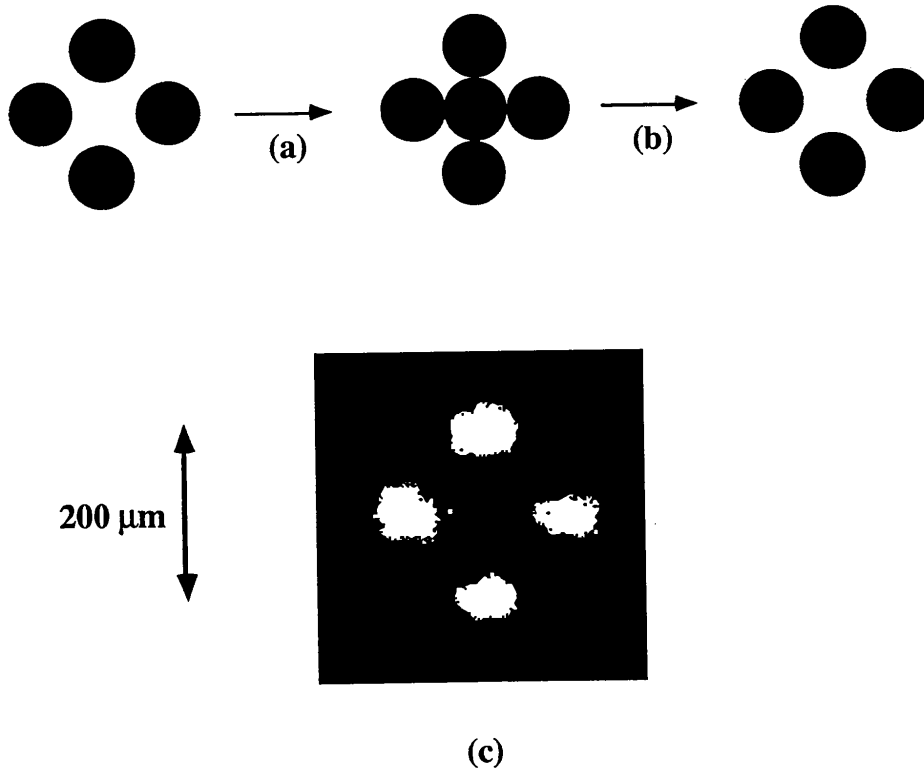


Figure V.17 : Fonctionnement en matrice optique à mémoire. En déplaçant l'échantillon nous avons tout d'abord "allumé" quatre pixels disposés en croix, puis nous avons allumé le pixel central et enfin, nous avons éteint le cinquième pixel. La photo présentée a été prise le lendemain.

3.2.4. Influences de différents paramètres sur l'inscription de l'effet Kerr mémoire.

Physiquement, nous interprétons ces résultats comme la possibilité d'aligner les molécules organiques dopant la matrice de xérogel [Canva 92]¹²⁸. Ces molécules dopantes sont tenues par la matrice de façon suffisamment forte pour être immobilisées par rapport à l'énergie d'agitation thermique. Un champ électrique optique polarisé et intense peut néanmoins momentanément briser cette liaison dopant-matrice et aligner les dipôles induits dans sa direction de polarisation [Fig. V.18]. Dans la zone illuminée, le matériau devient alors anisotrope, induisant ainsi une biréfringence locale [Canva 91]¹²⁹. Une interprétation plus complète sera proposée dans la partie suivante "3.3. Interprétation et modélisation", l'essentiel étant pour l'instant de tenter de comprendre l'origine physique de l'effet : l'alignement des molécules organiques. Notre matériau étant d'environ 0,7 mm d'épaisseur et la transmission de la cellule de Kerr étant mesurée à la longueur d'onde de lecture de 632,8 nm, nous estimons qu'à cette longueur d'onde la biréfringence induite Δn vaut $7 \cdot 10^{-5}$.

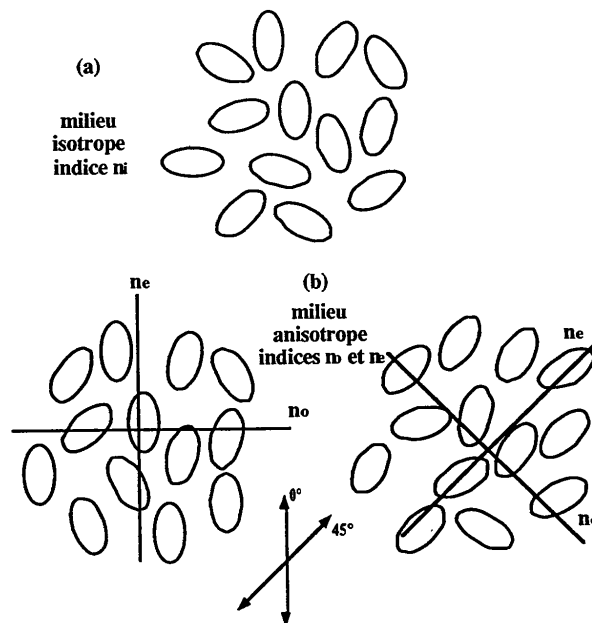


Figure V.18 : Dans les xérogels dopés, les molécules ont initialement des orientations quelconques, et le matériau est optiquement isotrope (a). Lorsque nous soumettons les molécules organiques dopantes à un fort champ électrique optique, celles-ci s'alignent dans la direction de ce dernier, et le matériau devient optiquement anisotrope. Si l'on contrôle la direction du champ électrique, on peut contrôler la direction d'alignement des molécules (b).

Nous avons étudié les variations de la valeur de la transmission en fonction de différents paramètres : énergie des impulsions de pompe, concentrations en dopant, nature du dopant et enfin nature de la matrice.

En fonction de l'énergie des impulsions de commande utilisées, nous obtenons des valeurs de transmission induite T_{∞} plus ou moins élevées. La figure V.19 illustre ce comportement. En dessous d'une certaine valeur d'énergie de commande $E_{c\text{ seuil}}$, il n'y a aucun effet observable. A partir de cette valeur et pour des valeurs croissantes de l'énergie des impulsions de commande, la transmission croît de plus en plus rapidement. Un effet de saturation est de plus en plus rapidement atteint et ce pour des valeurs de transmission induite T_{∞} de plus en plus élevées. Par ailleurs, nous avons observé que si l'on continue à augmenter l'énergie des impulsions de commande, la valeur de saturation T_{∞} ne varie plus, ou commence même à décroître [Fig V.20]. Cette décroissance est probablement liée à la destruction de certaines molécules de colorant. La valeur de l'énergie des impulsions de commande pour laquelle la transmission T_{∞} est la plus grande sera dénommée énergie optimale de commande $E_{c\text{ optimale}}$. C'est celle qui induit le plus grand effet, le plus rapidement possible et ceci sans destruction des molécules organiques dopantes. Cette valeur $E_{c\text{ optimale}}$ dépend naturellement du matériau testé.

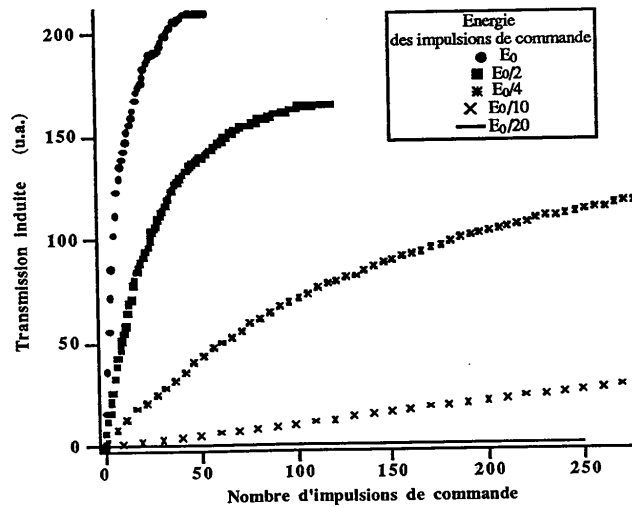


Figure V.19 : Courbes expérimentales reliant la transmission du système polariseur l'échantillon/analyseur en fonction du nombre d'impulsions de commande pour différentes énergies de ces dernières. Le seuil pour observer un effet se situe vers 100 nJ/impulsion. On ne peut appliquer plus de 10 μ J/impulsion à l'échantillon sans abîmer celui-ci et détruire le profil du faisceau de commande par autofocalisation.

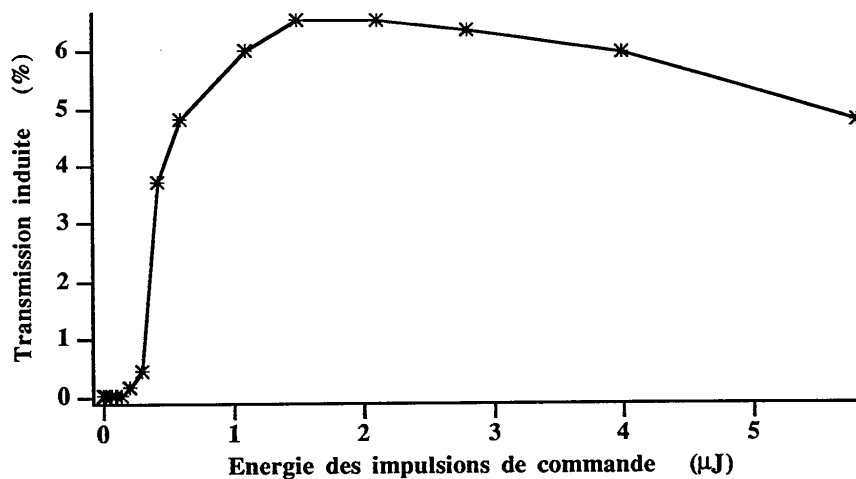


Figure 20 : Evolution de la transmission de notre montage en fonction de l'énergie des impulsions de commande.

En fonction de la concentration en dopant, la rhodamine 640 dans le cas présent, les allures des comportements observés sont inchangées, seules les valeurs numériques des transmissions sont affectées. La figure V.21 illustre la variation de la transmission induite T_{ω} avec une énergie de commande optimale, en fonction de la concentration. Les biréfringences obtenues sont une fonction croissante de la concentration de dopants dans la gamme de concentrations étudiées. Cette concentration est limitée par la solubilité de ces derniers dans le sol utilisé pour la synthèse des xérogels.

Après avoir testé la matrice de zircone/silice dopée avec la rhodamine 640, il nous a semblé intéressant d'étudier la même matrice dopée avec d'autres molécules organiques de la même famille. D'autres compositions de matrices ont également été testées. Cela doit permettre d'optimiser le matériau et de mieux cerner les interactions entre matrice hôte et dopant, et, par là même, d'identifier les groupements responsables de cette interaction.

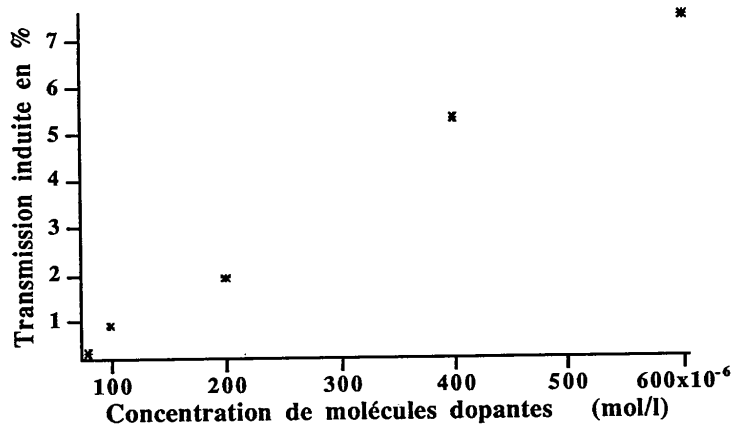


Figure V.21 : Evolution de la transmission du système polariseur/échantillon/analyseur en fonction de la concentration en molécules organiques dopantes.

Le tableau V.2 résume certaines des données relatives aux expériences d'effet Kerr à mémoire effectuées avec la même matrice inorganique zircone/silice dopée avec différents colorants. Seuls les échantillons permettant d'induire une transmission supérieure à 0,1 % avec notre cellule de Kerr figurent sur ce tableau. Pour chaque échantillon, il est indiqué la concentration volumique en colorant (dans le sol initial, nous le rappelons), l'épaisseur de l'échantillon, la transmission linéaire de l'échantillon (entre polariseur et analyseur parallèles) avant l'application des impulsions de commande, la transmission induite par l'application des impulsions de commande à l'échantillon (entre polariseur et analyseur croisés), et enfin, la biréfringence Δn résultante. Pour calculer cette dernière, nous avons bien entendu tenu compte de l'absorption du matériau mais nous avons supposé celle-ci constante quelles que soient les orientations des molécules. C'est à dire que le calcul de la biréfringence induite Δn à partir de la transmission induite prise en compte est rapporté à la transmission de l'échantillon isotrope entre polariseur et analyseur parallèles.

Les représentations planes des structures des molécules organiques dopantes dont il est question dans le tableau V.2 sont présentées sur la figure V.22. Nous pouvons corréler les valeurs des biréfringences obtenues avec les structures des molécules.

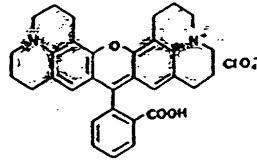
La biréfringence la plus élevée est obtenue avec la rhodamine 640. C'est la molécule dont le corps possède les groupements de cycles carbonés les plus nombreux et pour laquelle la délocalisation électronique est la plus importante.

Colorant dopant une matrice ZrO_2-SiO_2	Concentration en mol/l.	Epaisseur en mm	Transmission linéaire en %	Transmission induite en %	Biréfringence Δn en 10^{-4}
Rhodamine 640	6.10^{-4}	1,1	40	20	1,4
	2.10^{-4}	0,7	63	4,2	0,7
Bromophénol Blue Na (soluble)	6.10^{-4}	0,8	53	6,5	0,9
Kiton Red 620	6.10^{-4}	1,1	79	13	0,8
	2.10^{-4}	1,0	86	8,3	0,6
Rhodamine 575	6.10^{-4}	0,6	92	4,8	0,8
Bromophénol Blue	6.10^{-4}	1,0	56	7,4	0,7
Rhodamine 610	6.10^{-4}	1	85	2,9	0,4
Fuorescéine 548	6.10^{-4}	1,1	90	3,4	0,4
Rhodamine 6G	6.10^{-4}	1	91	1,9	0,3
DCM	6.10^{-4}	0,9	89	1,5	0,3

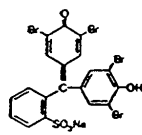
Tableau V.2 : Résultats d'expériences d'effet Kerr à mémoire obtenus avec des matrices inorganiques de zirconsilice dopés avec différents colorants.

Le deuxième groupe de molécules, par ordre d'importance de la biréfringence induite, est composé du kiton red 620, de la rhodamine 575, ainsi que des deux formes de bromophénol bleu. Le troisième groupe comprend la rhodamine 610, la fluorescéine 548, la rhodamine 6G et le DCM. La délocalisation électronique des molécules de ces deux derniers groupes est plus faible que celle de la rhodamine 640.

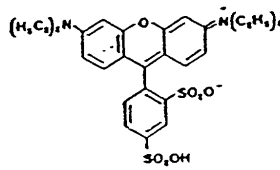
En observant les structures des molécules, il apparaît que les groupements électro-donneurs et électro-accepteurs contribueraient à conférer à la molécule une plus forte polarisabilité anisotrope. Les groupements diéthylamines sont étroitement liés à la surface des pores (nous avons déjà signalé un tel effet lors de l'étude de la désexcitation des triphénylméthanes) et entraveraient les mouvements des molécules organiques dopantes. Dans le cas du kiton red la présence simultanée des groupements ionisés SO_3^- et $N^+(C_2H_5)_2$ compenseraient la présence des deux groupements diéthylamines. Le kiton red 620 est ainsi plus efficace pour notre expérience, que la rhodamine 610 ou la rhodamine 6G. Les faibles valeurs de biréfringence obtenues avec le DCM sont cohérentes avec ce que nous venons de décrire. Nous pensons donc pouvoir dire que la présence de groupes électro-donneurs ou électro-accepteurs est favorable à l'effet Kerr recherché, et que la présence sur la périphérie de la molécule de grands groupements organiques tels des diéthylamines $-N(C_2H_5)_2$ gêne l'inscription de cet effet.



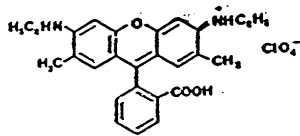
rhodamine 640



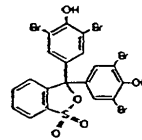
bromophénol bleu, soluble à l'eau



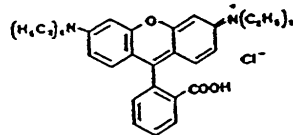
kiton red



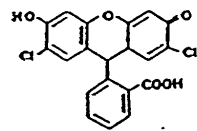
rhodamine 575



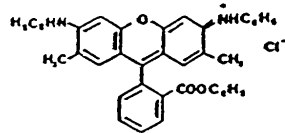
bromophénol bleu



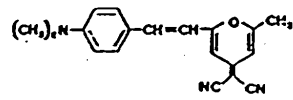
rhodamine 610



fluorescéine 548



rhodamine 6G



D.C.M.

Figure V.22 : Structure des molécules organiques utilisées pour doper nos échantillons en vue d'expériences d'effet Kerr à mémoire.

Nous ferons un dernier commentaire pour relativiser les interprétations précédentes. Les biréfringences les plus importantes à 632,8 nm sont obtenues pour les échantillons qui absorbent le plus à cette longueur d'onde. Notre longueur d'onde de lecture est dans le bas de la bande d'absorption (du côté des grandes longueurs d'onde) des colorants organiques piégés dans les matrices zircone/silice. Dans le bas de la bande d'absorption, plus nous nous rapprochons du pic d'absorption, plus la dispersion d'indice est élevée. En terme d'effet d'orientation de molécules plus ou moins marqué, il faudrait pouvoir comparer les paramètres d'ordre S induits dont nous rappelons qu'ils sont une mesure de l'anisotropie d'orientation des molécules bloquées dans le matériau. Ceci ne pourrait être fait que grâce à une modélisation qui serait corrélée aux résultats expérimentaux. Il faudrait de plus lire la biréfringence induite à plusieurs longueurs d'onde afin de tenir compte de ce problème de dispersion d'indice au voisinage des bords de la bande d'absorption.

L'influence de la matrice a également été étudiée. Avec des matériaux obtenus par hydrolyse rapide, il n'y a aucune biréfringence inscrite, quel que soit le nombre d'impulsions de commande appliquées au matériau. Avec une matrice d'alumine/silice obtenue par hydrolyse semi-rapide, il est possible d'induire de très faibles effets; ceux-ci sont, pour la rhodamine 640, environ un ordre de grandeur plus petits que ceux obtenus avec la matrice zircone/silice.

3.3. Interprétation et modélisation

Les résultats expérimentaux présentés dans cette partie ont permis de mettre en évidence l'existence d'un effet Kerr à mémoire. Dans des matrices de zircone/silice dopées avec de la rhodamine 640, il est possible, en utilisant une onde électromagnétique laser polarisée d'énergie supérieure à un certain seuil, d'induire de façon permanente une biréfringence dont l'orientation des axes neutres réinscriptibles est imposée par la direction de polarisation de l'onde laser de commande [Canva 92]¹³⁰. Deux questions fondamentales se posent alors.

- D'une part, quelle est la nature de l'interaction entre le dopant organique et la matrice solide qui peut expliquer l'effet mémoire ?
- D'autre part, quelle est la nature de l'interaction entre l'onde laser de commande et le dopant organique qui peut expliquer le comportement de la biréfringence induite avec la polarisation de la commande lumineuse (cycle d'inscription et d'effacement) ?

L'interprétation des phénomènes, que nous allons développer, se propose de répondre à ces deux questions.

Il est possible que les molécules dopantes prisonnières des pores de la matrice hôte soient fixées à la surface de ces pores avec une ou plusieurs liaisons électrostatiques, par exemple une ou des liaisons de type hydrogène entre des atomes d'oxygène de la matrice et des atomes d'hydrogène du colorant. Ainsi les molécules ne peuvent pas s'orienter librement. En particulier, l'agitation thermique n'agit pas constamment sur l'orientation de chaque molécule comme elle le fait dans une solution ou dans une phase gazeuse. Cette particularité impose à l'énergie E_i de l'interaction, qui lie le colorant à la matrice et qui empêche l'orientation individuelle des molécules organiques, d'être bien supérieure à environ 25 meV correspondant à l'énergie d'agitation thermique (kT) à température ambiante. Nous pouvons schématiser la courbe d'énergie potentielle électrostatique de cette interaction en fonction de l'orientation de la molécule. Cette schématisation [Fig. V.24] est à comparer à la représentation du pore de la figure V.23. Lorsque la molécule est liée à la matrice hôte, son énergie potentielle est E_0 pour toutes les orientations θ_i possibles de la molécule bloquée dans le pore. Ces valeurs θ_i sont bien évidemment comprises entre 0 et 2π , cette dernière valeur signifiant que la molécule a fait un tour complet à l'intérieur du pore. Pour que la molécule puisse changer d'orientation, il faut lui apporter une énergie supérieure à l'énergie d'interaction E_i . Pour que la molécule au repos soit bloquée dans l'orientation θ_i , il faut que la profondeur du puits de potentiel E_i soit supérieure à l'énergie d'activation thermique pouvant expliquer ainsi l'effet mémoire observé à température ambiante.

De plus, afin de pouvoir rendre compte de la possibilité de modifier la biréfringence du matériau, nous supposons que nous pouvons changer l'orientation θ_i des molécules à l'aide d'un apport d'énergie extérieur supérieur à E_i . Cet apport d'énergie doit être inférieur à une valeur correspondant à la destruction des liaisons chimiques de valence des molécules organiques dopantes et de celle la matrice. Ceci impose donc que la profondeur E_i des puits de potentiel soit également inférieur à ce seuil d'énergie de dommage du matériau afin que l'énergie de commande puisse se situer entre E_i et ce seuil de dommage.

Les molécules organiques que nous avons utilisées sont polarisables. Nous supposons ici que cette polarisabilité est anisotrope selon un seul axe privilégié. Lorsqu'une molécule est soumise à un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$, elle donne naissance à un dipôle induit $\vec{\mu}$. Si l'axe de la polarisabilité $\vec{\alpha}$ de la molécule fait un angle $\theta = \theta_i$ repéré par rapport à la direction du champ électrique, $\vec{\mu}$ prend la valeur :

$$\mu = \vec{\alpha} \cdot \vec{\mathcal{E}} = \alpha \mathcal{E} \cos \theta .$$

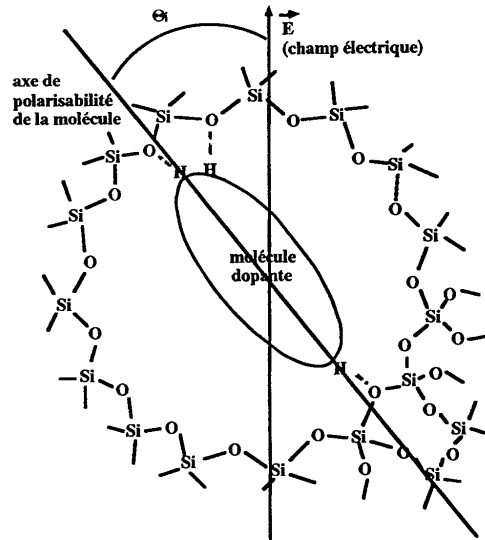


Figure V.23 : Les molécules organiques dopantes sont enfermées dans les pores de la matrice inorganique hôte. Ces molécules peuvent être géométriquement orientées (à l'aide par exemple d'un champ électrique optique intense), mais conservent leur orientation si l'échantillon est laissé à température ambiante sans force extérieure appliquée. Nous suggérons que ces molécules sont liées à la matrice par des liaisons de type hydrogène. L'énergie d'activation thermique ne suffit pas à réorienter les molécules, et cela explique l'effet de mémoire (d'orientation) mis en évidence par nos expériences.

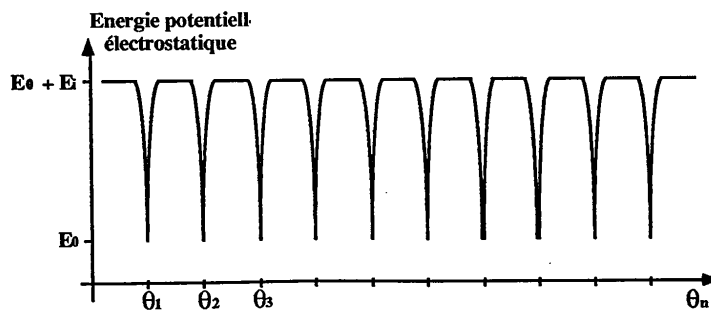


Figure V.24 : Energie potentielle électrostatique d'une molécule organique en fonction de son orientation dans le pore de la matrice hôte. Les positions θ_i correspondent à des orientations possibles pour lesquelles la molécule est attachée à la surface du pore dans lequel elle est encagée. La profondeur des puits de potentiel est notée E_i .

Le champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ qui a créé le dipôle induit $\vec{\mu}$ exerce alors sur celui-ci un couple $\vec{\mathcal{C}}$ qui tend à orienter le dipôle induit dans la direction et le sens du champ électrique. Ce couple $\vec{\mathcal{C}}$ prend la valeur :

$$\vec{\mathcal{C}} = \|\vec{\mu} \wedge \vec{\mathcal{E}}\| = \mu \mathcal{E} \sin \theta = \frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 \sin(2\theta) .$$

Les évolutions des valeurs du dipôle induit $\vec{\mu}$ et du couple $\vec{\mathcal{C}}$ sont représentées figures V.25.a,b en fonction de l'angle θ . La molécule soumise au champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ voit son énergie potentielle varier de la quantité \mathcal{P} définie par une primitive du couple $\vec{\mathcal{C}}$. La grandeur \mathcal{P} représente, à une constante additive près, l'énergie potentielle électrostatique du dipôle induit dans le champ électrique inducteur. En choisissant cette constante telle que \mathcal{P} soit nulle lorsque le dipôle induit est orienté suivant l'axe du champ électrique, \mathcal{P} peut s'exprimer par la relation :

$$\mathcal{P} = -\frac{1}{4} \alpha \mathcal{E}^2 [\cos(2\theta) - 1] = \frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)$$

Les variations de \mathcal{P} en fonction de θ sont représentées sur la figure V.25.c. La figure V.25 amène quelques commentaires. La norme du moment dipolaire induit $\vec{\mu}$ est maximale pour $\theta = 0$ et $\theta = \pi$. Elle est nulle lorsque la polarisabilité $\vec{\alpha}$ de la molécule est orientée orthogonalement par rapport au champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$, c'est à dire pour $\theta = \pm \pi/2$. Pour ces deux dernières orientations, le couple qui s'exerce sur la molécule est donc nul car il n'y a pas de moment dipolaire induit. Lorsque le moment dipolaire induit est orienté parallèlement au champ électrique ($\theta=0$) ou antiparallèlement ($\theta = \pm \pi$), il n'y a pas non plus de couple exercé sur la molécule. Sur la courbe de potentiel \mathcal{P} nous pouvons voir que ces positions θ pour lesquelles le couple est nul correspondent soit à des positions d'équilibre stable ($\theta=0$ ou $\pm \pi$), soit à des positions d'équilibre instable ($\theta = \pm \pi/2$). L'action du couple tend à entraîner les molécules vers les positions d'équilibres stables. On voit que la norme de ce couple est maximale autour des positions $\theta = \pm \pi/4$ et $\pm 3\pi/4$. C'est donc autour de ces orientations de la polarisabilité $\vec{\alpha}$ d'une molécule par rapport au champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ que la molécule pourra franchir la barrière de frottement statique due au puits de potentiel dans lequel elle se trouve au repos. Cette dernière barrière ramenée en termes de couple \mathcal{C}_i est schématisée sur la figure V.25.b par un pointillé horizontal dont l'intersection avec la courbe définit les zones dans lesquelles les molécules pourront être détachées de la paroi des pores, nous les appellerons "zones dépeuplables". Une dernière remarque concerne les propriétés de symétrie de ces courbes. Leur périodicité est 2π , elles sont soit paires, soit impaires, nous pouvons donc les analyser sur l'intervalle $[0, \pi]$. Par rapport au milieu de cet intervalle, les courbes sont soit symétriques, antisymétriques. Physiquement, ces courbes décrivent l'alignement de la

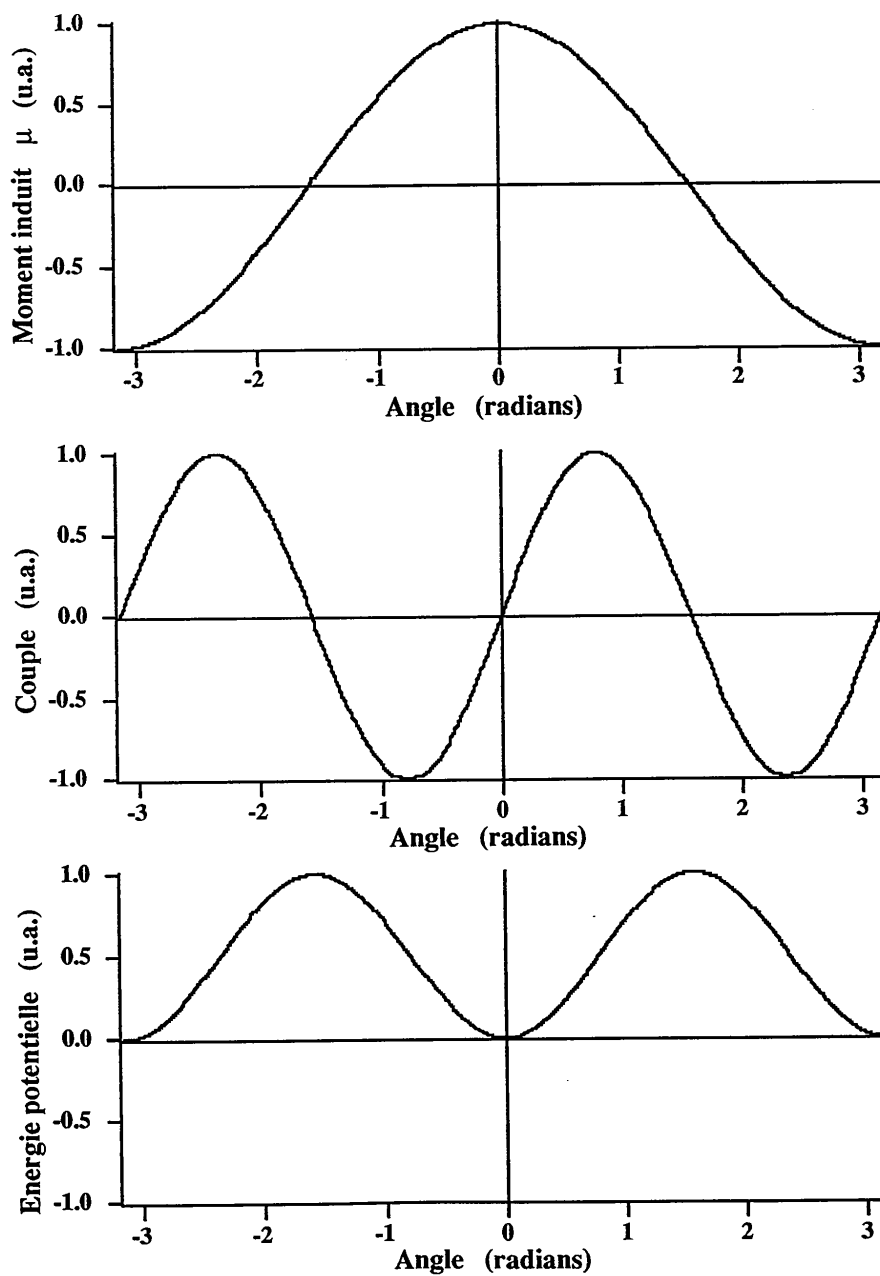


Figure V.25 : Moment dipolaire induit μ (a), couple \mathcal{E} (b), et énergie potentielle \mathcal{P} (c) caractéristique ou subi par une molécule en fonction de l'angle θ que cette dernière fait avec la direction du champ électrique.

la polarisabilité des molécules sur la direction du champ électrique. Les molécules dont l'orientation θ_i est comprise entre 0 et $\pi/2$ sont entraînées dans la direction $\theta = 0$, celles dont l'orientation est comprise entre $\pi/2$ et π sont entraînées vers la direction $\theta = \pi$. Toutes les molécules sont donc poussées à s'aligner sur l'axe $(0, \pi)$.

Notons que si le champ électrique conserve sa direction, mais change de sens, le dipôle induit est également inversé, mais le couple exercé sur la molécule polarisable par le champ électrique reste identique. Dans le cas d'une onde optique le champ électrique s'inverse deux fois par cycle optique ($\sim 10^{-15}$ s) et la molécule est continuellement entraînée à s'aligner sur l'axe du champ électrique défini par $\theta = (0 \text{ et } +/\pi)$ [Fig. V.26.a]. Il peut y avoir un autre couple qui s'exerce sur la molécule. Il est dû à l'action du champ électrique sur l'éventuel moment dipolaire permanent \vec{p} de la molécule choisie. Lorsque le champ électrique change de signe, le moment dipolaire permanent restant identique, le couple s'inverse également. Dans le cas d'une onde optique, ce couple qui s'exerce sur le dipôle permanent change donc de signe deux fois durant la période optique qui est bien plus petite que le ou les temps de réorientation de la molécule [Fig. V.26.b]. Par conséquent, la valeur moyenne temporelle du couple exercé est nulle et celui-ci n'aura aucune action sur la molécule.

Ainsi, l'effet du champ électrique d'une onde optique sur le mouvement de la molécule ne sera dû qu'au couple exercé sur le dipôle électrique induit même si la molécule possède un moment dipolaire permanent.

Comme nous le verrons par la suite, le calcul de la biréfringence du matériau fait intervenir entre autres la valeur du paramètre d'ordre S dont nous rappelons la définition:

$$S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} ,$$

avec :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{N_m} \int \cos^2 \theta \, dN ,$$

où N_m représente le nombre total de molécules actives et θ l'angle que l'axe de la polarisabilité $\vec{\alpha}$ d'un nombre dN de ces molécules fait avec la direction privilégiée définie ici par le champ électrique. Pour calculer S , il nous faut connaître $\langle \cos^2 \theta \rangle$. Le calcul de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ nécessite la connaissance de la distribution d'orientation $\mathcal{N}(\theta)$ qui représente la concentration dN de molécules dont la direction de polarisabilité $\vec{\alpha}$ est localisée dans un angle solide $d\Omega$, qui fait un angle θ avec la direction définie par le champ électrique prise comme origine.

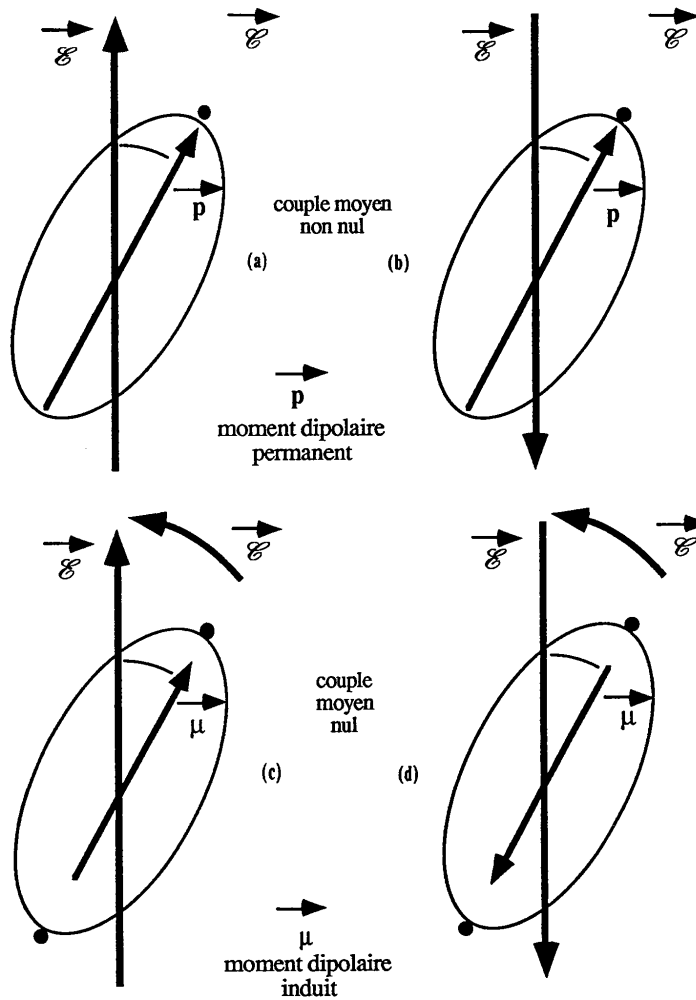


Figure V.26 : Le couple exercé par un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ sur un moment dipolaire permanent \vec{p} s'inverse si le champ électrique s'inverse (a). Le champ électrique optique change de signe deux fois par période optique (quelques fs). Le couple moyen qui s'exerce sur le dipôle est donc nul. Un champ électrique quasi-statique tend à orienter les moments dipolaires permanents.

Le couple exercé par un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ sur le moment dipolaire $\vec{\mu}$ qu'il induit n'est pas modifié si l'on change le signe de $\vec{\mathcal{E}}$ (b). En effet, $\vec{\mu}$ change également de signe. Un champ électrique optique peut donc exercer un couple non nul sur une molécule, via un moment dipolaire induit. Un champ électrique optique tend donc à aligner les moments dipolaires induits.

Puisque dans l'expression du paramètre d'ordre S , la grandeur angulaire θ n'intervient que par le biais du $\cos^2\theta$, ses valeurs seront les mêmes dans les deux demi intervalles $[0, \pi/2]$ et $[\pi/2, \pi]$. Par conséquent, les calculs et raisonnements qui suivent ne seront conduits que sur l'intervalle $[0, \pi/2]$. Des symétries simples permettent de comprendre ce qui se passe dans l'ensemble de l'intervalle $[-\pi, \pi]$ qui décrit tout l'espace.

Calculons à l'aide des hypothèses précédemment énoncées, l'évolution de la distribution d'orientation $\mathcal{D}(\theta)$ en fonction du champ électrique de commande. Pour un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ donné, la largeur de la zone "dépeuplée" dépend de la profondeur des puits de potentiel dûs aux liaisons électrostatiques entre les molécules de colorant et la surface des pores. Cette zone dépeuplée est définie par $[\pi/4 - \theta_d ; \pi/4 + \theta_d]$ où θ_d est l'angle maximum pour lequel le couple $\vec{\mathcal{E}}$ peut détacher la molécule des parois du pore (θ_d reste inclus dans l'intervalle $[0; \pi/4]$), c'est à dire l'angle limite pour lequel $\vec{\mathcal{E}}$ peut vaincre le couple de frottement statique $\mathcal{E}_i = \gamma E_i$ dû à l'interaction de la molécule organique dopante et de la surface des pores de la matrice solide hôte, soit :

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 \sin(2\theta) \geq \mathcal{E}_i = \gamma E_i \quad ,$$

et donc :

$$\theta_d = \frac{1}{2} \text{Arcsin} \left(\frac{2\gamma E_i}{\alpha \mathcal{E}^2} \right) \quad ,$$

où E_i est l'énergie de liaison entre la molécule organique et la matrice solide, γ est une constante caractéristique du matériau dopé et α est la polarisabilité de la molécule dopante. Si $\mathcal{E} > \mathcal{E}_i$, nous appellerons β la probabilité qu'à la molécule d'être effectivement détachée de la paroi du pore. Une fois libre, la molécule peut prendre toutes les orientations possibles comprises entre 0 et 2π . Après un certain temps, la molécule retombe dans un des puits de potentiel de profondeur E_i et prend une nouvelle orientation fixe θ_i .

Afin de décrire la distribution d'orientation $\mathcal{D}(\theta)$ associée à l'interprétation de nos expériences, nous ferons une analogie avec le cas de molécules organiques diluées en solution, possédant un moment dipolaire permanent \vec{p} et pouvant être orientées par un champ électrique statique local \vec{E}_l . La distribution d'orientation dn_i d'un tel système statique suit classiquement une loi de Boltzmann telle que:

$$dn_i = A e^{\frac{-U}{kT}} d\Omega \quad ,$$

où dn_i est le nombre de molécules dont le moment dipolaire permanent \vec{p} est orienté dans un angle solide $d\Omega$ qui fait un angle θ par rapport à la direction du champ électrique \vec{E}_i , U est l'énergie potentielle du dipôle \vec{p} dans le champ électrique \vec{E}_i telle que:

$$U = -\vec{p} \cdot \vec{E}_i = -p \cdot E_i \cdot \cos(\theta) \quad ,$$

k est la constante de Boltzmann égale à $1,38 \cdot 10^{-23} \text{J K}^{-1}$, T est la température absolue en degrés Kelvin, et A est une constante de normalisation telle que $\int_{4\pi} dn_i = N_m$ où N_m est le nombre total de molécules organiques dopantes.

La distribution d'orientation dn_i rend compte de l'équilibre statistique qui s'établit entre l'agitation thermique qui tend à désorienter le milieu (elle fait tendre le paramètre d'ordre S vers 0) et l'action du champ électrique qui tend à orienter les dipôles \vec{p} parallèlement à lui-même (il fait tendre le paramètre d'ordre S vers 1). En particulier si le champ électrique disparaît, un nouvel état d'équilibre se réalise, le milieu redevient isotrope ($S = 0$), et il n'y a pas d'effet mémoire.

Dans notre cas, après l'excitation optique et l'établissement d'un nouvel état d'équilibre de la distribution d'orientation $\mathcal{D}(\theta)$ des molécules dopantes, des liaisons électrostatiques entre les colorants organiques et la matrice solide "gèlent" l'état du matériau. Ceci assure un effet mémoire qui permet la construction progressive de l'anisotropie du matériau en utilisant plusieurs impulsions de commande

Notre interprétation conduit donc à penser qu'après chaque impulsion de commande (si le champ électrique de celle-ci est suffisamment grand), certaines molécules dont le moment dipolaire induit $\vec{\mu}$ fait un angle θ inclus entre $\pi/4 - \theta_d$ et $\pi/4 + \theta_d$ avec la direction du champ électrique optique sont détachées de la surface des pores. Nous avons appelé β la probabilité qu'à chaque molécule d'être effectivement détachée de la paroi du pore lorsque le couple \mathcal{E} qui s'exerce sur elle est supérieur au frottement statique \mathcal{E}_i dû à l'énergie d'interaction E_i . Nous supposons que ces molécules se fixent alors à nouveau sur la surface des pores selon une distribution d'orientation qui suit une statistique analogue à une statistique de Boltzmann.

Par analogie avec le cas classique traitant de l'influence d'un champ électrique statique sur un moment dipolaire permanent, nous allons décrire l'influence d'un champ électrique optique impulsif sur un moment dipolaire induit. Pour cela, dans l'expression de la statistique de

Boltzmann, nous remplacerons l'énergie potentielle U par une grandeur proportionnelle à l'énergie potentielle \mathcal{P} définie précédemment. La constante de proportionnalité sera noté ρ . Chaque nouvelle impulsion de commande réitère ce processus qui modifie l'orientation de certaines molécules jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. Celui-ci correspond au moment où la zone "dépeuplable" de largeur $2\theta_d$ autour de $\pi/4$ est totalement dépeuplée.

Nous allons noter $\mathcal{D}^n(\theta)$ la distribution d'orientation obtenue après n impulsions de commande. Nous pouvons maintenant écrire les distributions qui vont suivre.

Avant la première impulsion de commande, le matériau est isotrope, les N_m molécules sont réparties sur 4π stéradians, la distribution d'orientation est homogène, et nous avons donc :

$$\mathcal{D}^0 = \frac{N_m}{4\pi} \quad \text{pour } \theta \in \left[0 ; \frac{\pi}{2}\right] .$$

Après chaque impulsion de commande et pour chaque orientation θ , la nouvelle valeur de la distribution d'orientation est égale à la valeur de l'ancienne distribution d'orientation à laquelle nous soustrayons la concentration des éventuelles molécules détachées et ajoutons la concentration $dn(\theta)$ des molécules qui se sont attachées.

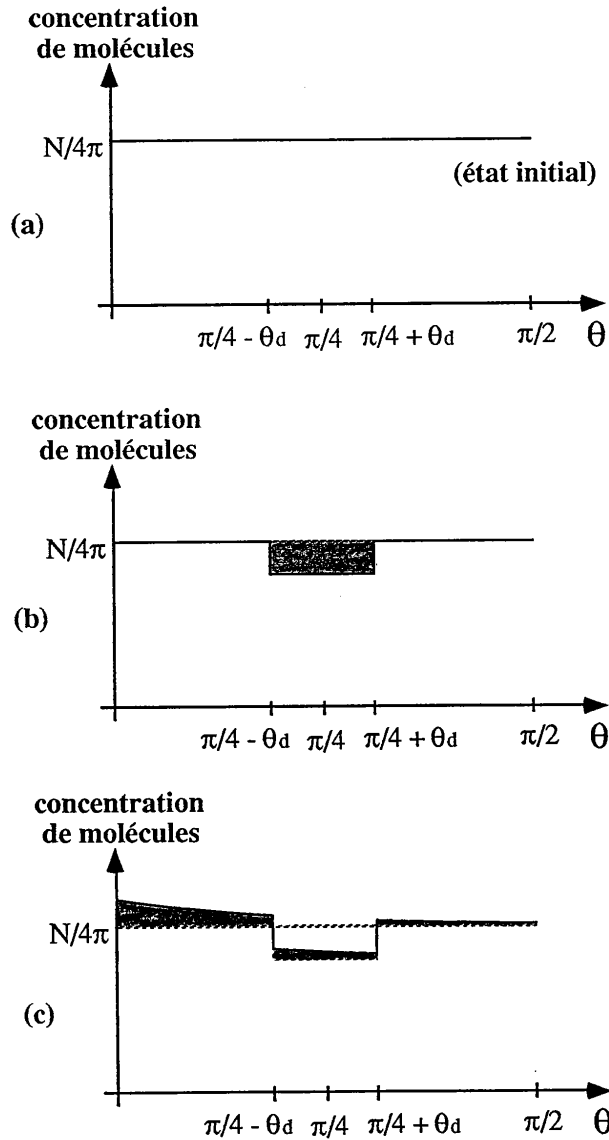
La première impulsion d'excitation provoque ainsi les variations de distributions suivantes [Fig V.27]:

- dans la zone où les molécules peuvent être détachées de la paroi des pores de la matrice en proportion β , c'est à dire dans la zone "dépeuplable" définie par $[\pi/4 - \theta_d; \pi/4 + \theta_d]$ la distribution d'orientation varie d'une quantité :

$$\beta \frac{N_m}{4\pi} ,$$

- les molécules détachées et libres de s'orienter (en nombre N_D) se fixent à nouveau à la surface des pores de la matrice en suivant la statistique que nous avons définie :

$$dn(\theta) = B_1 e^{\frac{-\rho\mathcal{P}}{kT}} = B_1 e^{\frac{-\rho\alpha\mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}} .$$



Les intégrales représentées par les zones en gris sont égales.

Figure V.27 : Représentation de l'évolution de la concentration des molécules en fonction de leur orientation (par rapport au champ électrique) sous l'effet du couple exercé par le champ électrique d'impulsion optique. La concentration angulaire est initialement homogène (a). Cette concentration peut évoluer : à chaque impulsion de commande certaines molécules de la zone dépeuplable sont détachées (b), et ces molécules se fixent à nouveau avec de nouvelles orientations (c), toutes les orientations étant alors possibles.

B_I est défini par l'égalité des intégrales suivantes qui représentent le nombre N_D de molécules détachées par la première impulsion de commande et le nombre N_A de molécules qui se rattachent :

$$N_D = \iint_{\Omega(\pi/4-\theta_d)}^{\Omega(\pi/4+\theta_d)} \beta \frac{N_m}{4\pi} d\Omega$$

$$N_A = \iint_{\Omega(0)}^{\Omega(\pi/2)} dn(\theta) d\Omega \quad .$$

La condition $N_D=N_A$ permet de calculer la constante B_I .

Cela nous amène donc à écrire pour cette première distribution d'orientation inhomogène :

$$\mathcal{D}^1(\theta) = \begin{cases} (1-\beta) \frac{N_m}{4\pi} + B_I \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) & \text{pour } \theta \in \left[\frac{\pi}{4} - \theta_d; \frac{\pi}{4} + \theta_d\right] \\ \frac{N_m}{4\pi} + B_I \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) & \text{ailleurs} \end{cases}$$

avec :

$$\iint_{\Omega(0)}^{\Omega(\pi/2)} B_I \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) d\Omega = \iint_{\Omega(\frac{\pi}{4}-\theta_d)}^{\Omega(\frac{\pi}{4}+\theta_d)} \beta \frac{N_m}{4\pi} d\Omega \quad .$$

Pour la deuxième impulsion de commande, des variations analogues de distributions d'orientation nous conduisent à écrire :

$$\mathcal{D}^2(\theta) = \begin{cases} (1-\beta)^2 \frac{N_m}{4\pi} + (1-\beta) B_1 \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) \\ + B_2 \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) & \text{pour } \theta \in \left[\frac{\pi}{4} - \theta_d; \frac{\pi}{4} + \theta_d\right] \\ \frac{N_m}{4\pi} + (B_1 + B_2) \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) & \text{ailleurs} \end{cases}$$

avec cette fois :

$$\begin{aligned} \iint_{\Omega(0)}^{\Omega(\pi/2)} B_2 \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) d\Omega = \\ \iint_{\Omega(\frac{\pi}{4}-\theta_d)}^{\Omega(\frac{\pi}{4}+\theta_d)} \beta \left[(1-\beta) \frac{N_m}{4\pi} + B_1 \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) \right] d\Omega . \end{aligned}$$

De façon plus générale, après la $n^{\text{ième}}$ impulsion de commande, et en notant $\mathcal{D}_z^n(\theta)$ et $\mathcal{D}_a^n(\theta)$ les distributions d'orientation respectivement dans la zone dépeuplable et ailleurs que dans celle-ci, nous pouvons écrire :

$$\mathcal{D}^n(\theta) = \begin{cases} \mathcal{D}_z^n(\theta) = (1-\beta)^n \frac{N_m}{4\pi} + \sum_{j=1}^n (1-\beta)^{n-j} B_j \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) & \text{pour } \theta \in \left[\frac{\pi}{4} - \theta_d; \frac{\pi}{4} + \theta_d\right] \\ \mathcal{D}_a^n(\theta) = \frac{N_m}{4\pi} + \sum_{j=1}^n B_j \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) & \text{ailleurs} \end{cases}$$

avec :

$$\iint_{\Omega(0)}^{\Omega(\pi/2)} B_n \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) d\Omega =$$

$$\iint_{\Omega(\frac{\pi}{4}-\theta_d)}^{\Omega(\frac{\pi}{4}+\theta_d)} \beta \left[(1-\beta)^{n-1} \frac{N_m}{4\pi} + \sum_{j=1}^{n-1} (1-\beta)^{n-1-j} B_j \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) \right] d\Omega .$$

Montrons que, lorsque n croît, la suite dont les éléments sont les distributions d'orientation $\mathcal{D}^n(\theta)$, tend vers une distribution limite. Pour cela, nous montrerons d'abord que les valeurs des distributions d'orientation $\mathcal{D}_z^n(\theta)$ dans la zone dépeuplable tendent vers 0 lorsque n tend vers l'infini. A chaque impulsion de commande, la distribution d'orientation est modifiée d'une valeur initiale $\text{dist}_{\text{initiale}}$ à une valeur finale $\text{dist}_{\text{finale}}$. Cette modification est due, d'une part aux molécules que l'on a enlevées, et d'autre part à celles qui se sont raccrochées. Nous pouvons écrire :

$$\text{dist}_{\text{finale}} = F \cdot \text{dist}_{\text{initiale}} .$$

Si aucune molécule n'est décrochée, F vaut 1. Si les molécules sont décrochées en proportion β sans être raccrochées, F vaut $(1-\beta)$. Si les molécules détachées se raccrochent en proportion β' dans cette zone dépeuplable, alors F vaut $1-\beta+\beta\beta'$. Si toutes les molécules décrochées se raccrochaient de façon isotrope, alors β' serait égal au rapport Z des surfaces de la zone dépeuplable définie par $[\pi/4-\theta_d, \pi/4+\theta_d]$ à la zone totale définie par $[0, \pi/2]$. Or nous avons vu [Fig V.25] que les molécules s'alignent préférentiellement sur l'axe défini par $\theta = 0$ ou π , et il s'ensuit que Z est un majorant de β' et que la quantité $M = 1-\beta+\beta Z$ est un majorant de $1-\beta+\beta\beta'$. Les valeurs de β et de Z étant positives et strictement inférieures à 1, la quantité M que nous venons de définir est, elle aussi, comprise dans l'intervalle $]0,1[$. Avant toute excitation, la distribution d'orientation est $\mathcal{D}^0 = \frac{N_m}{4\pi}$. Après n impulsions de commande la valeur de la distribution d'orientation $\mathcal{D}_z^n(\theta)$ dans la zone dépeuplable est majorée par la quantité :

$$(M)^n \frac{N_m}{4\pi}$$

qui définit, lorsque n croît, une suite géométrique convergente vers 0 d'après la règle de d'Alembert car $0 < M < 1$. La suite positive définie par les valeurs des n distributions de population $\mathcal{D}_z^n(\theta)$ étant majorée par une suite qui converge vers 0, elle converge elle aussi vers 0.

Il nous reste à nous intéresser aux distributions d'orientation $\mathcal{D}_a^n(\theta)$ ailleurs que dans la zone dépeuplée. Puisque le terme $\sum_{j=1}^n B_j \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right)$ correspond aux molécules qui se sont raccrochées et qui proviennent en totalité de la zone dépeuplée, alors le terme $\sum_{j=1}^{\infty} B_j$ peut être calculé en écrivant la conservation du nombre total de molécules, qui impose l'égalité des intégrales des distributions d'orientation de molécules rajoutées dans $\mathcal{D}_a^n(\theta)$ et enlevées dans $\mathcal{D}_z^n(\theta)$ soit :

$$\begin{aligned} & \iint_{\Omega(\theta)} \int_{\Omega(\theta)}^{\left(\frac{\pi}{4}-\theta_d\right)} \sum_{j=1}^{\infty} B_j \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2 \theta}{2kT}\right) d\Omega \\ & + \iint_{\Omega(\pi/2)} \int_{\Omega\left(\frac{\pi}{4}+\theta_d\right)}^{\left(\frac{\pi}{4}+\theta_d\right)} \sum_{j=1}^{\infty} B_j \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2 \theta}{2kT}\right) d\Omega \\ & = \iint_{\Omega\left(\frac{\pi}{4}-\theta_d\right)}^{\left(\frac{\pi}{4}+\theta_d\right)} \frac{N_m}{4\pi} d\Omega \end{aligned}$$

Nous noterons B la somme $\sum_{j=1}^{\infty} B_j$. Pour un nombre infini d'impulsions de commande, la distribution d'orientation notée \mathcal{D} qui s'ensuit s'écrit donc :

$$\mathcal{D}(\theta) = \begin{cases} 0 & \text{pour } \theta \in \left[\frac{\pi}{4}-\theta_d; \frac{\pi}{4}+\theta_d\right] \\ \frac{N_m}{4\pi} + B \exp\left(\frac{-\rho \alpha \mathcal{E}^2 \sin^2(\theta)}{2kT}\right) & \text{ailleurs .} \end{cases}$$

Maintenant que nous avons déterminé la distribution d'orientation $\mathcal{D}(\theta)$ nous pouvons calculer la valeur de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ qui intervient dans le calcul de la biréfringence par le biais du paramètre d'ordre S du matériau. Sachant que $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est définie par

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{N_m} \int \cos^2 \theta \, dn, \text{ son calcul est le suivant :}$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{2}{N_m} \iint_0^{\pi/2} \mathcal{D}(\theta) \cos^2 \theta \, d\Omega$$

où la constante de normalisation qui représente le nombre total de molécules est $N_m/2$, car pour les raisons de symétries évoquées précédemment nous n'effectuons le calcul de l'intégrale que sur une demi sphère de 2π stéradians. En effectuant le changement de variable $d\Omega = 2\pi \sin\theta \, d\theta$, nous pouvons effectuer le calcul sur une intégrale simple :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{4\pi}{N_m} \int_0^{\pi/2} \mathcal{D}(\theta) \cos^2 \theta \sin(\theta) \, d\theta$$

La polarisabilité macroscopique α_m du matériau dans la direction d'orientation privilégiée est due à la contribution élémentaire de toutes les polarisabilités microscopiques α des molécules organiques :

$$\alpha_m = N_m \alpha \langle \cos^2 \theta \rangle$$

Par ailleurs, la biréfringence Δn induite est égale à :

$$\Delta n = \sqrt{\epsilon_{//}} - \sqrt{\epsilon_{\perp}}$$

où $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} représentent les constantes diélectriques associées respectivement à l'axe neutre extraordinaire (direction du champ électrique de commande) et à l'axe ordinaire (qui lui est orthogonal). Ces grandeurs sont liées à α_m par les relations :

$$\epsilon_{//} = \epsilon_0 \epsilon_r + \alpha_m$$

$$\epsilon_{//} + 2\epsilon_{\perp} = 3\epsilon_i$$

où $\epsilon_0 \epsilon_r$ et ϵ_i représentent les constantes diélectriques associées respectivement au matériau non dopé et au matériau dopé initialement isotrope. Nous pouvons exprimer ϵ_i en fonction de N_m , α et $\epsilon_0 \epsilon_r$ selon la relation :

$$\epsilon_i = \epsilon_0 \epsilon_r + \frac{N_m \alpha}{3} .$$

Ces relations nous conduisent à exprimer la biréfringence induite Δn sous la forme :

$$\Delta n = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r + N_m \alpha \langle \cos^2 \theta \rangle} - \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r + \frac{N_m \alpha (1 - \langle \cos^2 \theta \rangle)}{2}} .$$

Les termes en $N_m \alpha$ qui représentent la polarisabilité du matériau sont environ 10^4 fois plus faibles que le terme $\epsilon_0 \epsilon_r$ qui représente le carré de l'indice optique du matériau. Nous pouvons donc effectuer un développement limité et il vient alors:

$$\Delta n = \frac{N_m \alpha (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)}{4 \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r}} = \frac{N_m \alpha S}{2 \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r}} .$$

Comme nous l'avons vu au début de cette partie du mémoire, la transmission T de la cellule de Kerr de notre montage expérimental peut s'écrire :

$$T = \sin^2 \left(\frac{\pi e \Delta n}{\lambda} \right) .$$

Par conséquent, la transmission T est entièrement calculable avec les expressions précédemment établies :

$$T = \sin^2 \left(\frac{\pi e N_m \alpha S}{2 \lambda \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r}} \right) .$$

La corrélation entre les courbes théorique et expérimentale de la transmission T peut être faite en ajustant les paramètres suivants :

- E_i , l'énergie de liaison entre la molécule dopante et la matrice hôte,
- α , la polarisabilité de la molécule dopante,
- γ , une constante caractéristique de la molécule dopante, définie pour le calcul de θ_d ,
- ρ , une constante caractéristique du matériau, définie pour le calcul de la distribution d'orientation,
- β , la probabilité pour la molécule d'être effectivement détachée de la paroi du pore.

Les variables que nous contrôlons sont :

- \mathcal{E} , le champ électrique de commande appliqué,
- N_m , le nombre de molécules dopantes,
- n , le nombre d'impulsions de commande.

Nous avons vu dans la partie expérimentale que la courbe reliant la transmission maximale induite T_{∞} au champ électrique de commande \mathcal{E} ne varie que sur peu de points de mesure [Fig. V.20] ; entre l'énergie de seuil de commande et l'énergie optimale de commande, il n'y a qu'un facteur 10 : le domaine de variation de cette courbe est trop restreint pour ajuster correctement les valeurs numériques de notre modèle. Par contre, nous disposons des courbes qui relient la transmission T du montage expérimental au nombre n d'impulsions de commande [Fig. V.19]. Sur ces courbes, la transmission T varie sur une centaine de points expérimentaux. Nous avons réalisé une corrélation entre la courbe théorique et la courbe expérimentale obtenues avec le xérogel de zircone/silice dopé avec 2.10^{-4} mol/l de rhodamine 640. Ces courbes sont représentées sur la figure V.28. Les valeurs des paramètres utilisées pour tracer la courbe théorique sont les suivantes :

- $N_m = 1,6 \cdot 10^{20}$ molécules/m³
- $\mathcal{E} = 70$ MV/cm
- n varie de 0 à 120
- $E_i = 800$ meV
- $\alpha = 3.10^{-33}$ S.I.
- $\gamma = 4,5.10^6$
- $\rho = 3,5.10^{-7}$
- $\beta = 6 \%$.

Les valeurs de N_m , \mathcal{E} et n sont celles associées à nos conditions expérimentales. La valeur de l'énergie de liaison E_i entre la molécule de colorant et la matrice correspond à environ deux fois l'énergie d'une liaison hydrogène, ce qui est en accord avec notre modèle. La valeur de la polarisabilité α est également une valeur plausible pour les molécules organiques utilisées. Nous n'avons pas, pour l'instant, interprété les valeurs des constantes γ et ρ . La valeur de β est raisonnable.

A la figure V.28, il faut associer la figure V.29 qui représente, pour les mêmes paramètres, les variations de la distribution d'orientation des molécules organiques dopantes au fur et à mesure de leur alignement. Avant l'application d'une impulsion de commande, la

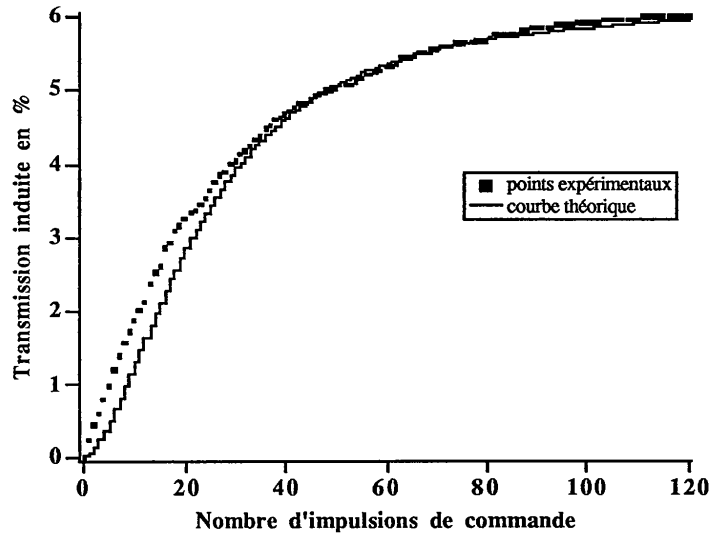


Figure V.28 : Courbes expérimentale et théorique. La courbe expérimentale est obtenue avec un xérogel de zircone/silice dopé avec de la rhodamine 640 en concentration 2.10^{-4} mol/l. La courbe théorique est obtenue en faisant varier la distribution d'orientation suivant les équations relatives à notre modélisation. Les valeurs des paramètres utilisés sont données dans le texte.

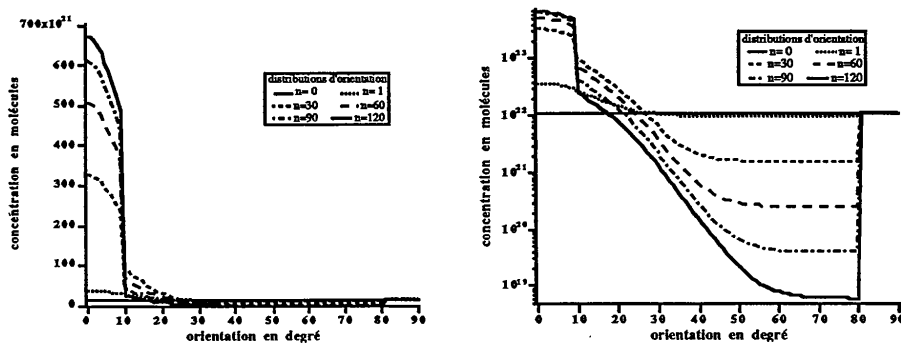


Figure V.29 : Evolution de la distribution d'orientation $\mathcal{D}^n(\theta)$ pour $n = 0, 1, 30, 60, 90,$ et 120 .

distribution $\mathcal{D}^0(\theta)$ est constante, et le matériau est isotrope. Dès l'application de la première impulsion de commande, le matériau commence à devenir anisotrope comme l'illustre la distribution d'orientation $\mathcal{A}(\theta)$. Les distributions $\mathcal{D}^0(\theta), \mathcal{D}^1(\theta), \mathcal{D}^{30}(\theta),$ et $\mathcal{D}^{120}(\theta)$ montrent

l'augmentation et la saturation de cette anisotropie en fonction du nombre d'impulsions de commande appliquées au matériau.

Notre interprétation n'est certes pas la seule possible, mais la bonne corrélation entre la courbe expérimentale et la courbe calculée théoriquement avec des valeurs de paramètres raisonnables [Fig V.28], nous conforte néanmoins dans le sens que les effets d'inscription et de mémorisation observés peuvent être interprétés de la façon dont nous l'avons présenté.

4. CONCLUSION

Nous avons vu, au travers des résultats présentés dans ce chapitre, que l'utilisation du procédé sol-gel en hydrolyse lente conduit à synthétiser des échantillons tels que les comportements des molécules organiques dopantes sont fortement affectés par la nature chimique de la surface des pores de la matrice solide hôte [Chaput 91]¹³¹. De fortes variations des temps de désexcitation du vert de malachite ont ainsi été mises en évidence. Ces variations ne sont toutefois appréciables que lorsque la totalité de la surface des pores de la matrice est modifiée.

Dans les matrices inorganiques de zircone/silice, des liaisons hydrogènes peuvent s'établir entre les matrices et certaines molécules dopantes qui sont alors immobilisées. Ces liaisons confèrent ainsi au matériau une propriété de mémoire d'orientation de ces dopants organiques [Chaput 92]¹³². Si les formes géométriques des molécules organiques et des pores le permettent, l'alignement de ces molécules peut être commandé par l'action d'une impulsion lumineuse puissante [Canva 92]¹³³. Nous avons dénommé OPTOGELS (OPTically active xerOGELS) de telles matrices, aux propriétés originales, véritables matériaux composites dont les principes de synthèse et d'utilisation ont été brevetés en commun par les équipes de l'Ecole Polytechnique et de l'Institut d'Optique [IOTA 91]¹³⁴.

CHAPITRE VI
CONCLUSION GENERALE

Grâce au procédé sol-gel, il est possible d'incorporer, dans des matrices solides d'apparence vitreuse, des molécules organiques habituellement utilisées sous forme liquide. Nous avons étudié les propriétés optiques de ces nouveaux matériaux que sont les xérogels dopés et nous nous sommes intéressés à la nature des interactions entre les molécules organiques dopantes et les matrices hôtes.

Nous nous sommes donc attachés à établir dans quelle mesure les propriétés des molécules organiques, piégées dans une matrice solide obtenue par procédé sol-gel, sont affectées par leur environnement solide, et en quoi ces propriétés diffèrent de celles connues en phase liquide. Nous avons également démontré que de tels xérogels solides dopés par des molécules organiques peuvent avoir des applications dans les domaines des lasers et de l'optique non linéaire et qu'ils présentent parfois des propriétés novatrices.

Compte-tenu de la grande variété de matrices solides pouvant être synthétisées par procédé sol-gel, il a été possible de perturber de façon plus ou moins importante les propriétés des molécules organiques dopantes encagées dans une matrice solide hôte. Toutefois, nous avons dégagé deux grands types de synthèse : l'hydrolyse rapide et l'hydrolyse lente.

Dans le cas d'une synthèse par **hydrolyse rapide**, nous avons montré que la porosité des échantillons est importante, et qu'il y a ainsi peu d'interactions entre la matrice et le dopant organique. Nous avons établi que ce dernier conserve, dans le xérogel, les propriétés qu'il possède en solution car il se trouve être en phase liquide dans les pores de la matrice solide. Cette matrice peut alors être considérée comme un ensemble de microcuvettes juxtaposées. Nous concluons donc que *nous pouvons transposer les propriétés optiques des molécules organiques en solution à ces échantillons, gels dopés, d'apparence solide.*

A l'inverse, dans le cas d'une synthèse par **hydrolyse lente**, nous avons mis en évidence que la porosité des xérogels est faible et que de fortes interactions existent entre la matrice hôte et les molécules de dopant organique. Nous avons pu contrôler ces interactions en choisissant convenablement les précurseurs utilisés lors de la synthèse du matériau. Il a ainsi été possible de modifier les temps de vie des états excités de certaines molécules en choisissant le type de matrice hôte qui facilite ou gêne leurs mouvements. L'influence de la nature de la matrice a été interprétée en termes de "*viscosité apparente*". Nous avons même pu empêcher les molécules de se réorienter thermiquement à température ambiante tout en les laissant suffisamment libres de changer localement d'orientation sous l'action d'un champ électrique d'une impulsion optique.

Le procédé sol-gel permet de synthétiser des gels dopés pour la réalisation de **lasers solides accordables** dont les rendements, mesurés avec un pompage impulsif issu d'un laser Nd-YAG nanoseconde doublé en fréquence, peuvent être supérieurs à 10 %. Avec de tels matériaux, nous pouvons accorder nos lasers en longueur d'onde de 550 nm à 650 nm en dopant la matrice avec de la rhodamine 6G ou de la sulforhodamine 640. La longévité (temps de stockage après la synthèse) et la durée de vie (temps durant lequel l'efficacité du laser est acceptable) des échantillons ont été estimées dans les conditions expérimentales de nos travaux.

La chimie des colorants et des matrices nous permet de disposer de multiples moyens pour poursuivre l'optimisation de ces nouveaux milieux à gain solides. Outre la recherche de colorants photochimiquement plus stables qu'il faudrait incorporer dans les matrices inorganiques qui ont été mises au point, il faudra s'attacher également à développer des matrices mixtes organiques/inorganiques qui pourraient s'avérer très intéressantes comme les premiers résultats expérimentaux semblent le suggérer.

Dans le domaine de l'optique non linéaire, nous avons mis en évidence de nouvelles propriétés originales avec certains de ces matériaux composites que nous avons appelés **OPTOGELS** (OPTically active xerOGELS), et dont nous avons breveté le principe de synthèse et d'utilisation. L'application en optique de ces matériaux repose sur le contrôle de l'orientation de leurs axes neutres : ordinaire et extraordinaire. L'ordre de grandeur de la biréfringence ainsi contrôlée est d'environ 10^{-4} . Nous avons proposé une interprétation théorique du comportement de ces OPTOGELS qui constituent des mémoires optiques au sens large du terme.

Néanmoins, il reste encore à optimiser ces matériaux et de nombreuses applications potentielles sont encore à développer expérimentalement dans les domaines du traitement d'image, de la déflexion de faisceaux lumineux, des guides d'ondes, des coupleurs, voire du doublage de fréquence.

Les résultats présentés dans ce mémoire sont le fruit d'étroites collaborations entre l'Institut d'Optique d'une part, et l'Université de Montpellier et l'École Polytechnique d'autre part. La poursuite de cette collaboration interdisciplinaire entre physiciens et chimistes devrait permettre d'approfondir nos connaissances relatives aux xérogels dopés et ainsi aboutir à la synthèse de nouveaux matériaux encore plus performants.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Ebelmen
"Chimie : Sur une production artificielle de silice diaphane".
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences **21**, 502-505, (1845).
- (2) J. Zarzycki
"Physical-chemical factors in sol-gel processes"
Extrait de : Science of Ceramic Chemical Processing, Eds Wiley (1986).
- (3) L.C. Klein
"Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specially shapes"
Edited by L.D. Klein, Noyes Publications, (1987).
- (4) J. Zarzycki
"Gel to glass transformation"
J. of Non-Crystalline Solids, **48**, 105-116, (1982).
- (5) F. Chaput
"Précurseurs sol-gel pour l'élaboration de céramiques diélectriques".
Thèse Université de Limoges, (1988).
- (6) L. Hubert-Pfalzgraf
"Précurseurs moléculaires de matériaux inorganiques oxydes et non-oxydes"
Proceedings de l'Ecole d'Eté "Précurseurs moléculaires de matériaux inorganiques",
Tome 1, Bombannes 28 septembre-2 octobre 1987.
- (7) Y. Kobayashi, Y. Imai, Y. Kurokawa
"Preparation of a transparent alumina film doped with organic dye by the sol-gel process"
Journal of Materials Science Letters, **7**, 1148-1150, (1988).
- (8) H. Sasaki, K. Kobayashi, S. Muto and Y. Kurokawa
"Preparation and photoproperties of a transparent alumina film doped with energy-transfer-type laser dye pair"
J. Am. Ceram. Soc. **73**, 453-456, (1990).
- (9) S.S. Kistler
"Coherent expanded aerogels and jellies"
Nature **127**, 741-741, (1931).
- (10) S.J. Teichner, G.A. Nicalaon, M.A. Vicarini, and G.E.E. Gardes
"Inorganic oxide aerogel"
Advances in Colloid and Interface Sci., **5**, 245-273, (1976).
- (11) M. Prassas
"Synthèse des gels du système SiO₂-Na₂O et des gels monolithiques de silice. Etude de leur conversion en verre".
Thèse, Montpellier - Université du Languedoc, 17 Décembre 1981.
- (12) R. Vacher, E. Courtens et J. Pelous
"La structure fractale des aérogels"
La recherche, **21**, 426-435, (1990).
- (13) G.W. Scherer
"Aging and drying of gels"
Journal of Non-Crystalline Solids **100**, 77-92, (1988)

-
- (14) J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou
"Synthesis of glasses from gels : The problem of monolithic gels"
J. of Materials Science, **17**, 3371-3379, (1982).
- (15) T. Woignier
"Contribution à l'obtention de verres par la voie des gels".
Thèse - Université du Languedoc, Montpellier 1984.
- (16) M. W. Colby, A. Osaka and J.D. Mackenzie
"Effects of temperature on formation of silica gel"
Journal of Non-Crystalline Solids **82**, 37-41, (1986).
- (17) L. Hench
"Ultrastructure processing of advanced ceramics"
Edited by L. Hench (1986).
- (18) J. Zarzycki
"Sonogels - development and perspectives"
Ultrastructural processing of glasses and ceramics from gels, Tucson 19-24 février 1989.
- (19) D. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage
"Hydrolysis of titanium alkoxides : modification of the molecular precursor by acetic acid"
Journal of Non-Crystalline Solids **89**, 206-216, (1987).
- (20) T. Gunji, Y. Nagao, T. Misono and Y. Abe
"Preparation of SiO₂-TiO₂ fibers from polytitanosiloxanes"
Journal of Non-Crystalline Solids, **107**, 149-154, (1989).
- (21) J.C. Pouxviel
"Mécanisme de croissance et polymérisation sol-gel"
Thèse de Docteur Ingénieur, Univ. Pierre et Marie Curie-Paris, Paris, (1987).
- (22) J.C. Pouxviel, and J.P. Boilot
"Gels from a double alkoxide (BuO)₂-Al-O-Si-(OEt)₃"
Journal of Materials Science **24**, 321-327, (1989).
- (23) H. Schmitt and G. Phillip
"New materials for contact lenses prepared from Si- and Ti-alkoxides by the sol-gel process"
J. of Non Crystall Solids **63**, 283-292, (1984).
- (24) H.H. Huang, B. Orler and G. Wilkes
"Ceromers : hybrid materials incorporating polymeric/oligomeric species with inorganic glasses by a sol-gel process. 2. Effect of acid content on the final properties"
Polym. Bull. **14**, 557-64, (1985).
- (25) D. Larrue
"Contribution à l'optimisation de xérogels dopés pour l'optique."
Thèse de l'Université du Languedoc, Montpellier, soutenance prévue été 1992.
- (26) J.P. Boilot, Ph. Colomban and N. Blanchard
"Formation of superionic gels and glasses by low temperature chemical polymerization"
Solid State Ionics **9/10**, 639-644, (1983).

-
- (27) N. Blanchard, J.P. Boilot, Ph. Colomban and J.C. Pouxviel
"New glasses from metal organic precursors : preparation and properties"
Journal of Non-Crystalline Solids **82**, 205-209, (1986).
- (28) F. Chaput, J.P. Boilot, M. Smahi, O. Renoult et F. Devreux
"Céramiques et matrices sol-gel"
Ecole d'Été Sol-Gel, Oléron, 211-224, 15-20 Septembre 1991.
- (29) E.J.A. Pope, M. Asami and J.D. Mackenzie
"Transparent silica gel-PMMA composites"
Mater Res. **4**, 1018-1026, (1989).
- (30) D. Avnir, D. Lévy and R. Reisfeld
"The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G"
J. Phys. Chem., **88**, 5956-5959, (1984).
- (31) P. Roussignol
"Non-linéarités optiques en microcristaux de semiconducteur ; CdSSe en matrice de verre : Dynamique des porteurs photoexcités et confinement quantique"
Thèse, Orsay, 16 Juin 1989.
- (32) S.H. Park, R.A. Morgan, Y.Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch and N. Peyghambarian
"Nonlinear optical properties of quantum-confined CdSe microcrystallites"
J. Opt. Soc. Am. B, **7**, 2097-2105, (1990).
- (33) T. Gacoin, F. Chaput, J.P. Boilot, M. Rostafani and M.O. Delcourt
"Preparation of nanoaggregate-doped xerogels"
Proceeding Eurogel 91, Progress in Research and Development of Processes and Products from Sols and Gels.
- (34) F. Chaput, T. Gacoin, and J.P. Boilot
"Optical properties of semiconductor-doped oxide gels"
soumis à : Sol-Gel Optics II, San Diego, 19-24 juillet 1992.
- (35) M.M. Dubinin
"Adsorption in micropores"
J. Coll. Interf. Scienc. **23**, 487-499, (1967).
- (36) M.M. Dubinin
"Porous structure of adsorbents and catalysts"
Adv. Coll. Interf. Scienc. **2**, 217-235, (1968).
- (37) R. Jullien
"Les phénomènes d'agrégation et les agrégats fractals"
Ann. Telecommun., **41**, 343-372, (1986).
- (38) T. Lours
"Etude structurale de la transformation Sol-Gel. Caractérisation des aérogels et étude de leur densification par diffusion des rayons X aux petits angles"
Thèse, Montpellier - Université du Languedoc, 27 Janvier 1989.
- (39) B. Lespinasse
"Etude des surfaces par adsorption de gaz"
Bulletin de la Société Chimique de France, 3317-3321, (1970).

-
- (40) D.I. Santos, M.A. Aegerter, C.H. Brito Cruz, M. Scarparo and J. Zarzycki
"Optical properties of dye molecules adsorbed on fractal structures"
J. of Non Crystalline Solids, **82**, 165-170, (1986).
- (41) M. Meyer and J.C. Mialocq
"Ground state and singlet excited state of laser dye DCM : Dipole moments and solvent induced spectral shifts"
Optics Communications, **64**, 264-268, (1987).
- (42) M. Meyer
"Etude photophysique et photochimique de colorants styréniques en relation avec leur efficacité laser".
Thèse, Paris XI, Orsay, 24 Janvier 1989.
- (43) F.P. Schäfer
"Dye lasers"
Edité par F.P. Schäfer, Springer-Verlag Topics in Applied Physics (1989).
- (44) J.E. Selwyn and J.I. Steinfeld
"Aggregation Equilibria of Xanthene Dyes"
The Journal of Physical Chemistry, **76**, 762-774, (1972).
- (45) M.M. Wong and Z.A. Schelly
"Solvent-jump relaxation kinetics of the association of Rhodamine type laser dyes"
The Journal of Physical Chemistry, **78**, 1891-1895, (1974).
- (46) A.D. Prishchepov, B.P. Zaripov and S. Astanov
"Optical properties of rhodamine-6G monomers and aggregates in polymethylmethacrylate"
Opt. Spectrosc. (USSR), **66**, 763-766, (1989).
- (47) L.V. Levshin
"A study of the concentration extinction of the luminescence of dyes in various solutions and isolation of various types of estimation"
Opt. Spectrosc., **6**, 31-36, (1959).
- (48) R. Giniger and M. Gutman
"Dye laser intracavity absorption as an optical probe in condensed phase and biological systems"
Photochem. Photobiol., **41**, 421-428, (1985).
- (49) M. Ocana, D. Lévy and C.J. Serna
"Preparation and optical properties of spherical metal oxide particles containing fluorescent dyes"
Proceeding, VI International Workshop on glasses and ceramics from gels, Séville, 6-11 octobre 1991.
- (50) C. Sanchez, P. Griesmar, G. Pucetti, I. Ledoux, E. Toussaere, and J. Zyss
"Non linear optical properties of organically doped metal oxide based gels"
Proceeding, VI International Workshop on glasses and ceramics from gels, Séville, 6-11 octobre 1991.

-
- (51) D. Avnir, V.R. Kaufman and R. Reisfeld
"Organic fluorescent dyes trapped in silica and silica-titania thin films by the sol-gel method. Photophysical, film and cage properties"
Journal of Non-Crystalline Solids, **74**, 395-406, (1985).
- (52) J.C. Pouxviel, B. Dunn and J.I. Zink
"Fluorescence study in aluminosilicate sols and gels doped with hydroxy trisulfonated pyrene"
J. Phys. Chem, **93**, 2134-2139, (1989).
- (53) K. Matsui, T. Matsuzuka and H. Fujita
"Fluorescence spectra of 7-azaindole in the sol-gel-xerogel stages of silica"
J. Phys. Chem, **93**, 4991-4994, (1989).
- (54) C. Guizard, J.C. Achddou, A. Larbot, L. Cot, G. Le Flem, C. Parent and C. Lurin
"Interaction between host matrices and fluorescent species trapped in metal alkoxides derived gels"
SPIE, **1328**, Sol Gel Optics, 208-219, (1990).
- (55) T. Yamanaka, Y. Takahashi and K. Uchida
"Time-resolved fluorescence spectra of naphthalene doped in amorphous silica glasses"
Chemical Physics Letters, **172**, 405-409, (1990).
- (56) T. Yamanaka, Y. Takahashi, T. Kitamura and K. Uchida
"Time-resolved fluorescence spectra of pyrene doped in amorphous silica glasses"
Chemical Physics Letters, **172**, 29-32, (1990).
- (57) V.I. Zemskii, A.V. Sechkarev and I.G. Stuklov
"Vibronic spectra of oxazine-1 in a fine-porous glass matrix"
Opt. Spectrosc. **68**, 319-321, (1990).
- (58) V. Chernyak and R. Reisfeld
"Spectroscopic behaviour of malachite green in sol-gel glasses"
Chemical Physics Letters, **181**, 39-44, (1991).
- (59) R. Gvishi and R. Reisfeld
"Spectroscopy of laser dye oxazine-170 in sol-gel glasses"
Journal of Non-Crystalline Solids, **128**, 69-76, (1991).
- (60) B. Dunn
"Spectroscopy and laser behavior of Rhodamine doped ORMOSIL"
Proceedings V Ultrastructural Conference, Orlando, 17-21 février 1991.
- (61) P. Grassberger
"La percolation ou la géométrie de la contagion"
La Recherche 232, **22**, 640-646, (1991).
- (62) M. Canva, P. Georges, G. Le Saux, A. Brun, D. Larrue and J. Zarzycki
"Optical probing of SiO₂ gel characteristics"
Journal of Materials Science Letters, **10**, 615-618, (1991).
- (63) G.W. Scherer and C.J. Brinker
"Sol-gel Science"
Edité par Academic Press, (1990).

-
- (64) G.W. Scherer
Communication Personnelle
Séville, 6-11 Octobre 1991.
- (65) A. Brun, P. Georges, G. Le Saux and F. Salin
"Single-shot characterization of Ultrashort light pulses"
J. Phys. D : Appl. Phys. **24**, 1225-1233, (1991).
- (66) J.C. Maxwell Garnett
"XII. Colours in metal glasses and in metallic films"
Phil. Trans. **203**, 385-420, (1904).
- (67) J.C. Maxwell Garnett
"VII. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic"
Phil. Trans. **205**, 237-288, (1906).
- (68) H. Shopper
"Die Untersuchung dünner absorbierender Schichten mit Hilfe der absoluten Phase".
Z. Phys. **130**, 565-584, (1951).
- (69) O.S. Heavens
"Optical Properties of thin films"
Dover Editions, 177-179, (1954)
- (70) E. Ritter
"Zur Kenntnis der SiO- und Si₂O₃ - Phase in dünnen Schichten"
Opt. Acta. **9**, 197-202 (1962).
- (71) A.P. Bradford, G. Hass, M. McFarland and E. Ritter
"Effect of ultraviolet irradiation on the optical properties of silicon oxide films"
Applied Optics, **4**, 971-976, (1965).
- (72) P. Pan, L.A. Nesbit, R.W. Douse, and R.T. Gleason
"The composition of PECVD silicon oxide films"
J. Electrochem. Soc., **132**, 2012-2019, (1985).
- (73) Y. Lévy, M. Jurich and J.D. Swalen
"Optical properties of thin layers of SiO_x"
J. Appl. Phys. **57**, 2601-2605, (1985).
- (74) J.C. Loulergue
"Etude des déformations des interfaces induites par effet Marangoni dans un système diphasique - Application à la conversion d'images infrarouges en visibles".
Thèse, Université de Paris XI, Orsay (1983)
- (75) P.W. Schmidt and X. Dacai
"Calculation of the small-angle x-ray and neutron scattering from non random (regular) fractals"
Physical Review A, **33**, 560-566, (1986).
- (76) C. Allain and M. Cloitre
"Optical Diffraction on fractals"
Physical Review B, **33**, 3566-3569, (1986).

-
- (77) D.L. Jaggard and Y. Kim
"Diffraction by band-limited fractal screens"
J. Opt. Soc. Am. A., 4, 1055-1062, (1987).
- (78) J. Uozumi, H. Kimura and T. Asakura
"Fraunhofer diffraction by Koch fractals"
Journal of Modern Optics, 37, 1011-1031, (1990).
- (79) P.P. Sorokin and J.R. Lankard
"Stimulated emission observed from an organic dye, chloro-aluminum phthalocyanine"
IBM J. Res. Dev. 10, 162-163, (1966).
- (80) F.P. Schäfer, W. Schmidt and J. Volze
"Organic dye solution laser"
Applied Physics Letters 9, 306-309, (1966).
- (81) B.H. Soffer and B.B. Mac Farland
"Continuously tunable, narrow band organic dye lasers"
Applied Physics Letters 10, 266-267, (1967).
- (82) R. Cunningham
"Dialing for wavelengths"
Lasers & Optronics, 31-41, February 1991.
- (83) D.A. Gromov, K.M. Dyumaev, A.A. Manenkov, A.P. Maslyukov, G.A. Matyushin, V.S. Nechitailo and A.M. Prokhorov
"Efficient plastic-host dye lasers"
J. Opt. Soc. Am. B, 2, 1028-1031, (1985).
- (84) G.B. Altshuler, V.A. Bakhanov, E.G. Dulneva, A.V. Erofeev, O.V. Mazurin, G.P. Roskova and T.S. Tsekhomskaya
"Laser based on dye-activated silica gel"
Opt. Spectrosc. (USSR), 62, 709-710, (1987).
- (85) Y. Kobayashi, Y. Kurokawa, Y. Imai and S. Muto
"A transparent alumina film doped with laser dye and its emission properties"
Journal of Non-Crystalline Solids, 105, 198-200, (1988).
- (86) R. Reisfeld, D. Brusilovsky, M. Eyal, E. Miron Z. Burstein and J. Ivri
"A new solid state tunable laser in the visible"
Chemical Physics Letters, 160, 43-44, (1989).
- (87) F. Salin, G. Le Saux, P. Georges, A. Brun, C. Bagnall and J. Zarzycki
"Efficient tunable solid-state laser near 630 nm using sulforhodamine 640-doped silica gel"
Optics Letters, 14, 785-787, (1989).
- (88) F. Salin, G. Le Saux, P. Georges, A. Brun, C. Bagnall and J. Zarzycki
"Efficient, tunable solid-state laser using rhodamine-doped silica"
OSA Proceedings on "Tunable solid state lasers", North-Falmouth, 1-3 mai 1989, 5, 367-372, (1989).
- (89) E.T. Knobbe, B. Dunn, F. Fuqua, F. Nishida and J.I. Zink
"Laser behavior and nonlinear optical properties in organic dye doped sol-gel materials"
Ultrastructural processing of glasses and ceramics from gels, Tucson 19-24 février 1989.

-
- (90) R. Reisfeld
"Solid state lasers tunable in the visible spectrum and non-linear materials in glasses"
Laser MP2, Grenoble, juillet 1991.
- (91) T.J. Dougherty
"Photosensitizers : therapy and detection of malignant tumors"
Photochemistry and Photobiology, **45**, 879-889, (1987).
- (92) S. Andersson-Engels, J. Johansson, S. Svanberg and K. Svanberg.
"Fluorescence diagnosis and photochemical treatment of diseased tissue using lasers :
Part I"
Analytical Chemistry, **61**, 1367A-1371A, (1989).
- (93) R. R. Alfano, D.B. Tata, J. Cordero, P. Tomashefsky, F.W. Longo and M.A. Alfano
"Laser induced fluorescence spectroscopy from native cancerous and normal tissue"
IEEE Journal of Quantum Electronics, **QE-20**, 1507-1511, (1984).
- (94) S. Andersson-Engels, J. Johansson, S. Svanberg and K. Svanberg.
"Fluorescence diagnosis and photochemical treatment of diseased tissue using lasers :
Part II"
Analytical Chemistry, **62**, 19A-27A, (1990).
- (95) A. Yariv
"Quantum electronics"
Édité par J. Wiley and Sons Inc., (1975).
- (96) V.I. Zemskii, A.V. Sechkarev, I.G. Stuklov and G.B. Deineka
"Broadening mechanisms of vibronic spectra of complex molecules in adsorbed state on
SiO₂ as illustrated by rhodamine 6G"
Opt. Spectrosc. **69**, 607-610 (1991)
- (97) A. Hirsch, A. Zastrow, and V. Wittwer
"Sol-gel glasses : a new material for solar fluorescent planar concentrators"
Solar Energy Materials **21**, 151-164, (1990).
- (98) A. Hirsch
"Organic fluorescent dyes in hard titanate and alumina ormosil coatings"
Proceedings VI International Workshop on glasses and ceramics from gels,
Séville, 6-11 Octobre 1991.
- (99) J.C. Altman, r.E. Stone, B. Dunn, and F. Nishida
"Solid state resonator using rhodamine B doped silica gel compound"
Proceedings : Advanced Solid State Lasers, Hilton Head, 18-20 mars 1991.
- (100) D.J. Gettemy, R.E. Hermes, N.P. Barnes
"Polymeric-host sulforhodamine-B lasers : doubled Nd:YAG pumped"
Proceedings : Advanced Solid State Lasers, Hilton Head, 18-20 mars 1991.
- (101) M. Canva, P. Georges, A. Brun, D.Larrue, and J. Zarzycki
"Impregnated SiO₂ gels used as dye laser matrix hosts"
Proceedings VI International Workshop on glasses and ceramics from gels,
Séville, 6-11 octobre 1991.

-
- (102) Th. Förster and G. Hoffmann
"Die Viskositätsabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten einiger Farbstoffsysteme"
Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, **75**, 63-76, (1971).
- (103) E.P. Ippen, C.V. Shank and A. Bergman
"Picosecond recovery dynamics of malachite green"
Chemical Physics Letters, **38**, 611-614, (1976).
- (104) M.D. Hirsch and H. Mahr
"Luminescent decay kinetics of malachite green on a picosecond time scale"
Chem. Phys. Lett., **60**, 299-303, (1979).
- (105) D.A. Cremers, and M.W. Windsor
"A study of the viscosity-dependent electronic relaxation of some triphenylmethane dyes using picosecond flash photolysis"
Chem. Phys. Lett. **71**, 27-32, (1980).
- (106) V. Sundström, T. Gillbro and H. Bergström
"Picosecond kinetics of radiationless relaxations of triphenyl methane dyes. Evidence for a rapid excited-state equilibrium between states of differing geometry"
Chemical Physics, **73**, 439-458, (1982).
- (107) B. Bagchi, G.R. Fleming and D.W. Oxtoby
"Theory of electronic relaxation in solution in the absence of an activation barrier"
J. Chem. Phys., **78**, 7375-7385, (1983).
- (108) A.J. Taylor, D.J. Erskine and C.L. Tang
"Femtosecond vibrational relaxation of large organic molecules"
Chem. Phys. Lett., **103**, 430-435, (1984).
- (109) A. Migus, A. Antonetti, J. Etchepare, D. Hulin and A. Orszag
"Femtosecond spectroscopy with high-power tunable optical pulses"
J. Opt. Soc. Am. B, **2**, 584-594, (1985).
- (110) D. Ben-Amotz and C.B. Harris
"Torsional dynamics of molecules on barrierless potentials in liquids. I. Temperature and wavelength dependent picosecond studies of triphenylmethane dyes"
J. Chem. Phys., **86**, 4856-4870, (1987).
- (111) A. Mokhtari, L. Fini and J. Chesnoy
"Ultrafast conformation equilibration in triphenyl methane dyes analyzed by time resolved induced photoabsorption"
J. Chem. Phys., **87**, 3429-3435, (1987).
- (112) T. Robl and A. Seilmeier
"Ground state recovery of electronically excited malachite green via transient vibrational heating"
Chemical Physics Letters, **147**, 544-550, (1988).
- (113) A. Mokhtari, A. Chebira and J. Chesnoy
"Subpicosecond fluorescence dynamics of dye molecules"
J. Opt. Soc. Am. B, **7**, 1551-1557, (1990).

-
- (114) M.D. Martin, P. Plaza, and Y.H. Meyer
"Transient spectroscopy of triphenylmethane derivatives following subpicosecond irradiation"
Chem. Phys., **153**, 297-303, (1991).
- (115) M.D. Martin, P. Plaza, and Y.H. Meyer
"Ultrafast conformational relaxation of triphenylmethane dyes: spectral characterization"
J. of Physical. Chemistry, **95**, 9310-9314, (1991).
- (116) M. Canva, G. Le Saux, P. Georges, A. Brun, F. Chaput and J.P. Boilot
"Time resolved saturated absorption recovery in malachite green-doped xerogel"
Chemical Physics Letters, **176**, 495-498, (1991).
- (117) M. Canva, G. Le Saux, P. Georges, A. Brun, F. Chaput and J.P. Boilot
"Absorption recovery of malachite green doped xerogel"
édité par L. Hench, Wiley & Sons,
Chemical Processing of Advanced Materials, **86**, 356-358, (1992).
- (118) M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput and J.P. Boilot
"Xerogel matrix influence on malachite green saturation absorption relaxation"
soumis à : Sol-Gel Optics II, San Diego, 19-24 juillet 1992.
- (119) D. Chemla, J.L. Oudar, et J. Zyss
"L'ingénierie moléculaire au service de l'optique moderne"
L'Écho des Recherches, C.N.E.T, **103**, 3-16, (1981).
- (120) G. Froyer, et J. Jerphagnon
"Les matériaux organiques à transfert de charge"
L'Écho des Recherches, C.N.E.T, **114**, 49-58, (1983).
- (121) J. Zyss, et I. Ledoux
"Molécules organiques et traitement du signal optique"
L'Écho des recherches, C.N.E.T, **127**, 19-30, (1987).
- (122) J.L. Oudar
"De nouveaux dispositifs pour la commutation et la logique optiques"
L'Écho des Recherches, C.N.E.T, **134**, 435-442, (1988).
- (123) J. Zyss, and D.S. Chemla
"Quadratic nonlinear optics and optimization of the second-order nonlinear response of molecular crystals"
édité par AT&T Bell Laboratories
Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals **1**, 23-191, (1987).
- (124) Y. R. Shen
"The principle of nonlinear optics"
Wiley Interscience publications, (1984).
- (125) G.B. Dutt, S. Doraiswamy, N. Periasamy, and B. Venkataraman
"Rotational reorientation dynamics of polar dye molecular probes by picosecond laser spectroscopy technique"
J. Chem. Phys. **93**, 8498-8513, (1990).

-
- (126) G.B. Dutt, S. Doraiswamy and N. Periasamy
"Molecular reorientation dynamics of polar dye probes in tertiary-butyl alcohol-water mixtures"
J. Chem. Phys. **94**, 5360-5368, (1991).
- (127) A. R. Kolovsky
"Dynamic orientation of molecules by an external periodic field"
Optics Communications, **82**, 466-472, (1991).
- (128) M. Canva, G. Le Saux, P. Georges, A. Brun, F. Chaput, and J.P. Boilot
"All optical gel memory"
Optics Letters, **17**, 218-220, (1992).
- (129) M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput, and J.P. Boilot
"Optically active xerogels"
Proceeding, VI International Workshop on glasses and ceramics from gels, Séville, 6-11 octobre 1991.
- (130) M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput, and J.P. Boilot
"Permanent induced birefringence in organically doped xerogels"
accepté à : Conference on Laser and Electro-Optics 92, Anaheim 10-15 mai 1992.
- (131) F. Chaput, J.P. Boilot, M. Canva, P. Georges, and A. Brun
"Matériaux sol-gel et optique non-linéaire"
Proceedings de : "Lumière sur les systèmes moléculaires organisés", 17-18 décembre 1991
- (132) F. Chaput, J.P. Boilot, F. Devreux, M. Canva, P. Georges, and A. Brun
"Dense xerogels matrices and films for all optical memory"
soumis à : Material Research Symposium, San Fransisco 27 avril-1 mai 1992.
- (133) M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput and J.P. Boilot
"OPTOGELS : OPTically active xerOGELS"
soumis à : Sol-Gel Optics, San Diego, 19-24 juillet 1992.
- (134) Institut d'Optique Théorique et Appliquée, A Brun, G. Le Saux, M. Canva, P. Georges, F. Chaput, et J.P. Boilot
"Mémoire optique dynamique et procédé pour obtenir une modification locale permanente mais modifiable de biréfringence."
Brevet n° FR 91 11277 du 12 septembre 1991.

