HAL
open science

Etude de matériaux solides solgel présentant la proprieté de transmission saturable.

Marc Brunel

To cite this version:

Marc Brunel. Etude de matériaux solides solgel présentant la proprieté de transmission saturable.. Optique [physics.optics]. Université Paris Sud - Paris XI, 1996. Français. NNT : . pastel-00713902

HAL Id: pastel-00713902

https://pastel.hal.science/pastel-00713902

Submitted on 3 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

Marc BRUNEL

Étude de matériaux solides solgel présentant la propriété de transmission saturable

Soutenue le 9 janvier 1996 devant la commission d'examen

M.	J.P.	BOILOT
M.	A.	BRUN
Mme	D.	HULIN
M.	C.	IMBERT
M.	F.	MICHERON
M.	P.	SCHANNE

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Christian Imbert, Directeur de l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Monsieur le Professeur Jean-Pierre Boilot, Monsieur le Professeur Alain Brun, Madame Danièle Hulin, Directeur de Recherche à l'ENSTA-Polytechnique, Monsieur le Professeur Christian Imbert, Monsieur François Micheron, Directeur Scientifique et Technique de Thomson-CSF Optronique, et Monsieur Schanne, Ingénieur à la DRET, qui ont accepté de juger ce travail. Monsieur Micheron et Madame Hulin ont en outre accepté d'être mes rapporteurs, je les en remercie.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur Alain Brun qui m'a accueilli dans le groupe d'Optique Non Linéaire, et qui a dirigé ce travail de recherche.

Je remercie vivement Michael Canva, avec qui j'ai longuement travaillé et dont les compétences scientifiques se sont avérées déterminantes.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Patrick Georges, pour qui le réglage d'une source laser ne présente aucune difficulté, et dont la disponibilité et la bonne humeur ne se démentent jamais. J'ai également beaucoup apprécié de travailler aux côtés de Gérard Roger, ange gardien du groupe, toujours présent pour surmonter les difficultés expérimentales.

L'ensemble de cette étude est le fruit d'une longue collaboration entre le Groupe d'Optique Non Linéaire de l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée, et le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique, dirigé par le Professeur

Jean-Pierre Boilot. Je le remercie pour l'attention qu'il m'a portée lors de nombreuses discussions, toujours très enrichissantes.

Cette étude est le résultat du savoir-faire de Frédéric Chaput, qui sait synthétiser comme personne des matériaux de grande qualité. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces trois ans en me confiant le fruit de ses efforts.

Au cours de l'étude, j'ai été amené à utiliser un laser appartenant au groupe de Non Linéarités Photoréfractives, dirigé par Monsieur Gérald Roosen. Je le remercie pour cette possibilité qu'il m'a offerte, ainsi que Philippe Delaye qui fut toujours disponible pour m'aider.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Madame Lafonta qui nous a donné l'opportunité d'étudier des molécules synthétisées à l'Institut Charles Sadron.

Je remercie tout particulièrement Gilles Colas et Jean-Yves Clotaire qui ont assuré le polissage de certains échantillons, Madame Roger qui a mesuré de nombreux spectres d'absorption à ma demande, ainsi que Mesdames Allain et Vergilino qui ont caractérisé certains échantillons.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres du Groupe d'Optique Non Linéaire, qu'il s'agisse des permanents, Nelly, Thierry, François, Michel, Éric, Hervé, des thésards, Yann, Jennifer, Florian, Arnaud, Franck, Claude, Benjamin, des scientifiques du contingent, Franck, Jean-François, Raphael, Sylvain, ou encore des stagiaires, Guilhem, Terence, Nicolas, Axel, Véronique...

Un grand merci également à Madame Pellegrino qui a assuré le tirage de la thèse.

Je remercie enfin mes parents et mon frère qui me soutiennent sans relâche depuis toujours, et Cecilia.

ABSTRACT

The rapid development of intense tunable light sources constitutes a growing menace for existing detectors, particularly the human eye. One method of protection worth considering is the use of organic compounds exhibiting reverse saturable absorption: their absorption increases when they are illuminated with an intense beam of light.

By using the solgel technique, we have been able to produce solid compact materials doped with molecules of the phthalocyanine family. At a wavelength of 532 nanometers, samples with an initial transmission coefficient of 0.7 have been used to induce an optical density of 1 for high intensity pulses. Using samples with linear transmission coefficient of 0.4, the induced optical density was 1.6.

To better understand the process of "transmission saturation", computer programmes have been written to simulate the observed behaviour. They have proved to be an excellent tool to help understand the physical processes involved.

To improve the performances, different types of chemical synthesis were used, and different organic molecules were introduced into the solgel matrix: tetrabenzoporphyrines, molecules of fullerenes and of HITCI.

To determine the spectral range for which these samples are efficient, tunable light sources have been used. The initial samples were efficient in the blue part of the visible spectrum; by doping with different molecules, it was possible to synthesise other samples which are efficient in the red part of the spectrum. With these samples active at 620 nanometers, we have been able to show at this wavelength that the process is ultra rapid, operating in less than 100 femtoseconds.

Lastly, using our simulation programmes, we have studied the performance predicted for reverse saturable compounds used in an optical limiter system.

Sommaire

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE I - Introduction à la limitation optique.....7

I.1 - Présentation générale du cadre de l'étude 9

I.2.1 - Introduction.....9
I.2.1 - Caractéristiques principales que doit présenter un système limiteur optique.....9
I.2.1 - Revue des processus permettant de faire de la liitation optique..... 10

I.2 - Description des principaux processus utilisables pour faire de la limitation optique..... 11

I.2.1 - Processus d'absorption non-linéaire..... 11
I.2.1.1 - Absorption saturable inverse ou transmission saturable..... 11
I.2.1.1.1 - Principe..... 11
I.2.1.1.2 - molécules organiques..... 12
I.2.1.1.3 - agrégats métalliques..... 13
I.2.1.2 - Absorption multi-photonique..... 13
I.2.1.2.1 - Principe..... 13
I.2.1.2.2 - Absorption à deux photons avec des semi-conducteurs..... 13
I.2.1.2.3- Absorption à deux photons avec des composants organiques..... 14
I.2.2 - Effets de réfraction non-linéaire et de diffusion..... 15
I.2.2.1 - Introduction..... 15
I.2.2.2 - Processus de diffusion..... 16
I.2.2.2.1 - Introduction 16
I.2.2.2.2- Limitation optique avec de l'encre de carbone..... 16
I.2.2.3 - Réfraction non-linéaire et défocalisation 17
I.2.2.3.1 - Cadre de ce type d'études..... 17
I.2.2.3.2 - Processus permettant d'induire la défocalisation d'un faisceau incident de forte fluence par modification de l'indice de réfraction d'un matériau..... 18
I.2.2.3.2.1 - Principes mis en jeu..... 18
I.2.2.3.2.2 - Mise en évidence expérimentale de ces phénomènes..... 20
I.2.2.4 - Couplage diffusion / défocalisation..... 22
I.2.2.5 - Transition de phase dans le dioxyde de vanadium..... 22
I.2.3 - Photochromisme..... 23
I.2.4 - Limitation optique avec des cristaux liquides 24

I.3 - Caractéristiques principales de systèmes limiteurs optiques à base d'absorbants saturables inverses incorporés dans des matrices xérogels..... 25

I.3.1 - Introduction 25
I.3.2 - Seuil et efficacité:..... 26
I.3.3 - Temps d'activation:..... 27
I.3.4 - Accordabilité:..... 27

I.3.5 - Synthèse de composés solides: 27

I.4 - Conclusion 28

CHAPITRE II - Premiers résultats de transmission saturable: Échantillons dopés avec des phtalocyanines d'aluminium 29

II.1 - Présentation générale des conditions de l'étude d'asi 31

II.1.1 - Transmission saturable et modélisation classique des niveaux d'énergie des molécules organiques 31
II.1.1.1 - Modélisation classique des niveaux d'énergie des molécules organiques 31
II.1.1.2 - Transmission saturable et molécules organiques 33
II.1.2 - Molécules de la famille des phtalocyanines 33
II.1.2.1 - Description de molécules de la famille des phtalocyanines 33
II.1.2.2 - Spectres d'absorption des phtalocyanines 35
II.1.2.3 - Phtalocyanines et limitation optique 36
II.1.2.4 - Propriétés chimiques des molécules de la famille des phtalocyanines 37
II.1.3 - Méthode de synthèse des échantillons: procédé sol-gel 38
II.1.3.1 - Rappels sur le principe de la méthode sol-gel: le cas des alkoxydes de silicium 38
II.1.3.2 - La préparation des matrices sol-gel par hydrolyse lente 41
II.1.3.3 - La préparation des matrices sol-gel par hydrolyse contrôlée 42
II.1.3.4 - Les matrices hybrides organique-inorganique 43
II.1.3.5 - Modes opératoires 44
II.1.3.5.1 - hydrolyse lente 44
II.1.3.5.2 - hydrolyse contrôlée 44

II.2 - Premiers résultats expérimentaux obtenus à 532 nm avec des échantillons xérogels de transmission linéaire 70 % environ, dopés avec des chloro-alumino-phtalocyanines 47

II.2.1 - Influence du mode de préparation de la matrice 47
II.2.1.1 - Principe de l'étude 47
II.2.1.2 - Échantillons testés 47
II.2.1.3 - Résultats expérimentaux 48
II.2.2 - Détermination du seuil de "saturation de la transmission" 50
II.2.2.1 - Introduction 50
II.2.2.2 - Définition choisie 50
II.2.3 - Détermination des processus électroniques mis en jeu 51
II.2.3.1 - Introduction 51
II.2.3.2 - Comportement observé en régime picoseconde 52
II.2.3.2.1 - Introduction 52
II.2.3.2.2 - Étude expérimentale 52
II.2.3.2.3 - Résultats 53
II.2.3.2.4 - Comparaison entre les régimes d'excitation nanoseconde et picoseconde 54
II.2.3.2.5 - Conclusion 54
II.2.3.3 - Temps de vie de la fluorescence des échantillons après une excitation par une impulsion de pompe picoseconde 55
II.2.3.3.1 - Introduction 55
II.2.3.3.2 - Expérience 55
II.2.3.3.3 - Résultats 55
II.2.3.3.4 - Conclusion 56
II.2.3.4 - Durée de l'absorption induite par un signal de pompe nanoseconde 57

II.2.3.4.1 - Expérience 57
II.2.3.4.2 - Résultats 58
II.2.3.4.3 - Commentaires 59
II.2.4 - Influence de la polarisation incidente de la lumière excitatrice sur le comportement de transmission saturable 59
II.2.4.1 - Introduction 59
II.2.4.2 - Montage expérimental 59
II.2.4.3 - Résultats 60

II.3 - Conclusion 62

CHAPITRE III - Modélisation de la transmission saturable 63

III.1 - Introduction 65

III.2 - Choix d'un modèle 66

III.2.1 - Introduction 66
III.2.2 - Nombre de niveaux singulets considérés 68
III.2.3 - Prise en compte des états triplets 69
III.2.4 - Modélisation choisie 71
III.2.5 - Principe du programme de modélisation 72
III.2.6 - Temps de calcul 72
III.2.7 - Comparaison entre une méthode de calcul classique et une méthode utilisant des techniques d'analyse numérique 74

III.3 - Extrapolations de résultats expérimentaux 75

III.3.1 - Chloro-alumino-phtalocyanines dans différentes matrices à 532 nm 75
III.3.2 - Recherche d'une expression analytique très simplifiée pour déterminer le seuil de non-linéarité 77

III.4 - Utilisation de la modélisation pour une meilleure compréhension du processus de transmission saturable 79

III.4.1 - Influence des paramètres physiques intrinsèques à la molécule (sections efficaces d'absorption et temps de vie des différents états excités) 79
III.4.1.1 - Section efficace d'absorption entre S_0 et S_{1h} (σ_{01}). 79
III.4.1.2 - Section efficace d'absorption entre S_{1b} et S_2 (σ_{12}). 80
III.4.1.3 - Temps de vie du premier état excité S_{1b} (τ_1). 81
III.4.1.4 - Temps de vie du deuxième état excité S_2 (τ_2) 82
III.4.1.5 - Tableau récapulatif. 83
III.4.2 - Évolution des populations lors du passage d'une impulsion à travers un ASI. 85
III.4.2.1 - Introduction 85
III.4.2.2 - Évolution des populations lors du passage d'une impulsion à travers un ASI en régime nanoseconde. 85
III.4.2.2.1 - Introduction 85
III.4.2.2.2 - Évolution des populations lors du passage d'une impulsion de faible intensité 85
III.4.2.2.3 - Évolution des populations lors du passage d'une impulsion de forte intensité 86
III.4.2.3 - Évolution des populations lors du passage d'une impulsion de forte intensité à travers un ASI en régime picoseconde. 88
III.4.2.4 - Propagation d'une impulsion "réelle" à travers un ASI et comparaison avec les prévisions théoriques du modèle à 4 niveaux. 89
III.4.2.5 - Influence de la décomposition de S_1 en deux bandes vibrationnelles sur la valeur de σ_{12} obtenue par une simulation. 90

III.4.3 - Interprétation du comportement d'absorbants saturables avec le modèle à 4 niveaux d'énergie..... 92

III.5 - Difficultés rencontrées pour effectuer les extrapolations des résultats expérimentaux..... 93

III.5.1 - Imprécision dans la connaissance de la concentration exacte en molécules dopantes dans les échantillons..... 93

III.5.2 - Imprécisions dues aux mesures bruitées..... 95

III.6 - Conclusion..... 96

CHAPITRE IV - Choix des matériaux étudiés. Synthèse des échantillons. Résultats obtenus..... 97

IV.1 - Introduction..... 99

IV.2 - Synthèse d'échantillons dopés avec des molécules "commerciales" de la famille des porphyrines et des phtalocyanines..... 99

IV.2.1 - Introduction..... 99
IV.2.2 - Concepts pour l'amélioration du comportement de transmission saturable..... 101
IV.2.2.1 - Introduction..... 101
IV.2.2.2 - "Quenching" interne..... 101
IV.2.2.3 - "Quenching" externe..... 102
IV.2.2.4 - Travail en milieu désoxygéné..... 102
IV.2.2.5 - Conclusion..... 103
IV.2.3 - Greffage d'une phthalocyanine sur un précurseur de silice..... 103
IV.2.3.1 - Différents essais effectués..... 103
IV.2.3.1.1 - Introduction..... 103
IV.2.3.1.2 - Essai n°1..... 104
IV.2.3.1.2.1 - Principe..... 104
IV.2.3.1.2.2 - Mise en oeuvre..... 104
IV.2.3.1.3 - Essai n°2..... 104
IV.2.3.1.3.1 - Principe..... 104
IV.2.3.1.3.2 - Mise en oeuvre..... 105
IV.2.3.1.4 - Essai n°3..... 105
IV.2.3.1.4.1 - Principe..... 105
IV.2.3.1.4.2 - Mise en oeuvre..... 105
IV.2.3.1.4.3 - Introduction dans les matrices..... 105
IV.2.3.2 - Analyse des échantillons où des phtalocyanines de zinc ont pu être greffées sur un précurseur..... 106
IV.2.3.2.1 - Introduction..... 106
IV.2.3.2.2 - Spectre d'absorption des échantillons synthétisés..... 106
IV.2.4 - Complexation de phtalocyanines et porphyrines..... 107
IV.2.4.1 - Principe..... 107
IV.2.4.2 - Résultats:..... 107
IV.2.4.2.1 - Phtalocyanines:..... 107
IV.2.4.2.2 - Porphyrine..... 108
IV.2.4.3 - Introduction des complexes dans les gels:..... 108
IV.2.4.3.1 - Complexe phtalocyanine de zinc - IPTEOS..... 108
IV.2.4.3.2 - Complexe porphyrine de zinc - IPTEOS..... 108
IV.2.4.3.3 - Conclusion..... 108

IV.3 - Dispersion de tetrabenzoporphyrines "artisanales" dans des matrices xérogels..... 109

IV.3.1 - Introduction 109
IV.3.2 - Nature des molécules dopantes 109
IV.3.3 - Synthèse des échantillons xérogels 109
IV.3.4 - Résultats expérimentaux 110
IV.3.4.1 - Introduction 110
IV.3.4.2 - Porphyrine de palladium 110
IV.3.4.3 - Porphyrine d'étain 111
IV.3.4.4 - Porphyrine de zinc 111
IV.3.4.5 - Commentaires 112

IV.4 - Synthèse d'échantillons dopés avec des molécules de hitci 113

IV.4.1 - Description des molécules dopantes 113
IV.4.2 - Synthèse de xérogels dopés avec des molécules HITCI 113

IV.5 - Synthèse d'échantillons dopés avec des fullerènes (c60) 114

IV.5.1 - Introduction 114
IV.5.2 - Greffage du fullerène (C60 - C70) sur le réseau de silice 115
IV.5.3 - Résultats expérimentaux à 532 nm 116

IV.6 - Conclusion 117

CHAPITRE V - Étude à différentes longueurs d'onde de quelques échantillons ASI 119

V.1 - Description des dispositifs expérimentaux utilisés pour mener cette étude 121

V.1.1 - Introduction 121
V.1.2 - Montage expérimental utilisant un oscillateur paramétrique optique 122
V.1.2.1 - Principe de l'oscillateur paramétrique 122
V.1.2.2 - Montage expérimental 123
V.1.3 - Montage expérimental utilisant un laser à colorant accordable 125

V.2 - Étude d'un échantillon, ASI efficace dans la "partie bleue" du spectre visible, dopé avec des molécules de chloro-alumino-phtalocyanines 127

V.2.1 - Présentation de l'échantillon étudié 127
V.2.2 - Résultats expérimentaux à différentes longueurs d'onde 128
V.2.3 - Extrapolations des résultats expérimentaux avec un modèle à quatre niveaux 130
V.2.4 - Définition de l'accordabilité du matériau 131
V.2.5 - Commentaires sur le comportement enregistré autour de 590 nm 132
V.2.6 - Conclusion 134

V.3 - Étude d'un échantillon, ASI efficace dans "la partie bleue" du spectre visible, dopé avec des molécules de hitci. influence de la nature de la matrice 135

V.3.1 - Présentation de l'échantillon étudié 135
V.3.2 - Résultats expérimentaux à différentes longueurs d'onde pour la matrice MTEOS 136
V.3.3 - Extrapolations des résultats expérimentaux avec un modèle à quatre niveaux 138
V.3.4 - Comportement observé avec la matrice VTEOS 140
V.3.4.1 - Résultats expérimentaux 140
V.3.4.2 - Commentaires 141

V.4 - Recherche d'échantillons, ASI efficaces dans le domaine visible du spectre mais dont la zone d'absorption est repoussee vers l'infrarouge 143

V.4.1 - Introduction....143
V.4.1.1 - Présentation générale du cadre de cette étude....143
V.4.1.2 - Influence de l'atome central d'une phtalocyanine sur son spectre d'absorption....144
V.4.1.3 - Influence des substituants d'une phtalocyanine sur son spectre d'absorption....145
V.4.1.3.1 - Influence des substituants périphériques....145
V.4.1.3.2 - Substitution sur les cycles benzèniques d'un atome de carbone par un atome d'azote ou plusieurs....146
V.4.1.4 - Influence du ligand axial d'une phtalocyanine sur son spectre d'absorption....146
V.4.1.5 - Influence du solvant utilisé sur le spectre d'absorption d'une phtalocyanine....147
V.4.1.6 - Conclusion générale....148
V.4.2 - Étude d'un échantillon ASI efficace dans la "partie rouge" du spectre visible, dopé avec des molécules de vanadyl-phtalocyanines....148
V.4.2.1 - Présentation de l'échantillon étudié....148
V.4.2.2 - Résultats expérimentaux à différentes longueurs d'onde....150
V.4.2.3 - Extrapolations des résultats expérimentaux avec un modèle à quatre niveaux....152
V.4.2.4 - Incorporation d'autres molécules de la famille des vanadyl-phtalocyanines....155
V.4.2.4.1 - Introduction....155
V.4.2.4.2 - Étude en solution d'une naphtalocyanine de vanadium....155
V.4.2.4.3 - Substitutions d'une phtalocyanine et domaine d'absorption....157
V.4.2.5 - Conclusion....157
V.4.3 - Étude d'un échantillon, ASI dans le visible dont la zone d'absorption a été repoussée vers le proche infrarouge, dopé avec des molécules de naphtalocyanine de silicium....158
V.4.3.1 - Généralités sur les naphtalocyanines....158
V.4.3.1.1 - Introduction....158
V.4.3.1.2 - Principaux résultats sur l'influence de l'atome central, des substituants, et des ligands axiaux sur le spectre d'absorption de naphtalocyanines....159
V.4.3.2 - Présentation de l'échantillon étudié....159
V.4.3.3 - Résultats expérimentaux en régime impulsionnel nanoseconde....160
V.4.3.4 - Extrapolations des résultats expérimentaux avec un modèle à quatre niveaux....162
V.4.3.5 - Commentaires....163

V.5 - Conclusion....164

CHAPITRE VI - Temps d'activation des échantillons ASI....165

VI.1 - Introduction....167

VI.2 - Comportement de composés ASI en régime impulsionnel picoseconde....167

VI.2.1 - Introduction....167
VI.2.2 - Matrices dopées avec des chloro-alumino-phtalocyanines....168
VI.2.3 - Matrices dopées avec des naphtalocyanines de silicium....169
VI.2.4 - Matrices dopées avec des vanadyl-phtalocyanines....169
VI.2.5 - Conclusion....170

VI.3 - Comportement de composés ASI en régime femtoseconde....171

VI.3.1 - Introduction 171
VI.3.2 - Montage expérimental 172
VI.3.2.1 - Description de la chaîne laser femtoseconde 172
VI.3.2.2 - Difficultés d'interprétation des mesures effectuées 174
VI.3.3 - Étude du comportement de transmission saturable des vanadyl-phtalocyanines (VPPc) incorporées dans des matrices solgel, en régime impulsionnel femtoseconde 174
VI.3.3.1 - Matrice MTEOS dopée avec des vanadyl-phtalocyanines 174
VI.3.3.2 - Commentaires 176
VI.3.3.2.1 - Seuil d'activation du matériau en régime impulsionnel femtoseconde 176
VI.3.3.2.2 - Désexcitation intrabande S_{1h}-S_{1b} 177
VI.3.3.2.3 - Durée de vie de l'état S_2 177
VI.3.3.3 - Seuil d'activation en régime impulsionnel femtoseconde 178
VI.3.3.4 - Influence de la matrice hôte (MTEOS ou VTEOS) sur le comportement de transmission saturable dans le cas de xérogels dopés avec des phtalocyanines de vanadium (VPPc) 179
VI.3.3.4.1 - Introduction 179
VI.3.3.4.2 - Résultats expérimentaux obtenus avec des matrices MTEOS et VTEOS dopées avec des vanadyl-phtalocyanines 179
VI.3.3.5 - Temps de vie de l'état S_2 ? 180
VI.3.3.5.1 - Position du problème 180
VI.3.3.5.2 - Mesures effectuées en privilégiant l'énergie des impulsions femtosecondes 182
VI.3.3.5.3 - Conclusion 183
VI.3.3.6 - Perspectives d'études en régime femtoseconde: étude de la dynamique du processus de transmission saturable 183
VI.3.4 - Étude du comportement de transmission saturable des naphtalocyanines de silicium incorporées dans des matrices solgel, en régime impulsionnel femtoseconde 184

VI.4 - Conclusion 185

CHAPITRE VII - Vers le système limiteur optique: influence de la nature des échantillons ASI et du système environnant 187

VII.1 - Introduction 189

VII.2 - Abaissement du seuil de la non-linéarité 189

VII.3 - Modification du seuil et de la densité induite: influence de la concentration en dopant 191

VII.3.1 - Étude théorique 191
VII.3.2 - Vérification expérimentale 193

VII.4 - Amélioration du seuil de dommage 194

VII.4.1 - Principe 194
VII.4.2 - Vérification expérimentale 195

VII.5 - Ébauche d'une étude théorique de systèmes comprenant plusieurs échantillons ASI 198

VII.5.1 - Échantillon épais peu concentré / échantillon mince concentré? 198
VII.5.1.1 - Introduction 198
VII.5.1.2 - Configuration grande focale 198
VII.5.1.3 - Configuration courte focale 199

VII.5.2 - Augmentation de la valeur du seuil de dommage 200
VII.5.2.1 - Introduction....200
VII.5.2.2 - Remarque préliminaire....200
VII.5.2.3 - Présentation de l'étude 201
VII.5.2.4 - Résultats de l'étude 202
VII.5.2.5 - Conclusion 202
VII.5.3 - Influence du nombre d'échantillons sur le seuil d'activation du système limiteur....202
VII.5.4 - Étude expérimentale pour augmenter la valeur du seuil de dommage....203
VII.5.4.1 - Introduction....203
VII.5.4.2 - Choix du type de système utilisé....204
VII.5.4.3 - Résultats expérimentaux à 532 nm 205
VII.5.5 - Conclusion....206

VII.6 - Effet d'une lentille près du plan focal intermédiaire d'un système limiteur optique....208

VII.7 - Amélioration de la plage spectrale d'utilisation: mélange de deux dopants ASI sur deux plages spectrales différentes: étude théorique. 210

VII.7.1 - Introduction....210
VII.7.2 - Étude théorique....211
VII.7.2.1 - Modélisation 211
VII.7.2.2 - Résultats des simulations....212
VII.7.2.3 - Conclusion 215

VII.8 - Conclusion....215

CONCLUSION....217

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES....223

Introduction

Depuis quelques années les progrès enregistrés dans la croissance des cristaux ont été considérables et ils permettent aujourd'hui de disposer de matériaux très résistants. Les applications en optique nonlinéaire qui nécessite des intensités lumineuses très fortes sont nombreuses. Pour n'en citer qu'une, les études de nouveaux cristaux pour réaliser des lasers se multiplient. Évidemment, ces recherches s'accompagnent de progrès considérables dans les performances des systèmes commercialisés: puissances délivrées, longueurs d'onde d'émission... Avec un cristal de β-borate de baryum et un laser Nd:YAG triplé en fréquence, il est possible de réaliser un oscillateur paramétrique optique, capable d'émettre des impulsions de plusieurs dizaines de millijoules, de quelques nanosecondes de durée, à une longueur d'onde accordable entre 400 nm et 2 µm. Avec un peu de recul, il faut bien admettre que de telles performances sont ahurissantes, à tel point que le système sensitif humain est complètement dépassé car il n'a pas été conçu pour se protéger de tels rayonnements lumineux:

- si une main se trouve malencontreuseument sur le trajet d'un faisceau laser, les cellules de la peau sont brûlées, voire irrémédiablement détruites dans le cas d'un faisceau ultraviolet,
- si l'on focalise un faisceau laser intense sur une feuille de papier, la déflagration est assourdissante et difficilement supportable,
- si le même faisceau atteint un oeil, la rétine peut être détruite.

La recherche de systèmes de protection est donc devenue une priorité. Dans le cadre de la protection de détecteurs tels que l'oeil, contre de fortes intensités lumineuses, les solutions qui existaient jusqu'à présent consistaient à placer devant le senseur un filtre absorbant à la longueur d'onde dangereuse. Maintenant que l'on peut travailler à n'importe quelle longueur d'onde du spectre visible par exemple avec un même appareil, il faudrait utiliser un matériau totalement opaque. Ceci n'est bien sûr pas réaliste. À l'heure actuelle, le but est donc de réaliser des systèmes affectant le moins possible la vision normale (c'est-à-dire pour de faibles intensités lumineuses incidentes telles que la lumière du jour), mais rendant inoffensives les faisceaux lumineux susceptibles d'endommager le détecteur à protéger. Les travaux réalisés par les laboratoires qui travaillent dans ce domaine de "limitation optique" concernent globalement deux voies de recherches intimement liées.

- la première consiste à mettre au point des systèmes qui s'opacifient à l'encontre de faisceaux lumineux très intenses,
- la seconde consiste à réaliser des systèmes qui modifient la géométrie des faisceaux lumineux intenses pour les rendre beaucoup moins dangereux.

Pendant ces trois dernières années, j'ai contribué à la recherche de nouveaux matériaux susceptibles de protéger efficacement des systèmes de détection tels que l'oeil. Nous avons principalement étudié des matériaux communément appelés des "absorbants saturables inverses". Il s'agit de matériaux initialement peu absorbants, mais capables de devenir très absorbants vis à vis d'impulsions lumineuses de forte intensité. Ils pourraient être classés dans la première catégorie citée précédemment. Pour mieux distinguer les aspects qui ont orienté nos recherches, il est nécessaire de résumer brièvement les caractéristiques principales que doit présenter un système limiteur:

- les matériaux utilisés doivent être compacts, et capables de résister à de fortes intensités,
- la protection ne doit devenir active qu'à partir d'intensités lumineuses dangereuses. Il s'agit donc de mettre en oeuvre un effet "nonlinéaire" dont le seuil d'activation serait adapté aux seuils de dommage des différents détecteurs existants,
- lorsque le processus de protection est enclenché, il doit être suffisamment efficace,
- le système limiteur doit permettre de protéger le détecteur sur la plage de longueurs d'onde où ce dernier est actif,
- enfin, il doit être efficace vis à vis d'impulsions de quelques nanosecondes de durée. Il est donc primordial de disposer d'un matériau dont le temps de réponse est très court.

Le comportement d'absorption saturable inverse (encore désigné sous le nom de transmission saturable) exhibé par certaines molécules organiques en solution est étudié depuis de nombreuses années. Mais ce n'est que très récemment que le phénomène a pu être observé avec ces mêmes molécules, incorporées dans des matériaux solides compacts. Le travail présenté dans ce mémoire est le fruit d'une longue collaboration entre le Groupe d'Optique Non Linéaire de l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée et le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique. Il a été effectué dans le cadre d'un contrat DRET commun aux deux groupes. Certaines des études présentées dans ce mémoire ont également été menées en collaboration avec l'Institut Charles Sadron de Strasbourg et l'ETCA. Les matériaux que nous étudions sont synthétisés en utilisant la technique solgel. Ce procédé de synthèse "à température ambiante" permet d'obtenir des matériaux "vitreux" dans lesquels peuvent être incorporés différents types de molécules organiques, en particulier des absorbants saturables inverses. Ils autorisent de plus la réalisation de films minces.

Nous décrirons dans le chapitre II le principe du procédé solgel utilisé, ainsi que les premiers résultats de transmission saturable qui ont été observés à la longueur d'onde

de 532 nm. Ces résultats ont permis en particulier de chiffrer le seuil d'activation du processus et son efficacité.

Ils ont également permis de mieux comprendre le processus de "saturation de la transmission" et nous ont amené à écrire des programmes informatiques permettant de simuler le comportement observé. Ces programmes, présentés au chapitre III, se sont avérés par la suite d'excellents outils pour mieux cerner les phénomènes mis en jeu, et pour prévoir le comportement que nous étions en droit d'attendre de nos matériaux.

Afin d'augmenter l'efficacité des échantillons, différents types de synthèses ont été entrepris et différentes molécules organiques dopantes ont été étudiées. Les démarches entreprises à cette occasion, ainsi que les résultats obtenus sont présentés au chapitre IV.

Dans l'optique de déterminer le domaine de longueur d'onde sur lequel nos échantillons sont efficaces, des sources impulsionnelles accordables ont été installées. L'étude du comportement d'absorption saturable inverse en fonction de la longueur d'onde fait l'objet du chapitre V.

Disposant de matériaux actifs sur différents domaines du spectre visible, nous avons alors pu nous intéresser au temps de réponse de nos matériaux en utilisant des impulsions de quelques dizaines de picosecondes de durée à la longueur d'onde de 532 nm, et de quelques centaines de femtosecondes de durée à la longueur d'onde de 620 nm. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre VI.

Enfin, en utilisant les programmes de simulation développés au chapitre III, nous avons étudié les performances que nous sommes en droit d'espérer de composés absorbants saturables inverses qui seraient insérés dans un système limiteur optique. Cette étude est présentée au chapitre VII.

Mais avant de rentrer dans le détail de l'étude, il me paraît important de faire un rapide inventaire des différents processus utilisables à des fins de limitation optique. Ceci permettra par la suite d'avoir une vision plus globale du domaine dans lequel s'insère notre propre étude. Cette présentation est l'objet du chapitre I d'introduction.

Chapitre I

Introduction à la limitation optique

I.1 - PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU CADRE DE L'ÉTUDE

I.1.1 - Introduction

Le développement rapide des sources accordables en longueur d'onde, en particulier les oscillateurs paramétriques optiques permet de disposer maintenant de sources impulsionnelles nanosecondes accordables sur de très grandes plages de longueur d'onde. Or l'énergie de ces impulsions peut facilement dépasser le millijoule. Si l'on considère que la fluence d'éblouissement de l'oeil est voisine du microjoule par centimètre carré, on comprend que de telles sources représentent des dangers réels sur de grands domaines spectraux pour ce senseur. Il devient donc primordial de concevoir des systèmes de protection, affectant le moins possible la vision normale (c'est-à-dire pour de faibles fluences incidentes), mais rendant inoffensives les impulsions d'énergie susceptible d'endommager les détecteurs à protéger, et tout particulièrement l'oeil.

I.1.2 - Caractéristiques principales que doit présenter un système limiteur optique

Pour des impulsions incidentes de faible fluence, la transmission d'un système limiteur doit être élevée (disons 70 % par exemple). Par contre, elle doit devenir suffisamment faible pour des fluences incidentes capables d'endommager le détecteur à protéger. Très schématiquement, on peut représenter la transmission en fonction de la fluence incidente comme sur la figure 1.

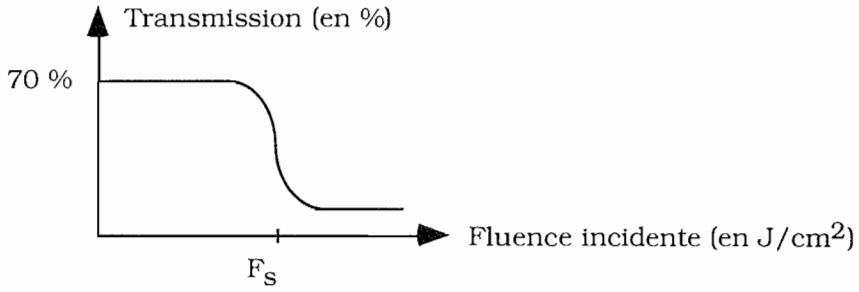


Figure 1. Transmission schématique d'un système limiteur en fonction de la fluence incidente.

Cette approche simple permet de mettre en évidence les caractéristiques principales que devrait avoir un système limiteur optique et qui ont orienté nos recherches:

- la chute de la transmission apparaît à partir d'une certaine fluence F_s (énergie par unité de surface), variable selon le processus utilisé. **Ce seuil est l'un des**

paramètres clef. L'objectif est de le réduire jusqu'à atteindre des valeurs adaptées aux seuils de dommage des différents détecteurs existants. Nous verrons toutefois que le premier problème consiste à le définir de manière convenable,

- il est important d'abaisser suffisamment la transmission à forte fluence pour que la protection soit efficace. Cette **efficacité** peut être caractérisée par la densité optique induite équivalente D_{eq} (une baisse de la transmission de 70% à 7% correspond à une densité induite égale à 1).

Les points suivants n'apparaissent pas sur le schéma de la figure 1, mais ils sont tout aussi importants:

- le limiteur doit permettre de protéger le détecteur sur la plage de longueur d'onde où ce dernier est actif. Il est donc important de connaître **"l'accordabilité"** des matériaux étudiés et de rechercher des composés permettant de couvrir l'ensemble du spectre visible, si le détecteur est l'oeil, ou plus généralement l'ensemble du spectre correspondant à la zone de sensibilité du détecteur utilisé,
- si la chute de la transmission n'apparaît qu'après quelques microsecondes, le matériau sera inefficace vis à vis d'impulsions de quelques nanosecondes de durée. Il est donc primordial de déterminer **le temps d'activation** des systèmes étudiés,
- enfin les applications visées nécessitent de disposer de **matériaux solides**. Le procédé de synthèse solgel que nous utilisons de notre côté pour faire nos échantillons le permet.

I.1.3 - Revue des processus permettant de faire de la limitation optique.

Les recherches entreprises par les laboratoires qui travaillent dans ce domaine de limitation optique concernent différents processus de limitation [1]. On peut les citer rapidement.

- De nombreux travaux, dans lesquels s'insère notre propre étude, portent sur les phénomènes d'absorption non-linéaire. Beaucoup concernent la recherche d'absorbants saturables inverses, à base de molécules organiques (c'est notre cas) ou d'agrégats métalliques. D'autres s'intéressent aux processus d'absorptions multiphotoniques dans des matériaux organiques ou des semi-conducteurs.

- Un grand nombre de travaux s'intéressent aux variations d'indice photoinduites. Ils traîtent les problèmes d'autofocalisation et d'autodéfocalisation, de réflexion et réfraction non-linéaire. Parmi elles, on en trouve qui concernent la formation de lentilles thermiques sous l'action d'une impulsion lumineuse de forte énergie. D'autres études

s'intéressent à des processus de diffusion non-linéaire, par exemple à la génération de microplasmas par des impulsions excitatrices qui engendrent diffusion et absorption non-linéaire dans des cuves d'encre de chine. Certaines utilisent les processus de transition de phase dans certains matériaux. Par exemple, sous l'action d'une impulsion lumineuse incidente, le dioxyde de vanadium change de phase et sa transmission est modifiée.

Dans la suite de ce chapitre d'introduction, je présenterai brièvement ces principales voies d'investigation, dont celle dans laquelle s'insère notre propre étude, puis je reviendrai plus en détails sur notre propre démarche.

I.2 - DESCRIPTION DES PRINCIPAUX PROCESSUS UTILISABLES POUR FAIRE DE LA LIMITATION OPTIQUE.

I.2.1 - Processus d'absorption non-linéaire.

I.2.1.1 - Absorption saturable inverse ou transmission saturable.

I.2.1.1.1 - Principe.

Considérons un matériau peu absorbant dans son état fondamental mais très absorbant dans son premier état excité à une certaine longueur d'onde. Eclairé à cette longueur d'onde par une faible fluence incidente, le matériau est peu absorbant. Par contre, à forte fluence, il devient possible de peupler le premier état excité. Si celui-ci est très absorbant vers un deuxième état excité, le matériau devient plus absorbant qu'à faible fluence. Ce processus est fréquemment désigné sous le nom d'absorption saturable inverse, ou parfois sous celui de transmission saturable. On comprend tout l'intérêt qu'il représente pour faire de la limitation optique [2].

Pour rentrer plus dans les détails, il faut s'intéresser aux différentes constantes de temps qui interviennent dans le processus. Par exemple ce phénomène ne pourra intervenir que pour des impulsions suffisamment longues pour que l'état excité absorbant ait le temps d'être peuplé sous l'action du début de l'impulsion. Dans la pratique, ce processus a été observé pour des impulsions de quelques picosecondes de durée. Il s'agit donc d'un procédé ultra-rapide très intéressant pour faire de la limitation optique.

En ce qui concerne l'efficacité du phénomène, elle sera d'autant plus grande que le premier état excité absorbant aura une durée de vie longue et que le deuxième état excité

aura une durée de vie très courte. Ceci permet en effet qu'il n'y ait pas accumulation des molécules dans le deuxième état excité, et par conséquent saturation du processus.

I.2.1.1.2 - molécules organiques

Giuliano et Hess ont observé le processus de transmission saturable pour la première fois en 1967 avec de l'indanthrone sulfoné et du sudanschwarz B [3]. Le laser utilisé était un laser à rubis de longueur d'onde 694 nm et de durée d'impulsion 67 ns.

En 1980, Shand et coll. étudient l'absorption des états excités de l'alexandrite et montrent qu'elle est plus forte que celle de l'état fondamental entre 450 nm et 500 nm [4].

En 1985, Blau et coll. mettent en évidence un comportement de transmission saturable avec des molécules de la famille des tétraphénylporphyrines à la longueur d'onde 532 nm avec des impulsions de durée 80 ps [5]. Ils introduisent un modèle à cinq niveaux pour interpréter le phénomène et évaluer les sections efficaces d'absorption des états excités.

En 1989, Hoffman et coll. étudient des molécules de la famille des indanthrones aux longueurs d'onde 532 nm et 1,06 µm [6].

En 1989 également, Coulter et coll. étudient des métallo-phtalocyanines à la longueur d'onde 532 nm avec des impulsions nanosecondes et picosecondes [7].

En 1990, Allan et coll. présentent une étude sur les "complexes de King" [8]. En 1992, Tutt et Kost s'intéressent au C_{60} et au C_{70} comme limiteurs optiques à 532 nm avec des impulsions de durée 7 ns en l'annonçant comme le meilleur limiteur optique [9].

En 1993, Hughes et coll. présentent une étude avec la molécule HITCI [10].

Depuis ces premiers résultats, de très nombreuses études sont effectuées avec des molécules de la famille des phtalocyanines [11-17] (métallo-phtalocyanines, métallo-naphtalocyanines) et des porphyrines [18,19] qui présentent un comportement particulièrement efficace, des molécules de fullerene (C_{60}) [20-24], des molécules de type HITCI [25], et des complexes de King [26,27].

Notre propre travail s'insère en grande partie dans cette recherche de matériaux présentant un comportement de transmission saturable par absorption des états excités. La plupart des études entreprises par d'autres groupes sont effectuées en solution. Pour notre part, nous avons étudié des matériaux solides synthétisés via le procédé sol-gel au laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'Ecole Polytechnique. Ce mémoire est une présentation des travaux que nous avons entrepris dans cette voie et des principaux résultats que nous avons obtenus. Nous avons principalement utilisé des molécules de la

famille des phtalocyanines, la molécule HITCI, et la molécule de fullerène (encore notée C_{60}).

I.2.1.1.3 - agrégats métalliques

On peut trouver d'autres familles de molécules présentant une absorption des états excités plus forte que celle de l'état fondamental: des composés organo-métalliques. En 1990, Tutt et coll. [28] observent un comportement de limitation optique avec des agrégats métalliques de ce type à la longueur d'onde 532 nm avec des impulsions de durée 8 ns. Il s'agit de molécules de formule $HFeCo_3(CO)_{12}$ et des variantes de cette molécule. Elles présentent des transitions à transfert de charge de sections efficaces d'absorption très élevées et sont donc très intéressantes. De plus, en modifiant l'une des parties de ces molécules (le ligand), il est possible de beaucoup affecter leur comportement non-linéaire.

Depuis les premiers travaux de Tutt, d'autres études ont été développées avec ce type de composés. Shu Shi s'est en particulier beaucoup intéressé à eux et a présenté récemment de nombreux résultats [29-33].

I.2.1.2 - Absorption multi-photonique.

I.2.1.2.1 - Principe.

On peut présenter brièvement le processus mis en jeu. Supposons que l'on excite un matériau à une longueur d'onde où il est peu absorbant mais où son spectre d'absorption à deux photons présente une forte absorption. Pour de faibles intensités incidentes, le matériau est peu absorbant. L'intensité est trop faible pour faire apparaître les phénomènes d'absorption à deux photons. Par contre lorsque l'intensité incidente augmente, l'absorption à deux photons intervient. Le matériau devient absorbant. Ces processus d'absorption multiphotoniques sont beaucoup étudiés, en particulier avec des semi-conducteurs [34-38], mais également avec des molécules organiques [39-41].

Ils présentent toutefois l'inconvénient d'apparaître pour des puissances crêtes très importantes. Or de telles puissances ne sont pas nécessairement atteintes par des impulsions très énergétiques mais relativement longues (20 ns par exemple).

I.2.1.2.2 - Absorption à deux photons avec des semi-conducteurs.

Dans ce cas, les phénomènes de limitation optique sont en fait dus à la superposition de plusieurs processus [35]: l'absorption à deux photons induite à forte

intensité incidente (voir le schéma de la figure 2), et les modifications de l'indice de réfraction induites par les fortes intensités et par la diffusion des porteurs de charge créés.

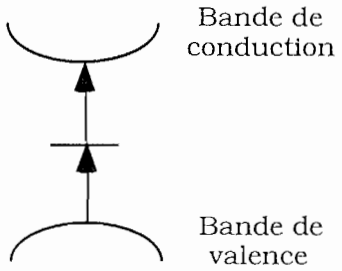


Figure 2. Schéma de principe d'absorption à deux photons dans des semi-conducteurs.

Van Stryland et coll. ont évalué la contribution de ces mécanismes dans différents semi-conducteurs par des études de Z-scan [38]. Il ont effectué ces expériences avec des impulsions picosecondes de longueur d'onde 1,06 µm pour GaAs, CdTe et ZnTe (longueur d'onde où ces composés présentent de l'absorption à deux photons), et de longueur d'onde 532 mm pour ZnSe (même remarque).

D'autres matériaux sont étudiés. On peut en citer quelques-uns: ZnCdTe à 1,06 µm; InSb et CdHgTe dans la bande 8-12 µm.

I.2.1.2.3- Absorption à deux photons avec des composants organiques.

Les processus d'absorption à deux photons dans des composés organiques sont étudiés depuis de nombreuses années [39].

Très récemment, des études utilisant ce processus pour faire de la limitation optique ont été publiées par G.S. He et ses collaborateurs [40,41]. Différentes molécules ont été synthétisées et étudiées en solution dans du tetrahydrofurane [40]. Les dernières recherches ont été faites sur des verres composites qui ont pu être dopés avec l'une d'entre elles: la 2,5-benzothiazole 3,4-didecyloxy thiophène [41]. La source laser utilisée est un laser émettant des impulsions de durée 500 fs environ à la longueur d'onde 602 nm. La transmission a pu être abaissée d'une valeur voisine de 90 % pour de faibles intensités, à une valeur de 40 % environ autour de 1 GW/cm^2. On peut noter dans cette étude que l'application recherchée n'est pas uniquement de faire de la limitation optique. Elle présente également comment l'emploi d'un tel matériau peut permettre de réduire les fluctuations de l'énergie de sortie d'un laser impulsionnel instable (par exemple un laser émettant des impulsions subpicosecondes) d'un facteur 3 à forte intensité incidente (930 MW/cm^2).

I.2.2 - Effets de réfraction non-linéaire et de diffusion.

I.2.2.1 - Introduction

Pour bien comprendre tout l'intérêt de ces processus pour faire de la limitation optique, il faut les replacer dans un contexte de système limiteur optique: a priori, les phénomènes physiques qui peuvent permettre de faire de la limitation optique interviennent pour des intensités largement supérieures aux seuils de protection des détecteurs. Nous verrons par exemple qu'il faut dépasser des valeurs de 10 mJ/cm^2 pour voir apparaître une saturation de la transmission avec des absorbants saturables inverses. Or le seuil de dommage de l'oeil est de l'ordre de 0,5 µJ/cm^2. Il est donc difficilement envisageable de protéger un oeil en plaçant devant lui une couche d'un matériau protecteur comme on placerait des lunettes. Prenons le cas de la figure 3 et supposons qu'une impulsion d'énergie 1 mJ arrive sur une surface de 1 cm^2 d'une protection de ce type. Elle sera inactive et laissera passer l'impulsion. L'oeil sera blessé.

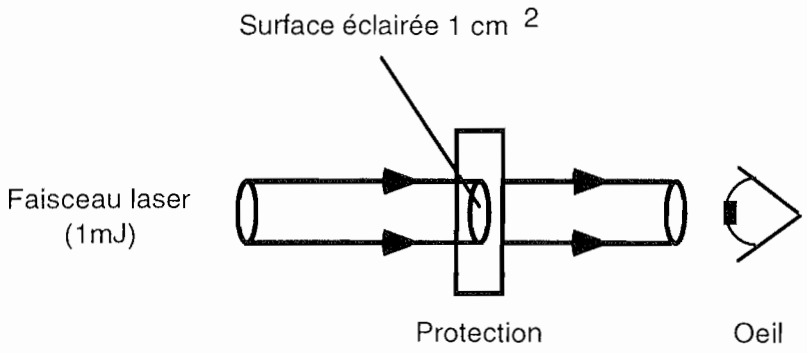


Figure 3. Limiteur optique sans plan focal intermédiaire.

Par contre, plaçons maintenant l'oeil derrière un système qui possède un plan focal intermédiaire où est placée la protection comme nous l'avons représenté sur la figure 4.

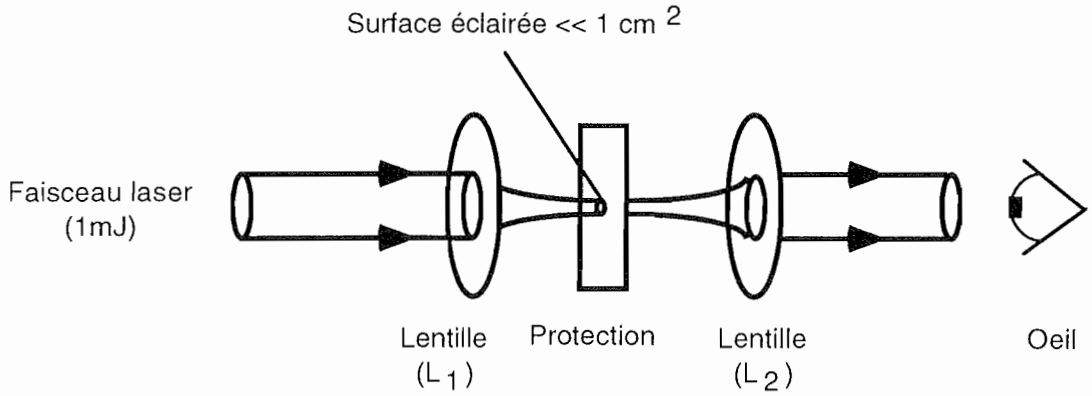


Figure 4. Limiteur optique avec un plan focal intermédiaire où est disposé le matériau protecteur.

Dans ce cas, l'impulsion est focalisée sur la protection avant d'atteindre l'oeil. L'intensité vue par la protection est très supérieure à 1 mJ/cm^2. La protection est donc active. Derrière, l'oeil sera protégé.

Nous venons d'introduire la notion maintenant très répandue de système limiteur optique. C'est dans ce cadre que l'on peut comprendre tout l'intérêt des processus de défocalisation et d'autodiffusion. Leur intérêt est en fait de deux ordres.
- En premier lieu (c'est l'aspect le plus simple à imaginer), supposons que la protection soit un matériau qui entraîne une très forte diffusion des impulsions incidentes de forte énergie. Si l'on place un diaphragme au niveau de la lentille (L_2), il permettra de limiter l'énergie vue par l'oeil et ainsi de le protéger. Nous parlerons dans la suite de ce chapitre de matériaux très efficaces comme en particulier des particules d'encre de carbone.
- Toutefois, ce n'est pas le seul processus envisageable. Nous parlons de seuil de protection des détecteurs en Joules par centimètre au carré. Le principe présenté précédemment consiste à réduire le nombre de Joules reçus par le détecteur. On peut également songer à augmenter le nombre de centimètres au carré de la surface du détecteur éclairée par l'impulsion.

Nous allons discuter plus en détail de ces deux processus pour faire de la limitation optique.

I.2.2.2 - Processus de diffusion

I.2.2.2.1 - Introduction

Pour illustrer les processus de diffusion induite, je citerai les études effectuées avec des particules d'encre de carbone. Toutefois, il est important de noter que ce processus est présent dans de très nombreux cas où il peut éventuellement se superposer à d'autres effets.

I.2.2.2.2- Limitation optique avec de l'encre de carbone

Le principe de la limitation optique qui apparaît si l'on utilise des particules d'encre de chine a été étudié en détails par Mansour, Soileau et Van Stryland [42]. Ils ont été amenés à conclure qu'il s'agit d'un processus de diffusion non-linéaire: sous l'action

d'une impulsion laser de forte intensité, les molécules seraient échauffées très rapidement, puis vaporisées. Cette vaporisation s'accompagne de la formation de microplasmas locaux, à l'origine d'une très forte diffusion. En fait le processus physique exact n'est pas connu avec précision, mais cela marche!

Les processus de diffusion dépendant de la taille des particules responsables de la diffusion, on peut espérer avoir des systèmes efficaces aptes à couvrir de larges domaines de longueur d'onde en utilisant des mélanges de particules de tailles différentes. Quand au temps de réponse, le phénomène, efficace en régime impulsionnel nanoseconde s'avère inefficace contre des impulsions de quelques picosecondes de durée [42].

Depuis, cette première étude, de nombreux laboratoires se sont penchés sur ce processus : certaines concernent l'utilisation de particules d'encre de chine [43], d'autres l'utilisation d'autres types de suspensions dont le comportement présente des ressemblances [44].

De notre côté nous avons pu synthétiser des échantillons sol-gel dopés avec ce type de particules. Toutefois il se présente un problème majeur: lors de la vaporisation, les particules sont détruites. Dans le cas d'une solution, il peut y avoir réhomogénéisation de la solution. Dans le cas de nos matrices solides où les particules sont capturées dans des pores, c'est peu probable. La protection risque donc de ne pas être réutilisable.

Les études d'autodiffusion effectuées avec des particules d'encre de carbone montrent que ce processus peut être très efficace. Toutefois, ce n'est pas le seul. Nous allons maintenant nous attarder sur les phénomènes de défocalisation que nous avons juste abordés au paragraphe I.2.2.1 et qui peuvent également être mis en place pour faire de la limitation optique.

I.2.2.3 - Réfraction non-linéaire et défocalisation

I.2.2.3.1 - Cadre de ce type d'études

Il s'agit d'insérer dans le système limiteur optique un matériau qui permette de modifier la propagation d'une impulsion incidente de forte énergie de telle sorte que la tache de focalisation sur le détecteur à protéger soit élargie. Autrement dit il s'agit d'insérer un matériau assimilable à une lame à faces planes et parallèles pour de faibles énergies (vision normale) et qui se transforme en lentille pour les impulsions incidentes de fortes énergies (par exemple un matériau susceptible d'engendrer une lentille thermique [45]). Toutefois le problème n'est pas si simple et se heurte aux lois de l'optique

géométrique. Pour mieux comprendre nous avons représenté sur la figure 5 le système limiteur optique qui utiliserait un tel matériau en remplaçant l'oeil par une réprésentation symbolique comprenant une lentille L_3 (le cristallin) et le plan image (la rétine). Le système optique représenté travaille en configuration infini - foyer au sens de l'optique géométrique.

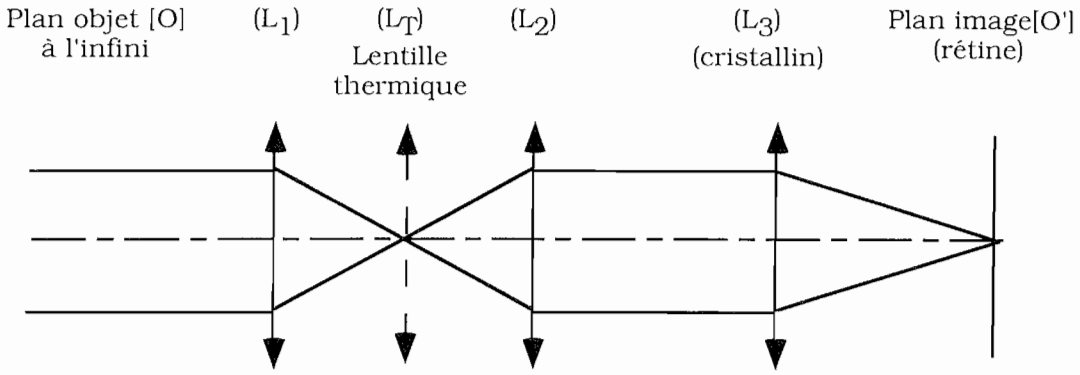


Figure 5. Système optique avec un plan focal intermédiaire où serait insérée une lentille thermique (L_T).

Il apparaît clairement que si la lentille thermique (L_T) se trouve au point focal de la lentille (L_1), il est impossible de modifier la position de l'image finale sur la rétine. La lentille (L_T) n'intervient pas dans la formation de l'image dans ce cas (les rayons passant par le centre d'une lentille ne sont pas déviés). Pour obtenir un effet, il est indispensable de déplacer légèrement la lentille (L_T) par rapport au point focal de (L_1), mais pas trop car la création de la lentille thermique nécessite une forte fluence. Il faut donc se trouver vers le point de focalisation du laser.

Maintenant que le cadre de cette étude est mieux posé, nous pouvons essayer d'analyser les processus physiques susceptibles d'être utilisés pour obtenir un tel effet.

I.2.2.3.2 - Processus permettant d'induire la défocalisation d'un faisceau incident de forte fluence par modification de l'indice de réfraction d'un matériau

I.2.2.3.2.1 - Principes mis en jeu

Il existe différents mécanismes permettant de modifier l'indice de réfraction d'un matériau. Ils dépendent évidemment beaucoup du matériau utilisé.

Le premier que je citerai est celui que l'on nomme couramment l'autofocalisation. En optique linéaire, on fait l'approximation que l'indice de réfraction n est une constante

indépendante de l'intensité d'excitation. En fait cette approximation ne se trouve plus vérifiée lorsque l'intensité incidente sur le matériau est très élevée. Dans ce cas, l'indice s'écrit sous la forme $n = n_0 + \gamma.I$, où I est l'intensité du faisceau incident, et γ est relié à l'indice non-linéaire n_2. Ce phénomène semble permettre de faire de la limitation: à faible fluence, l'indice est une constante. Lorsque l'intensité incidente augmente, l'indice augmente (ou diminue, selon le signe de n_2), la variation étant proportionnelle à I. Si n_2 est positif, il y a focalisation; si n_2 est négatif, il y a défocalisation. Dans les deux cas le faisceau incident est défocalisé. Toutefois, ce phénomène nécessite des puissances crêtes très importantes. Elles sont facilement atteintes avec des impulsions de durées quelques picosecondes ou quelques femtosecondes, mais souvent proches ou supérieures au seuil de dommage des matériaux étudiés pour des impulsions de durées de quelques nanosecondes. L'intérêt de ce processus se trouve alors fortement restreint, les impulsions dangereuses étant principalement du domaine de la nanoseconde. Ce processus est étudié depuis longtemps dans le CS_2 [46,47].

Si l'on s'intéresse aux semi-conducteurs, la variation d'indice induite à forte intensité doit également tenir compte de la présence des porteurs de charge qui ont été photoexcités par l'impulsion. L'indice s'écrit alors sous la forme: $n = n_0 + \gamma.I + \sigma_r.N$, où σ_r représente la variation de l'indice de réfraction par unité de densité de porteurs de charge photoexcités N. On comprend que le processus de défocalisation peut être amplifié par ce terme supplémentaire et offrir un potentiel plus grand pour réaliser de la limitation optique. Les valeurs de γ et σ_r ont été évaluées pour différents semiconducteurs par Van Stryland [38].

Un autre phénomène qui peut être utilisé pour engendrer la défocalisation d'un faisceau intense est la création de lentilles thermiques. L'existence de ce processus est tout particulièrement connue en régime continu par ceux qui travaillent à optimiser des cavités laser stables. Dans leurs simulations, ils doivent tenir compte de l'établissement d'une lentille thermique dans le barreau amplificateur dû à son échauffement lors du pompage. Il est d'ailleurs intéressant de noter la valeur de la distance focale qu'ils utilisent pour symboliser le phénomène: ils l'évaluent entre une vingtaine de centimètres et quelques mètres. Toutefois, lorsque l'on parle de phénomènes thermiques, on les assimile souvent à des constantes de temps relativement longues et donc peu aptes à réagir en quelques nanosecondes. Les résultats présentés par Justus et coll. [48] et par P. Brochard dans sa thèse [49], effectuée à Thomson-TTD, montrent clairement qu'il n'en est rien, et que l'établissement de telles lentilles (qui dépend de l'intensité incidente) peut être très rapide à forte intensité. Ce phénomène semble donc particulièrement prometteur, d'autant plus qu'il devrait être actif sur un grand domaine spectral.

Il existe donc différents processus permettant de (dé)focaliser un faisceau laser intense. De plus, il est possible de le focaliser ou de le défocaliser: lequel de ces processus est préférable? La première idée qui vient est de focaliser le faisceau pour accentuer le processus lors de la propagation du faisceau dans le reste de l'échantillon. Cependant, cela risque d'engendrer des intensités trop fortes que le matériau ne peut pas supporter. Il semble donc plus réaliste de s'intéresser aux processus de défocalisation dans le cas d'échantillons relativement épais. Par contre, avec des couches minces, cela ne paraît pas avoir une telle importance.

I.2.2.3.2.2 - Mise en évidence expérimentale de ces phénomènes

La caractérisation de ces différents phénomènes se fait par des expériences de Z-scan. Le principe est représenté à la figure 6.

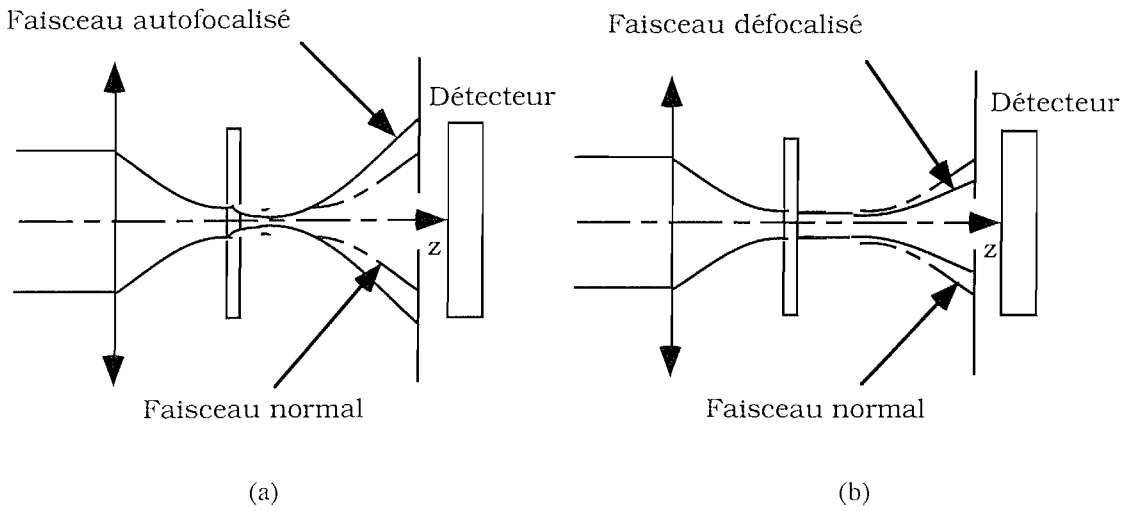


Figure 6. Principe d'une autofocalisation (a) et d'une autodéfocalisation (b).

L'impulsion excitatrice, génératrice de l'effet observé, est focalisée par une lentille. L'échantillon étudié est déplacé le long de l'axe optique du système près du point de focalisation du laser. Un diaphragme placé à la sortie du système permet de collecter la partie centrale du faisceau transmis. Lorsque l'échantillon est placé avant le point de focalisation du laser, s'il y a focalisation du faisceau, l'énergie mesurée baisse (figure 6.a). S'il y a défocalisation du faisceau, l'énergie mesurée augmente (figure 6.b). Lorsque l'échantillon est placé après le point de focalisation du laser, c'est le contraire. Si l'on représente la transmission en fonction de la position de l'échantillon le

long de l'axe optique, on obtient des courbes comme celle de la figure 7 (cas d'une autofocalisation).

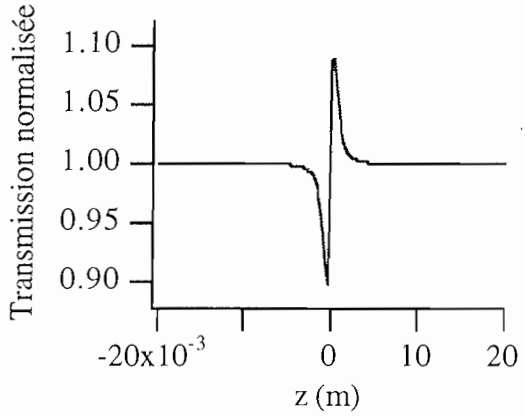


Figure 7. Transmission normalisée (transmission du système à ouverture réduite/ transmission du système ouvert sans diaphragme) d'un échantillon mince sur l'axe en fonction de son abscisse (valeur de n_2 arbitraire sans signification physique; cas d'une autofocalisation $n_2>0$).

Le principe de ces expériences, très beau par sa simplicité, nécessite cependant par la suite des méthodes d'analyse très complexes pour remonter aux paramètres tels que l'indice non-linéaire n_2. On peut citer les principales difficultés qui apparaissent:

- la (dé)focalisation qui se produit dépend du profil spatial de l'indice du matériau lors de l'excitation lumineuse et donc du profil spatial de l'impulsion excitatrice. Dans le cas d'un laser Nd:YAG, il est "à peu près gaussien". L'exploitation des résultats expérimentaux est alors possible. Hélas, pour une impulsion issue d'un oscillateur paramétrique optique, ce n'est plus le cas, bien au contraire,

- les méthodes d'exploitation sont différentes s'il s'agit d'échantillons minces ou d'échantillons épais. Les approximations nécessaires seront donc plus ou moins nombreuses selon la géométrie de l'échantillon,

- les matériaux considérés jusqu`à présent étaient censés ne pas présenter d'absorption non-linéaire. Si ce n'est pas le cas, les variations de transmission enregistrées lorsque l'on rapproche l'échantillon du point de focalisation du laser sont également dues à cet effet. Pour s'en affranchir, il faut alors normaliser la courbe expérimentale en divisant la transmission obtenue à une abscisse donnée à faible ouverture (où absorption non-linéaire et défocalisation sont mesurées) par la transmission obtenue à la même position avec une grande ouverture (où l'on ne mesure que l'absorption non-linéaire).

I.2.2.4 - Couplage diffusion / défocalisation

J'ai parlé séparément de diffusion et de défocalisation en montrant que ces phénomènes peuvent être particulièrement intéressants. Mais il est évident qu'ils peuvent être simultanés. Ainsi, la vaporisation des billes de carbone s'accompagne sûrement d'un échauffement thermique. Inversement, s'il y a défocalisation du faisceau laser incident de forte énergie, l'introduction d'un diaphragme dans le système optique devrait permettre d'éliminer une partie de ce faisceau défocalisé, et être une protection supplémentaire indépendante de la modification de la focalisation du laser sur le détecteur.

I.2.2.5 - Transition de phase dans le dioxyde de vanadium

Un autre processus utilisable pour faire de la limitation optique repose sur la transition de phase de 1ère espèce semi-conducteur - métal que subit le dioxyde de vanadium (VO_2) sous l'effet d'une élévation de la température. A faible température (< 60°C) le matériau est dans sa phase semi-conductrice. Son spectre d'absorption présente une large bande de transparence entre 2 µm et 15 µm. Si la température du matériau s'élève au-dessus de 65°C, le matériau change de phase. Cela se traduit d'un point de vue optique par une modification de la transmission du matériau. On peut représenter schématiquement la transmission du matériau en fonction de sa température (figure 8). Lorsqu'une impulsion de forte énergie pénètre dans la couche de VO_2, elle entraîne une élévation de la température du matériau qui s'accompagne de sa transition de phase. La transmission s'abaisse alors [50].

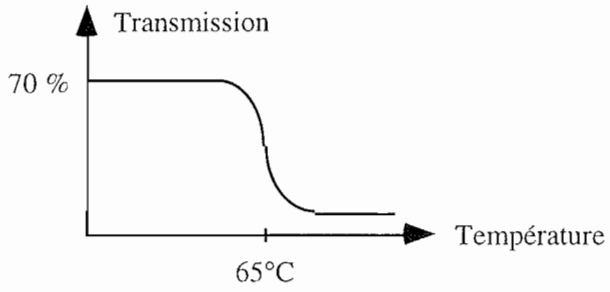


Figure 8. Transmission schématique d'une couche de dioxyde de vanadium en fonction de la température.

Ce phénomène est efficace sur une large bande dans l'infrarouge. Son efficacité est optimale autour de la longueur d'onde 3 µm. Il intervient en quelques nanosecondes.

Pour augmenter les caractéristiques, on peut élever la température initiale du matériau vers une valeur de 45°C pour se rapprocher de la température de transition de phase.

Le matériau se présente sous la forme d'une couche mince de dioxyde de vanadium déposée sur un substrat transparent (voir le schéma de la figure 9).

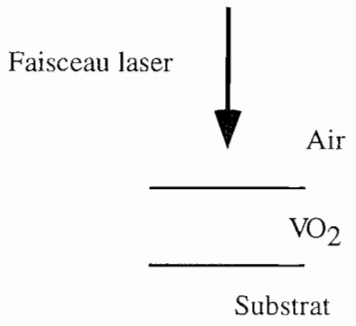


Figure 9. Conception des couches de dioxyde de vanadium.

I.2.3 - Photochromisme

Le photochromisme est la transition entre deux composés chimiques A et B montrant une différence marquée dans leur spectre d'absorption ou d'émission, induite dans au moins une direction par un champ électromagnétique:

$$A \rightleftharpoons B$$

Par exemple, pour un composé spirannique, la photocoloration se fait par absorption d'un photon UV, conduisant à la formation d'états excités puis à la rupture de la liaison C(spiro)-O. L'ouverture conduit alors après isomérisation à une photomérocyanine plane absorbant dans le visible (voir la figure 10).

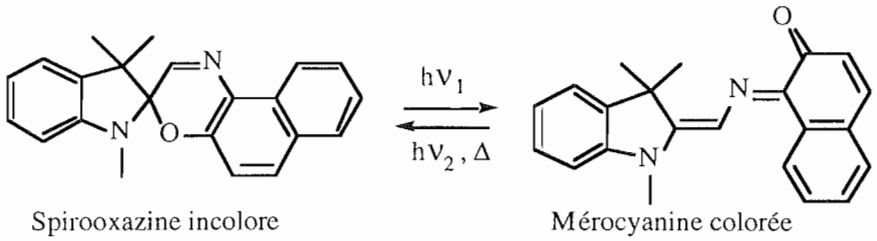


Figure 10. Photoisomérisation spirooxazine - mérocyanine

La bande d'absorption de la mérocyanine dans le visible correspond à une transition Π->Π*, l'absorption est donc intense (figure 11). La photodécoloration se fait par absorption d'un photon dans le visible, conduisant à la fermeture du cycle chromène pour les spiropyranes.

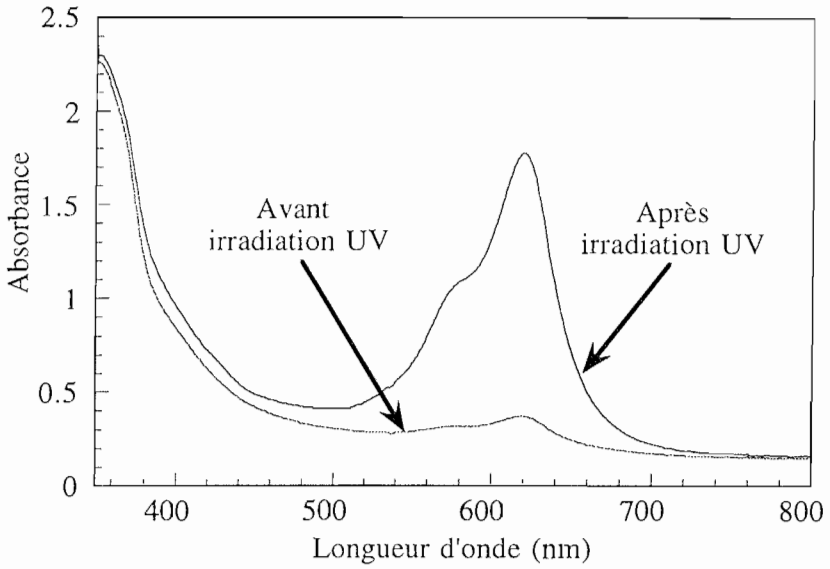


Figure 11. Isomérisation d'une spirooxazine par irradiation UV.

Ce processus présente hélas un inconvénient majeur: son temps d'activation. Le changement de forme de la molécule se fait généralement à des échelles de temps trop longues par rapport à des impulsions de durée de quelques nanosecondes et n'est pas actif contre cette menace. Nous avons tout de même synthétisé des échantillons xérogels qui ont présenté un comportement photochromique.

I.2.4 - Limitation optique avec des cristaux liquides

On peut également envisager de faire de la limitation optique en utilisant des cristaux liquides. Ces molécules présentent généralement de longues chaînes avec des électrons π délocalisés, susceptibles d'exhiber de fortes non-linéarités optiques. Khoo et Shen ont présenté en détails certaines de ces nonlinéarités [51]. Différentes équipes s'intéressent en particulier à ces composés pour faire de la limitation optique [52,53]. Toutefois, le temps d'activation, supérieur à 100 ns, semble être un facteur limitatif qui

les rend inadéquats pour les menaces que représentent des impulsions de durée quelques nanosecondes.

Dans une échelle de temps picoseconde, Soileau et coll. ont néanmoins mis en évidence des processus d'absorption à deux photons dans certains cristaux liquides [54]. Ils pourraient par conséquent être utilisés pour de la limitation contre des impulsions de quelques dizaines picosecondes de durée.

Les prochains développements devraient apporter plus de renseignements sur leur possible utilisation. On peut néanmoins déjà envisager de les utiliser pour protéger contre des impulsions longues (quelques centaines de nanosecondes et plus), en complément de systèmes efficaces contre les impulsions courtes (quelques nanosecondes de durée), mais inefficaces face à des impulsions plus longues.

I.3 - CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES DE SYSTÈMES LIMITEURS OPTIQUES À BASE D'ABSORBANTS SATURABLES INVERSES INCORPORÉS DANS DES MATRICES XÉROGELS.

I.3.1 - Introduction

Nous venons de voir qu'il existe différents processus physiques utilisables pour faire un système limiteur optique. Dans le cas de la protection oculaire, qui a motivée notre recherche, certains ne sont pas adaptés à cause de leur plage d'utilisation en longueur d'onde: par exemple le dioxyde de vanadium, ou les processus d'absorption multiphotoniques avec la plupart des semi-conducteurs. Pour d'autres, le temps de réponse s'avère éliminatoire, par exemple dans le cas des systèmes photochromes.

Parmi les processus restant, nous nous sommes intéressés aux processus d'absorption non-linéaire avec des absorbants saturables inverses (qui seront souvent désignés sous l'expression ASI dans la suite de ce mémoire) qui sont très prometteurs:

- les premiers résultats déjà obtenus en solution indiquent que l'efficacité peut être grande,
- nous avons vu que le seuil d'activation, a priori trop élevé pour pouvoir protéger l'oeil (de l'ordre de la centaine de microjoules par centimètre carré) peut être abaissé en plaçant le matériau protecteur dans un système limiteur avec un plan focal intermédiaire,
- ce processus est connu pour être actif face à des impulsions de durée de quelques picosecondes (toujours en solution). Le temps de réponse n'est donc pas un problème dans ce cas,

- ce phénomène étant un processus résonnant, on peut craindre qu'il ne soit pas actif sur tout le spectre visible, mais il est possible d'imaginer l'emploi de mélanges de dopants actifs sur des plages complémentaires du visible.

Les premières études effectuées, que nous avons citées jusqu'à présent, étaient faites en solution . Ce n'est que très récemment qu'il a été possible d'incorporer les molécules utilisées dans des matrices solides solgel [55,56] ou polymères [57]. Nous avons étudié des matériaux solides synthétisés au laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'Ecole Polytechnique en utilisant le procédé solgel. Une étroite collaboration s'est instaurée entre nos deux groupes de recherche depuis de nombreuses années [58]. L'étude présentée dans ce mémoire a été effectuée dans le cadre d'un contrat DRET.

Il faut cependant garder en mémoire qu'il existe d'autres processus physiques utilisables, et qu'il est peut-être possible de les utiliser simultanément pour améliorer les performances d'un système utilisant un seul processus.

Avant de rentrer dans l'étude proprement dite, je vais détailler les différents points qui viennent d'être énumérés et qui ont dirigé notre recherche.

I.3.2 - Seuil et efficacité:

Le seuil et l'efficacité dépendent évidemment des processus étudiés. Dans notre cas, nous avons étudié des ASI. Afin de mieux comprendre l'influence des différents paramètres régissant l'efficacité de cette saturation de la transmission (sections efficaces d'absorption entre les différents niveaux, temps de vie des états excités), nous avons développé des modélisations qui seront décrites au chapitre III. En bon accord avec les résultats expérimentaux, elles permettent de prévoir le comportement de nos échantillons selon leur mode d'utilisation:

- un échantillon peut être placé directement devant le senseur à protéger. Il doit alors posséder le seuil et l'efficacité de protection requis,
- un échantillon peut être inséré dans un **système** limiteur optique. Il commande toujours la limitation, mais le système modifiant la géométrie du faisceau incident, le seuil et l'efficacité ne dépendent plus seulement du matériau mais également de la géométrie du système. Nous avons développé des programmes de modélisation qui prennent en compte les processus d'absorption non-linéaire pour étudier et optimiser différents systèmes. Les études effectuées pour comprendre l'influence de paramètres tels que la concentration en molécules dopantes dans les échantillons,

l'épaisseur des échantillons, leur nombre, leur position seront présentées au chapitre VII.

I.3.3 - Temps d'activation:

L'étude du temps d'activation de ces matériaux a été réalisée en utilisant successivement des lasers impulsionnels Nd:YAG de durée d'impulsions de quelques nanosecondes (Q switch), de quelques picosecondes (laser à blocage de modes à l'aide d'un acousto-optique et d'un absorbant saturable dans la cavité) et de quelques centaines de femtosecondes (laser à colorant utilisant un absorbant saturable). Les études effectuées seront présentées aux chapitres II et VI. Elles ont permis de mieux comprendre les principes électroniques mis en jeu dans le processus de transmission saturable et de déterminer plus précisemment la vitesse de réaction de ces phénomènes de saturation, que les molécules dopantes actives soient en solution ou incorporées dans une matrice sol-gel.

I.3.4 - Accordabilité:

Les premières études, qui seront présentées au chapitre II, ont été effectuées à la longueur d'onde fixe de 532 nm (faisceau issu d'un laser Nd:YAG doublé). Elles ont permis de mieux comprendre les processus électroniques mis en jeu lors de la saturation de la transmission avec des échantillons efficaces à cette longueur d'onde contenant des molécules de chloro-alumino-phtalocyanine. Toutefois, il est indispensable de disposer de matériaux capables de protéger sur tout le domaine visible. L'étude de "l'accordabilité" des matériaux étudiés, présentée au chapitre V, a nécessité l'utilisation de sources impulsionnelles nanosecondes elles-mêmes accordables en longueur d'onde. Nous avons développé différentes sources pour cela: oscillateur paramétrique optique et laser à colorant. Ces études ultérieures effectuées à d'autres longueurs d'onde ont permis de démontrer que des couples colorant / matrice différents sont efficaces dans d'autres domaines du spectre. Il est maintenant possible de couvrir la majeure partie du spectre visible.

I.3.5 - Synthèse de composés solides:

Les matériaux que nous étudions sont synthétisés au laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'Ecole Polytechnique en utilisant le procédé solgel. Ce procédé permet d'obtenir des composants solides (massifs ou couches minces), de très bonne qualité optique et donc facilement utilisables pour les applications visées. Le principe

consiste à mélanger des molécules organiques possédant la propriété de transmission saturable à une solution de précurseurs responsables de la gélification [59]. On obtient alors un matériau solide "transparent" dopé avec les colorants optiquement actifs. Toutefois, les dopants étudiés ne sont pas toujours très solubles dans les solutions de précurseurs, et des concentrations suffisantes pour observer un effet important ne peuvent parfois pas être obtenues. Pour résoudre ce problème, nous avons essayé de greffer directement les molécules dopantes sur les précurseurs. Quelques études menées pour l'obtention de composés suffisamment concentrés et plus efficaces seront présentées au chapitre IV.

I.4 - CONCLUSION

Il existe un très grand nombre de processus susceptibles d'être utilisés pour faire de la limitation. Certains n'apparaîssent pas appropriés dès le premier abord. Le temps de réponse des processus est en particulier très souvent un élément déterminant: les impulsions dangereuses ayant dans la majeure partie des cas des durées de quelques nanosecondes, les systèmes de protection doivent être capables de réagir à cette échelle de temps. Ainsi les systèmes photochromes semblent peu adaptés à la menace. Un second élément déterminant est la plage de limitation en longueur d'onde souhaitée. Nous nous sommes intéressés à la protection oculaire. Les systèmes utilisant les semi-conducteurs (à l'exception de ZnSe) et le dioxyde de vanadium ne permettent en général pas de couvrir ce domaine spectral. Toutefois notre groupe s'intéresse également aux transitions de phase dans le VO_2 en régime femtoseconde dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Becker de l'Université d'Austin au Texas.

Parmi les systèmes restant, il n'est pas évident de répondre d'emblée à la question principale: lequel de ces processus permettra de concevoir les systèmes de protection les plus efficaces? De notre côté, nous nous sommes intéressés aux processus d'absorption saturable inverse que nous avons observés à l'état solide avec des matrices sol-gel et qui semblent très prometteurs. Ce mémoire est une présentation des principaux résultats que nous avons pu obtenir depuis quelques années. Toutefois il faut garder à l'esprit que d'autres processus peuvent être mis à profit. Et il n'est pas impossible que les futurs systèmes limiteurs utiliseront un savant dosage de différents processus.

Chapitre II

Premiers résultats de transmission saturable.

Échantillons dopés avec des phtalocyanines d'aluminium.

II.1 - PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES CONDITIONS DE L'ÉTUDE D'ABSORBANTS SATURABLES INVERSES

II.1.1 - Absorption saturable inverse et modélisation classique des niveaux d'énergie des molécules organiques

II.1.1.1 - Modélisation classique des niveaux d'énergie des molécules organiques

On représente généralement la structure électronique des molécules organiques par le schéma de Jablonski reporté sur la figure 12 [60].

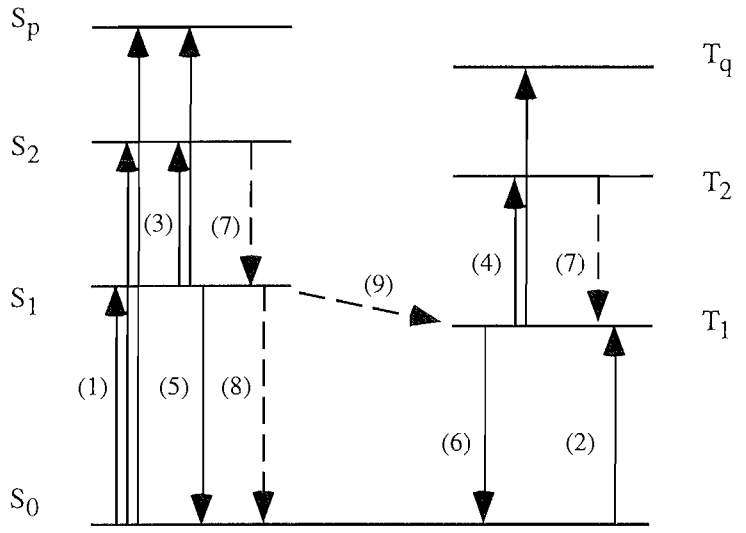


Figure 12. Schéma général de Jablonski représentant les différents niveaux d'énergie de molécules organiques

Nous ne tiendrons pas compte au début des différents niveaux vibrationnels et rotationnels d'un état électronique. On peut alors classer les différents processus photophysiques de transition d'une molécule d'un état électronique vers un autre dans les catégories suivantes:

- les transitions d'excitation radiative (absorption) par lesquelles une molécule est excitée d'un état vers un autre par absorption d'un photon (on ne tient pas compte ici des processus biphotoniques !),

- les désexcitations radiatives par lesquelles une molécule se désexcite d'un état excité vers un état inférieur par émission d'un photon: on parle de fluorescence pour une transition entre états de même multiplicité et de phosphorescence entre états de multiplicité différente,

- les transitions non radiatives qui s'accompagnent généralement de phénomènes thermiques: on parle de conversion interne ("internal conversion") pour une transition entre états de même multiplicité, et de passage intersystème ("intersystem crossing") pour une transition entre états de multiplicité différente.

En se reportant au schéma de la figure 12, on peut décrire les principaux processus de chacune de ces catégories:

Transitions d'absorption:

(1): absorptions S_0-S_1 et S_0-S_p. On les retrouve en mesurant le spectre d'absorption,

(2): absorptions S_0-T_q. Transition de spin interdite mais pourtant observable dans certains cas, par exemple avec des sources laser intenses,

(3): absorptions S_1-S_p,

(4): absorptions T_1-T_q.

Désexcitations radiatives:

(5): fluorescence S_1-S_0 (rapide),

(6): phosphorescence T_1-S_0 (lente: spins différents).

Désexcitations non radiatives:

(7): "internal conversion" S_p-S_{p-1}, T_p-T_{p-1}, en général très rapide,

(8): "internal conversion" S_1-S_0,

(9): "intersystem crossing" S_1-T_1 et S_1-T_q, en compétition plus ou moins grande avec la fluorescence (5) selon le type de molécule. Ces processus furent un obstacle pour faire des lasers à colorant continus, les molécules s'accumulant peu à peu dans l'état triplet.

Interviennent également les transitions entre niveaux vibrationnels d'un même état électronique, généralement très rapides.

II.1.1.2 - Transmission saturable et molécules organiques

À partir de cette description, nous pouvons revenir succintement sur le phénomène de transmission saturable à une longueur d'onde donnée. On observera le processus pour un matériau peu absorbant dans son état fondamental S_0 mais très absorbant dans son premier état excité S_1. Toutefois, au vu de la présentation faite précédemment, il apparaît que cette explication est très simplifiée:

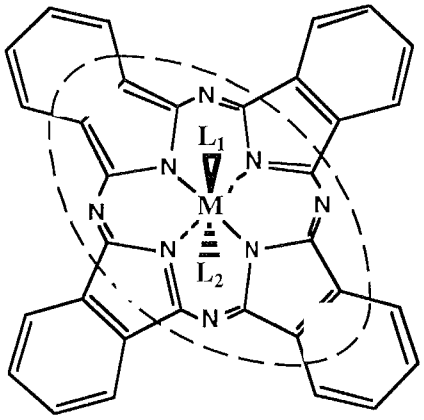
- l'excitation depuis S_0 peut se faire vers un niveau vibrationnel de S_1,
- les types de transitions envisageables à partir de S_1 sont très nombreux. En particulier, selon le matériau utilisé, il peut y avoir "intersystem crossing" de manière plus ou moins prononcée, entraînant l'éventuelle intervention des états triplets. Nous verrons au chapitre V comment il est possible de modifier ces voies de désexcitation en jouant sur la nature de la molécule dopante et sur son environnement,
- les durées de vie des différents états excités mis en jeu jouent également un rôle déterminant. Par exemple, si S_1 se désexcite très rapidement, ce niveau sera difficile à peupler, entraînant une faible efficacité de la saturation de la transmission. Je reviendrai sur ce point de manière plus quantitative au chapitre III.

Cette approche permet toutefois une bonne compréhension du phénomène.

II.1.2 - Molécules de la famille des phtalocyanines

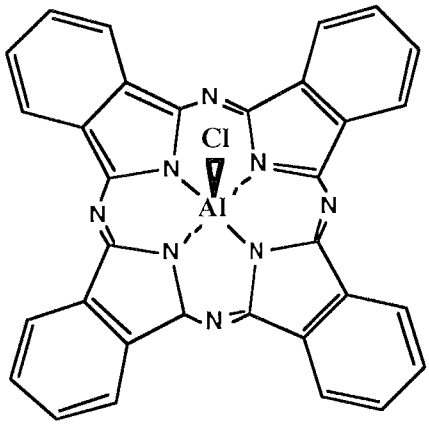
II.1.2.1 - Description de molécules de la famille des phtalocyanines

Certaines molécules de la famille des phtalocyanines ont été très étudiées en solution pour faire de la limitation optique. Elles présentent en effet un comportement de saturation de la transmission très intéressant. Le schéma général d'une phtalocyanine est représenté à la figure 13.a. Elle fait partie des molécules que nous avons le plus étudiées, aussi nous allons la décrire en détail en nous référant à la thèse de S. Gaspard [61].



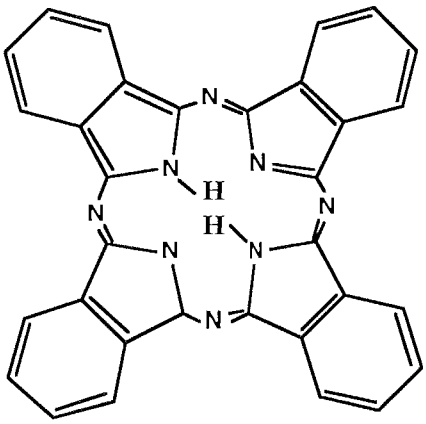
Phtalocyanine

(a)



Chloro-alumino-phtalocyanine

(b)



Phtalocyanine libre

(c)

Figure 13. Schéma de molécules de la famille des phtalocyanines:
(a): cas général avec un atome central M et des ligands axiaux L_1 et L_2,
(b): cas de la chloro-alumino-phtalocyanine,
(c): cas de la phtalocyanine libre.

Les phtalocyanines comportent un macrocycle à 18 électrons π délocalisés qui déterminent la plupart des propriétés chimiques et physico-chimiques de ces composés. Il est entouré en pointillés sur la figure 13.a. La diversité de cette famille de molécules est très importante: le choix de l'atome central (M) est très grand. Les ligands axiaux (L_1) et (L_2) peuvent être très variés. Leur nombre varie en fonction de l'atome central et de son niveau de valence: il vaut 0 dans le cas du zinc, 1 dans le cas de l'aluminium (figure 13.b), 2 dans le cas du silicium. Enfin on peut placer différents types de substituants à la périphérie de la molécule. Cette diversité rend ces molécules très

intéressantes puisqu'il devrait être possible d'adapter le comportement désiré en jouant sur ces différentes caractéristiques.

Le macrocycle de la molécule a une géométrie plane. Dans le cas des phtalocyanines sans ou avec deux ligands axiaux, l'atome central se trouve au centre de la molécule. Ce n'est toutefois pas vrai lorsque l'atome central est un atome encombrant comme le plomb. Il est alors légèrement au-dessus du plan de la molécule. Ceci explique en partie que le plomb puisse "s'échapper" très facilement et rende l'utilisation de cette molécule très délicate (hélas). Dans le cas de la chloro-alumino-phtalocyanine qui ne possède qu'un ligand axial, nous avons utilisé le programme de chimie quantique semi-empirique MOPAC pour comprendre la géométrie de la molécule. Il met en évidence un déplacement du groupement Cl-Al de telle sorte que l'atome d'aluminium soit hors du plan de la molécule (problèmes d'encombrement).

II.1.2.2 - Spectres d'absorption des phtalocyanines

D'un point de vue optique, nous avons représenté un spectre d'absorption typique d'une phtalocyanine sur la figure 14. On distingue deux zones d'absorption distinctes: la bande Q dans le visible autour de 670 nm et la bande B (bande de Soret) dans le proche ultra-violet. Plusieurs bandes satellites de la bande Q dans le visible sont interprétées comme des bandes de vibration de la molécule.

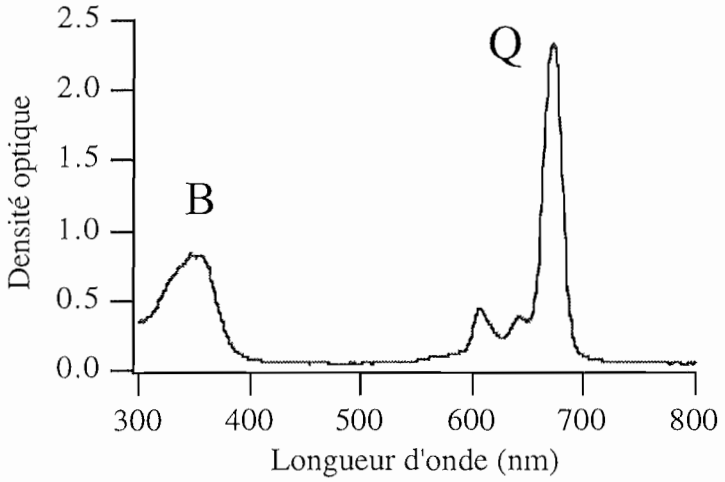


Figure 14. Spectre d'absorption typique d'une phtalocyanine

On interprète souvent ce spectre de manière simple par un modèle à 4 orbitales moléculaires (figure 15). Ce modèle ne permet cependant pas de rendre compte de la complexité du spectre dans l'ultra-violet où d'autres transitions interviennent.

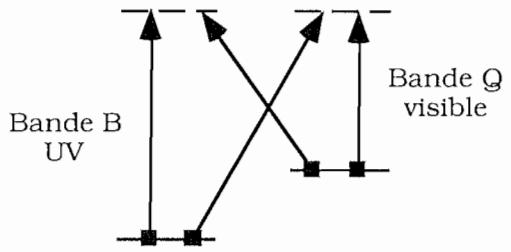


Figure 15. Modèle simplifié de la structure électronique des phtalocyanines à 4 orbitales moléculaires.

La zone d'absorption située dans le visible autour de 670 nm est due à l'excitation d'électrons situés sur la plus haute orbitale moléculaire occupée vers les deux orbitales non occupées les plus basses. Dans le cas d'une phtalocyanine métallique, la symétrie du macrocycle est d'ordre 4 (groupe de symétrie D_{4h}). Ces deux niveaux non occupés sont dégénérés comme cela est représenté sur la figure 15. Dans le cas d'une phtalocyanine libre où le métal central est remplacé par deux hydrogènes fixés à deux atomes d'azote opposés, la symétrie n'est plus que d'ordre 2 (groupe de symétrie D_{2h}), levant la dégénérescence des deux niveaux du haut. Pour cette molécule, on observe expérimentalement sur le spectre d'absorption que la bande Q se dédouble en 2 bandes distinctes Q_x et Q_y.

La zone d'absorption dans le proche ultra-violet (bande de Soret) est due à l'excitation d'électrons situés sur l'avant-dernière orbitale occupée vers ces deux premières orbitales non occupées dont nous venons de discuter la dégénérescence en fonction de la symétrie de la molécule.

II.1.2.3 - Phtalocyanines et limitation optique

Si l'on s'intéresse au comportement de transmission saturable, la transmission à 532 nm est indispensable pour observer l'effet recherché à cette longueur d'onde. Par contre on peut caractériser le spectre des états excités des phtalocyanines par une zone d'absorption autour de 500 nm. On comprend donc que lorsque l'énergie envoyée à 532 nm est suffisamment forte pour avoir excité un grand nombre de molécules malgré leur faible absorption, le milieu dopé devient absorbant.

Les problèmes sont toutefois plus complexes et les propriétés des phtalocyanines peuvent varier énormément en fonction de la nature de l'atome central.

II.1.2.4 - Propriétés chimiques des molécules de la famille des phtalocyanines

Ces composés présentent une stabilité thermique et chimique importante (avec des réserves dans le cas de la phtalocyanine de plomb). Ces propriétés les rendent très intéressants pour des applications en optique non-linéaire dans laquelle les fluences d'excitation sont très grandes.

Malheureusement, leur utilisation n'est pas sans difficulté comme nous allons le voir.

- En premier lieu les phtalocyanines utilisées sont commerciales. Leur taux d'impuretés peut être un inconvénient. On s'en rend peu compte à l'oeil étant donné que les phtalocyanines sont des molécules ayant une teinte bleue très prononcée. Mais ceci rend la détermination de la concentration en dopant moins précise. De plus les comportements observés peuvent parfois être dus aux impuretés. On mesure en particulier la transmission globale des molécules dopantes qui nous intéressent et celle des impuretés présentes. De plus les processus de diffusion induite semblent "profiter" très bien de la présence d'impuretés comme l'ont montré de premières études effectuées sur des molécules d'encre de chine à l'ETCA [62]. On peut donc supposer que la présence d'impuretés dans nos propres solutions peut favoriser les processus de diffusion et que l'on ne mesure plus seulement l'absorption non-linéaire mais également un peu de la diffusion induite par les impuretés.

- Ensuite, ces molécules ont une forte tendance à l'agrégation, d'autant plus importante que la concentration est forte. Une fois agrégées, leur comportement est modifié.

- Enfin, elles possèdent une très faible solubilité dans l'eau et les solvants organiques habituels (les milieux dans lesquels elles sont facilement solubles sont des solutions d'acide concentré). Ceci a constitué notre principale difficulté lors des synthèses entreprises pendant cette étude. Elles peuvent être solubilisées en milieu aqueux en fixant sur les molécules des groupements hydrophiles, et en milieu organique des groupements organiques volumineux. Toutefois de telles réactions sont difficiles à effectuer une fois la molécule synthétisée. Il faut en général intervenir lors de sa synthèse. Il est difficile d'obtenir dans le commerce les phtalocyanines possédant les caractéristiques que l'on

désire, et que l'on pourra solubiliser à volonté dans les solvants compatibles avec la synthèse des échantillons xérogels tels que l'acétone, le chloroforme, les alcools, l'eau, le THF ... Ainsi nous n'avons pas encore pu synthétiser d'échantillons dopés avec des phtalocyanines de plomb, réputées pour leur comportement en tant qu'ASI. Des travaux ont été effectués pour augmenter la solubilité des phtalocyanines. Nous avons développé des réactions de complexation et de greffage de molécules de cette famille sur des précurseurs alkoxydes pour la mise en solution de ces molécules. Nous présenterons au chapitre IV différents essais effectués.

II.1.3 - Méthode de synthèse des échantillons: procédé sol-gel

II.1.3.1 - Rappels sur le principe de la méthode sol-gel: le cas des alkoxydes de silicium

La méthode sol-gel est connue depuis plusieurs années comme un procédé d'élaboration de verres et céramiques à basse température [59]. Les matériaux vitreux traditionnels sont élaborés à haute température (typiquement 1300°C-1400°C) dans des bassins ou des creusets en matériaux réfractaires, par fusion d'un mélange d'oxydes. L'oxyde formateur par excellence dans l'industrie verrière est l'oxyde de silicium SiO_2. Les oxydes de sodium Na_2O et de potassium K_2O sont des oxydes modificateurs, ils abaissent de plusieurs centaines de degrés la température d'élaboration et de vitrification de la silice. L'idée de base du procédé sol-gel est simple: elle consiste à partir d'un mélange de précurseurs liquides, donc homogène à l'échelle moléculaire, puis à transformer le liquide en un solide par une réaction chimique de polymérisation inorganique. Le solide homogène obtenu est poreux, amorphe et se densifie à basse température (600-900 °C) permettant l'élaboration de verres sans passage par la fusion.

Il est même possible dans certains cas favorables d'élaborer des verres denses au voisinage de la température ambiante (20-150 °C). Le procédé d'élaboration est alors compatible avec le domaine de stabilité des espèces moléculaires, en particulier avec celui des composés organiques. La richesse de la chimie moléculaire permet alors de préparer une multitude de matériaux nouveaux par simple insertion de molécules ou d'agrégats dans des matrices vitreuses. La diversité des propriétés physiques du système moléculaire et la possibilité de contrôle des interactions avec la matrice hôte ouvrent largement le domaine d'applications, en particulier dans le domaine de l'optique. La mise en forme (monolithe, film mince, fibre) de ces produits est en outre énormément facilitée par l'utilisation de matières premières liquides.

La synthèse par voie sol-gel s'effectue à partir d'alkoxydes de formule $M(OR)_m$ où M est un atome, le plus souvent métallique, et R un groupement organique alkyl C_nH_{2n+1}. La structure des alkoxydes dépend de l'élément M et de la longueur de la chaîne organique. Il existe également des alkoxydes mixtes ($(RO)_2$-Al-O-Si-$(OR')_3$ ou Al-O-Si)). Ces composés présentent un intérêt capital pour plusieurs raisons: ils ont été synthétisés pour beaucoup d'éléments de la classification périodique des éléments et la plupart sont disponibles commercialement ; ils existent le plus souvent sous forme liquide à l'état pur (possibilité de distillation), les autres sont solides et généralement solubles dans un grand nombre de solvants organiques. Enfin, ils se transforment aisément en oxyde hydraté permettant le plus souvent la synthèse de gels d'oxydes.

En solution alcoolique et en présence d'eau, ces précurseurs alkoxydes subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la gélification. Nous allons décrire ces réactions dans le cas précis du tétraéthoxysilane, $Si(OC_2H_5)_4$, que nous noterons également $Si(OEt)_4$ ou TEOS, qui constitue un système modèle pour la polymérisation inorganique.

L'*hydrolyse* est la réaction chimique entre l'alkoxyde et l'eau :

$$\equiv Si\text{-}OR + H_2O \;\text{--->}\; \equiv Si\text{-}OH + ROH \quad .$$

Cette réaction, qui peut se répéter sur chacun des groupements OR de la molécule, conduit à la formation de groupes *silanols* (Si - OH) et au relâchement de molécules d'alcool. Son mécanisme est activé par catalyse acide ou basique, elle présente une vitesse minimale à pH égal à 7.

La *condensation* est soit une expulsion d'eau par réaction entre deux groupes silanols, soit le départ d'alcool par réaction entre un groupe silanol et un groupe alkoxy :

$$\equiv Si\text{-}OR + HO\text{-}Si\equiv \;\text{--->}\; \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + ROH \quad .$$

Les réactions de condensation présentent une vitesse minimale vers pH 2-3. À des valeurs de pH élevées, la réversibilité de ces réactions devient importante. Cette étape de condensation a pour conséquence la formation de ponts *siloxanes* qui constituent l'unité de base du polymère inorganique. Le principe du procédé sol-gel est représenté sur la figure 16.

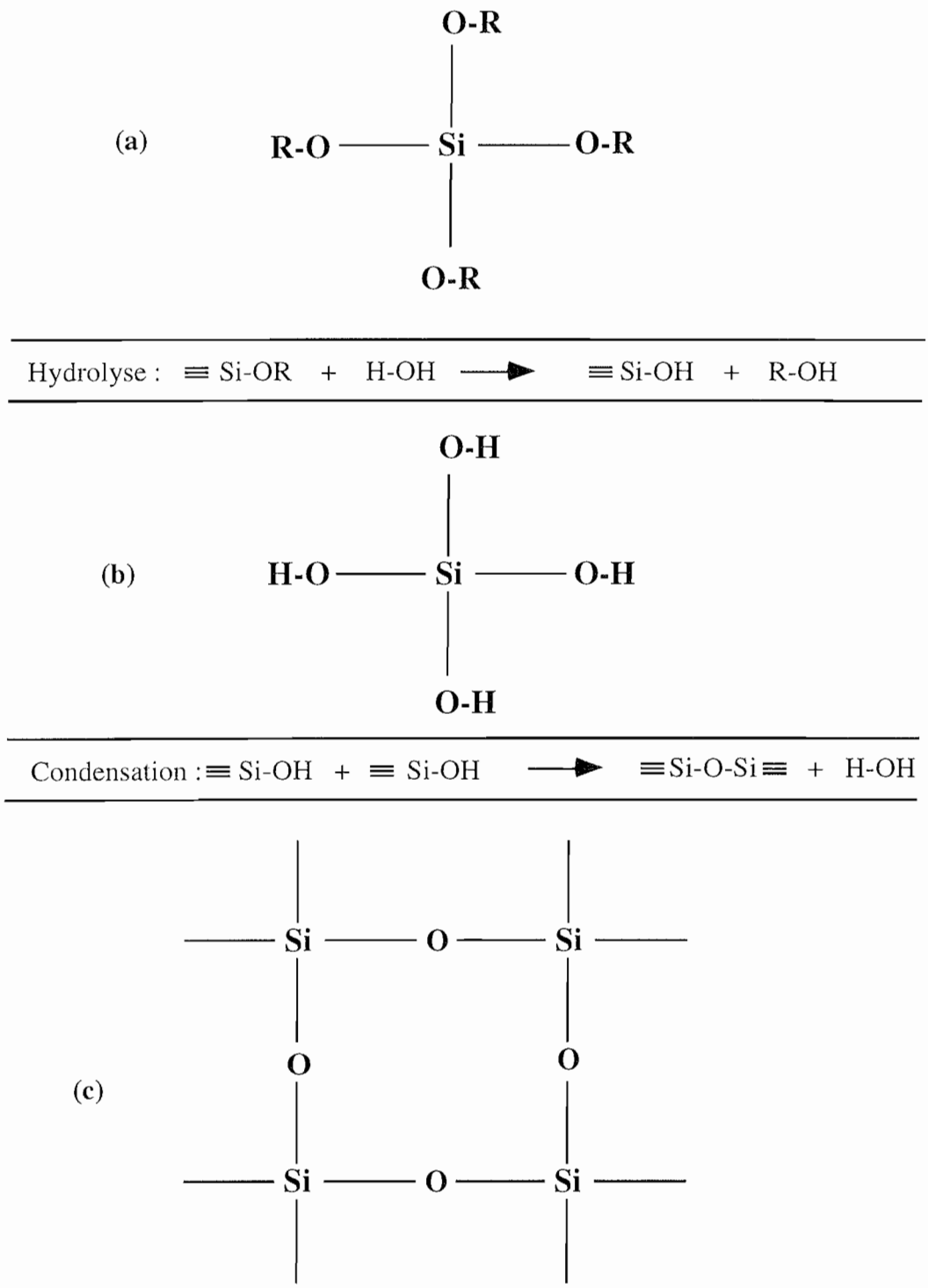


Figure 16. Réactions de base du procédé sol-gel représentées pour un précurseur du silicium. Les alkoxydes (a) sont hydrolysés; les hydroxydes (b) condensent pour former un réseau tridimensionnel de silice (c).

Intéressons nous à l'évolution du système en milieu acide, c'est-à-dire dans le cas où l'hydrolyse est rapide devant la condensation, ce qui libère l'ensemble des monomères silanols pour la formation du polymère tridimensionnel. Dans ce cas, on observe tout d'abord la formation de petites particules dont la taille ne dépasse guère 1 nanomètre, puis un processus d'agrégation spontanée entre ces petites unités formant des amas de faible densité qui s'agrègent à leur tour entre eux. Les amas occupent progressivement une fraction volumique de plus en plus importante jusqu'à une valeur proche de l'unité. La viscosité du milieu devient alors importante et le liquide finit par se figer : c'est la gélification. Macroscopiquement, cet assemblage s'achève par l'apparition d'une rigidité et d'une élasticité de type solide, provenant du gel. Solide, transparent, le gel obtenu est donc constitué d'un réseau polymérique tridimensionnel de silice emprisonnant le solvant et éventuellement des amas encore en solution.

En milieu neutre ou basique, la condensation des espèces siliciées est plus rapide que l'hydrolyse, le polymère est alors progressivement alimenté en monomères. Ceci conduit à la formation de particules denses de silice pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres et chargées négativement. Les répulsions électrostatiques qui en résultent empêchent une nouvelle agrégation entre particules qui restent en suspension dans le solvant. L'ensemble particules-solvant constitue un sol. Par addition de sels ioniques ou par basculement du pH (vers un pH acide), il est possible d'écranter ces interactions coulombiennes et de permettre la déstabilisation du sol. L'agrégation entre particules conduit alors à la gélification comme pour le système acide.

L'élaboration du gel à partir d'alkoxydes s'effectue en présence d'un solvant. Ce solvant, après la gélification se trouve piégé dans la porosité du polymère inorganique résultant de l'hydrolyse-condensation des alkoxydes. L'obtention d'un matériau solide passe donc par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique et s'effectue généralement à basse température. Elle conduit à un gel sec (ou xérogel) transparent. En fait, cette méthode **classique** d'obtention des gels avec l'utilisation d'un excès d'eau et d'une catalyse acide ou basique conduit à des matériaux poreux relativement fragiles et chimiquement peu stables.

II.1.3.2 - La préparation des matrices sol-gel par hydrolyse lente

Dans la méthode "hydrolyse lente" (figure 17), l'élaboration du gel s'effectue à partir d'un mélange de précurseurs de type alkoxyde dilués dans un solvant. Ce mélange qui ne contient ni catalyseur (acide ou base) ni additif (eau) est placé dans une enceinte à

humidité contrôlée. Dans cette technique, la nature des alkoxydes est très importante, en effet l'un d'eux doit présenter une grande réactivité vis-à-vis de l'eau (un alkoxyde de zirconium ou d'aluminium par exemple), l'autre doit être capable de former un gel (un alkoxyde de silicium). La vitesse d'hydrolyse des alkoxydes de silicium est beaucoup plus faible que celle des alkoxydes de zirconium. Ces derniers sont donc rapidement hydrolysés et des espèces très actives du type $Zr(OH)_x(OR)_{4-x}$ sont formées. Ces espèces polymérisent entre elles pour construire des particules riches en zirconium en libérant progressivement des molécules d'eau et initient la polymérisation du réseau de silice. La concentration progressive de la solution, par évaporation du solvant, défavorise la formation d'amas lacunaires au profit d'amas denses pendant toute la période de croissance. Les amas riches en atomes métalliques contribuent en outre à l'amélioration des propriétés mécaniques des gels finaux. Dans cette technique, la seule restriction concernant les solvants est leur miscibilité avec les alkoxydes utilisés. Les solides obtenus par cette méthode se présentent sous forme de plaquettes de quelques millimètres d'épaisseur et de quelques cm^2 de surface. Ils contiennent 20 à 30 % de résidus organiques car l'hydrolyse des alkoxydes est incomplète. Cependant, leur porosité fermée permet d'éviter le relâchement des molécules organiques après dopage du sol.

II.1.3.3 - La préparation des matrices sol-gel par hydrolyse contrôlée

Dans cette technique, le mélange de départ est constitué d'un alkoxyde de silicium, de moins d'eau que dans la méthode classique mais plus que dans le cas de l'hydrolyse lente et d'un solvant compatible avec le système moléculaire à introduire, dans le rapport molaire 1/3/3. L'alkoxyde de silicium est hydrolysé complètement en mileu acide. La condensation peut être accélérée en neutralisant l'acide par une base organique (la pyridine par exemple). Après gélification et séchage, les solides obtenus (cylindres monolithiques de 7 à 8 mm d'épaisseur et de diamètre 30 mm) sont alors de véritables matériaux dont la densité correspond à 80-90% de la densité théorique. Ils se présentent comme du verre à vitre coloré dans la masse. Leur porosité fermée permet d'éviter le relâchement des molécules organiques. Ces matériaux présentent une très bonne transparence et leur état de surface peut être amélioré par polissage pour atteindre une faible rugosité.

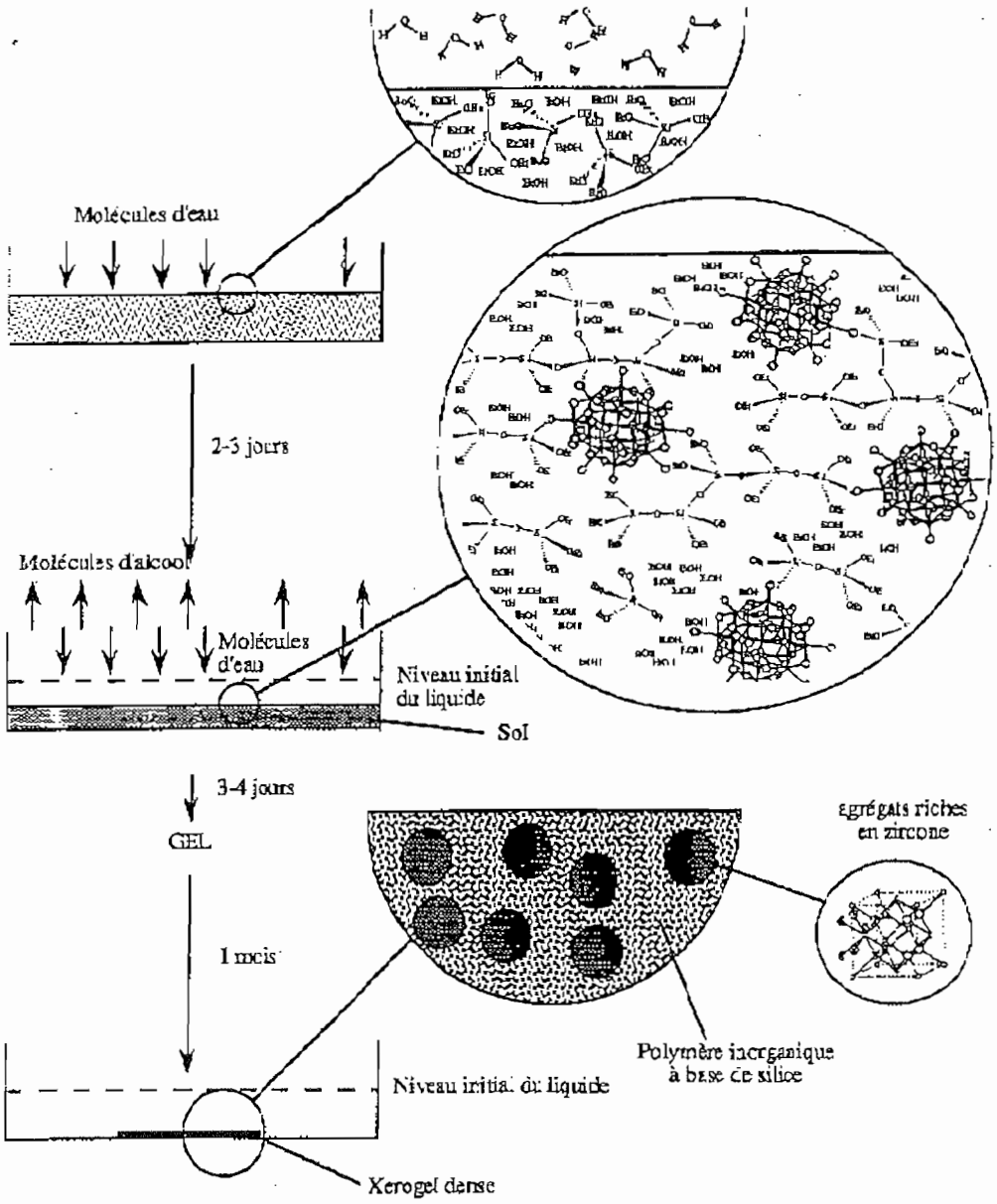


Figure 17. Principe de l'hydrolyse lente.

II.1.3.4 - Les matrices hybrides organique-inorganique

Dans les deux dernières techniques d'élaboration des matrices sol-gel, l'amélioration du séchage et de la qualité mécanique des gels peut être obtenue en réalisant des matrices mixtes organiques-inorganiques. On utilise alors des précurseurs du type VTEOS: vinyltriéthoxysilane CH_2=CH-Si-$(OC_2H_5)_3$, ou MTEOS: méthyltriethoxysilane (CH_3-Si-$(OEt)_3$). La stabilité de la liaison silicium carbone (Si-C) permet de conserver

intacts les groupes vinyl ou méthyl pendant la polymérisation inorganique. Le groupe organique hydrophobe favorise le séchage et améliore les propriétés mécaniques. Dans certains cas, la réticulation peut aussi être améliorée par polymérisation organique. La variété des précurseurs de type alkoxyde conduit donc à toute une gamme de matériaux hybrides organiques-inorganiques dans lesquels peuvent être dispersées des espèces moléculaires.

II.1.3.5 - Modes opératoires

II.1.3.5.1 - hydrolyse lente

- On réalise un mélange d'un ou plusieurs alkoxydes de silicium (TEOS, VTEOS, MTEOS) et d'un alkoxyde métallique (alkoxyde de zirconium, aluminium) dans le rapport molaire R=4 (4 moles d'alkoxyde de silicium pour 1 mole d'alkoxyde de zirconium par exemple). La solution de départ peut être également constituée de l'alkoxyde double Al-O-Si pur,

- le ou les alkoxydes sont mélangés à un solvant (alcool ou chloroforme ou benzène) (rapport volumique 1/1),

- la solution est dopée avec une molécule organique (phtalocyanine, porphyrine) ou avec des agrégats (C_{60}) à une concentration variable entre 10^{-6} et 10^{-3} mol/l dans le même solvant et l'hydrolyse est réalisée à l'air dans une boîte de Petri.

Le mélange gélifie après une semaine. Le séchage est effectué à l'air pendant un mois. La polycondensation et la vaporisation du solvant provoquent une contraction du gel de 90% en volume. Les xérogels transparents sont directement utilisables pour les mesures optiques.

II.1.3.5.2 - hydrolyse contrôlée

- La solution de départ contient un ou plusieurs alkoxydes de silicium (TEOS, VTEOS, MTEOS) mélangés à un solvant (alcool ou acétone). L'hydrolyse est réalisée par addition d'eau pH 2,5 (rapport molaire alkoxyde/eau/ solvant = 1/3/3),

- on contrôle l'état d'avancement de l'hydrolyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Lorsqu'elle est totale, la solution est dopée avec des

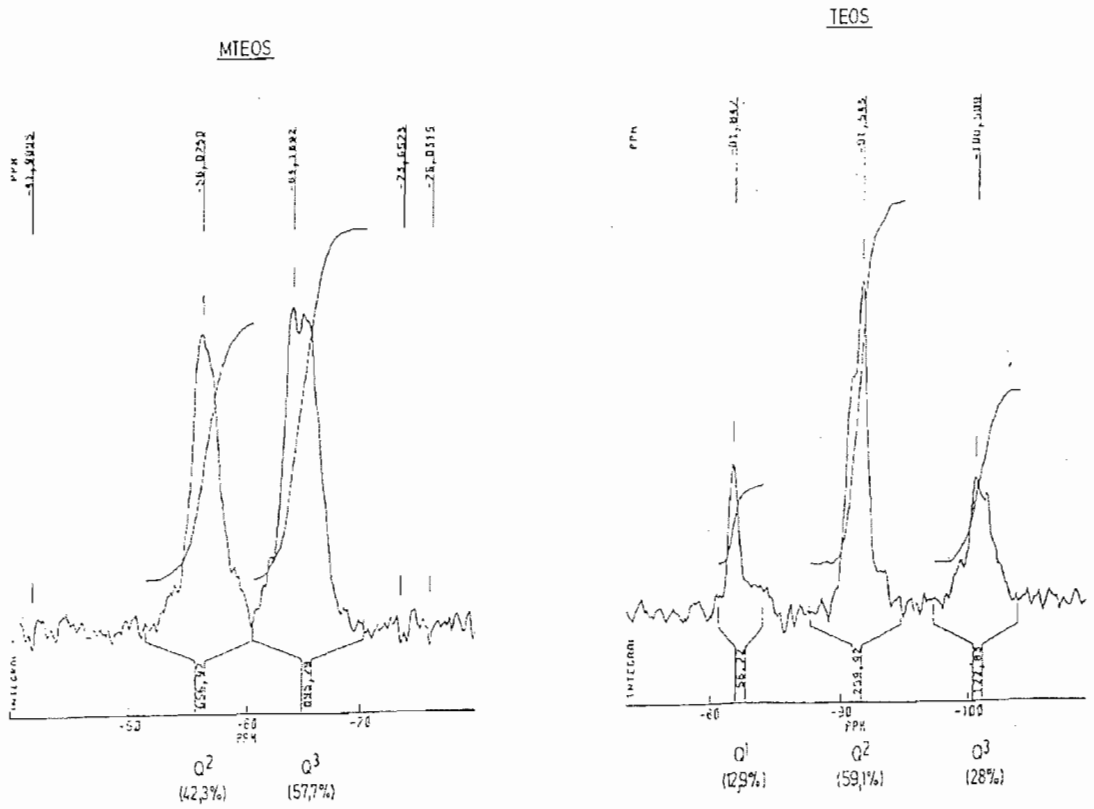
molécules organiques (phtalocyanines, porphyrines) en solution dans la pyridine (concentration variable entre 10^{-6} et 10^{-3} mole/l).

La RMN du silicium 29 est une technique adaptée à l'étude des espèces chimiques contenant du silicium. On classe les espèces chimiques suivant le nombre d'atomes d'oxygène en premier voisin. Par exemple, les tétraèdres SiO_4 sont représentés par la lettre Q avec, en exposant, le nombre i d'oxygènes pontants (liaison Si-O-Si). Le spectre RMN du TEOS ne présente qu'un pic de résonance à -82 ppm caractéristique du monomère Q^0. la substitution OR par OH au cours de l'hydrolyse provoque un petit déplacement vers les champs faibles (+2 ppm) et la substitution de OH par un pont siloxane dans la condensation provoque un déplacement vers les champs forts de -9 ppm quelque soit le précurseur.

Dans le cas de la matrice TEOS, les spectres montrent que l'hydrolyse du TEOS est complète après 2 heures d'hydrolyse acide. Le spectre RMN (figure 18.a) indique la présence d'un mélange Q^1/ Q^2 / Q^3 avec les proportions respectives de 12,9%, 59,1% et 28%. Le pourcentage d'oxygène pontant ou degré de condensation des atomes de silicium est de 0,54.

Dans le cas de la matrice MTEOS, les spectres montrent que l'hydrolyse du MTEOS est également complète après 2 heures d'hydrolyse acide. Le spectre RMN (figure 18.b) indique la présence d'un mélange Q^2 / Q^3 avec les proportions respectives de 42,3% et 57,7%. Le pourcentage d'oxygène pontant ou degré de condensation des atomes de silicium est de 0,86,

- la solution est ensuite coulée dans un moule en polypropylène. Le mélange gélifie après une semaine. Le séchage est effectué à l'air pendant un mois à 40°C. La contraction du gel est de 50% en épaisseur. Ces matériaux présentent une très bonne transparence et leur état de surface peut être amélioré par polissage pour atteindre une faible rugosité.



(a) (b)

Figure 18. Spectres de résonance magnétique nucléaire après deux heures d'hydrolyse acide dans le cas du TEOS (a) et du MTEOS (b).

II.2 - PREMIERS RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS À 532 NM AVEC DES ÉCHANTILLONS XÉROGELS DE TRANSMISSION LINÉAIRE 70 % ENVIRON, DOPÉS AVEC DES CHLORO-ALUMINO-PHTALOCYANINES

II.2.1 - Influence du mode de préparation de la matrice

II.2.1.1 - Principe de l'étude

Afin de déterminer si nos échantillons présentent un comportement de transmission saturable, nous mesurons leur transmission pour différentes impulsions d'énergie de plus en plus élevée [63].

Des impulsions de durée 8 nanosecondes issues d'un laser impulsionnel Nd:YAG doublé en fréquence à 532 nm sont focalisées par une lentille (L_1) sur les échantillons à étudier. Une lentille (L_2) renvoie le faisceau transmis vers une photodiode qui mesure l'énergie de l'impulsion. Le dispositif expérimental est représenté à la figure 19. La surface de la tache de focalisation a un diamètre de 200 µm mesuré à l'aide d'une caméra CCD. Pour chaque échantillon, en utilisant un jeu de densités de valeurs différentes, la courbe représentant la transmission en fonction de l'énergie incidente est tracée pour des énergies incidentes allant de 1 nJ à 10 mJ environ, soient des fluences de 3.10^{-6} J/cm^2 à 30 J/cm^2.

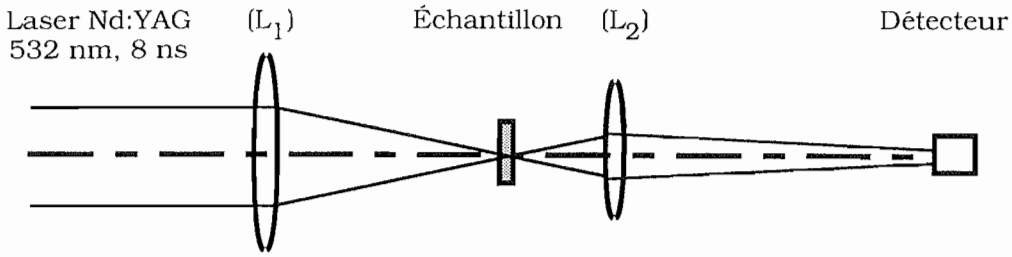


Figure 19. Schéma expérimental d'étude des échantillons xérogels.

II.2.1.2 - Échantillons testés

Les différents échantillons dont les résultats sont présentés dans ce paragraphe sont dopés avec des molécules de chloro-alumino-phtalocyanine. Nous reportons sur la figure 20.a les résultats obtenus avec les trois types matrices (TEOS, MTEOS, VTEOS

notées avec une étoile *) préparées par un procédé d'hydrolyse contrôlée. À la figure 20.b, il s'agit de ces mêmes matrices préparées par hydrolyse lente. Dans ces différents cas, la concentration en phtalocyanine dans la solution initiale était égale à 4.10^{-4} mol/l.

II.2.1.3 - Résultats expérimentaux

Pour les différents échantillons préparés selon les procédés d'hydrolyse lente et contrôlée, le seuil d'apparition du comportement non-linéaire se situe autour de 10 mJ/cm^2, en tenant compte du bruit introduit par des imprécisions sur la valeur exacte des densités optiques utilisées (il peut arriver que l'on éclaire une partie d'une densité où les molécules absorbantes ont été légèrement endommagées sans que ce soit visible à l'oeil), et sur la qualité optique de l'échantillon entre deux points voisins (diffusion plus ou moins importante)... Ces résultats semblent indiquer que le mode de préparation et le type de matrice utilisée pour un mode de préparation donné n'ont pas d'effet sur le comportement. Le phénomène de transmission saturable est dû à la molécule dopante. Les interactions avec la matrice ne sont pas déterminantes pour cette molécule. Nous pouvons noter un début d'endommagement des matrices pour des fluences de l'ordre de 16 J/cm^2 soit 2.10^9 W/cm^2.

Les échantillons dont les résultats semblent néanmoins les plus satisfaisants sont ceux qui ont été préparés par hydrolyse contrôlée. Dans le cas de la matrice TEOS*, d'une transmission initiale de 70 % (densité optique équivalente : D = 0,15) on arrive à passer à une valeur de 7 % (D = 1,15). On a donc induit une densité optique D = 1. Pour une matrice identique préparée par hydrolyse lente, d'une transmission initiale de 70 % (densité optique équivalente : D = 0,15) on arrive à passer à une valeur de 20 % (D = 0,70). On a donc induit une densité optique D = 0,55. Par contre, on n'observe pas une telle différence dans le cas des matrices MTEOS et MTEOS*, et dans celui des matrices VTEOS et VTEOS*: dans les deux cas, la densité induite reste la même selon le type de préparation de la matrice ($D \approx 1$).

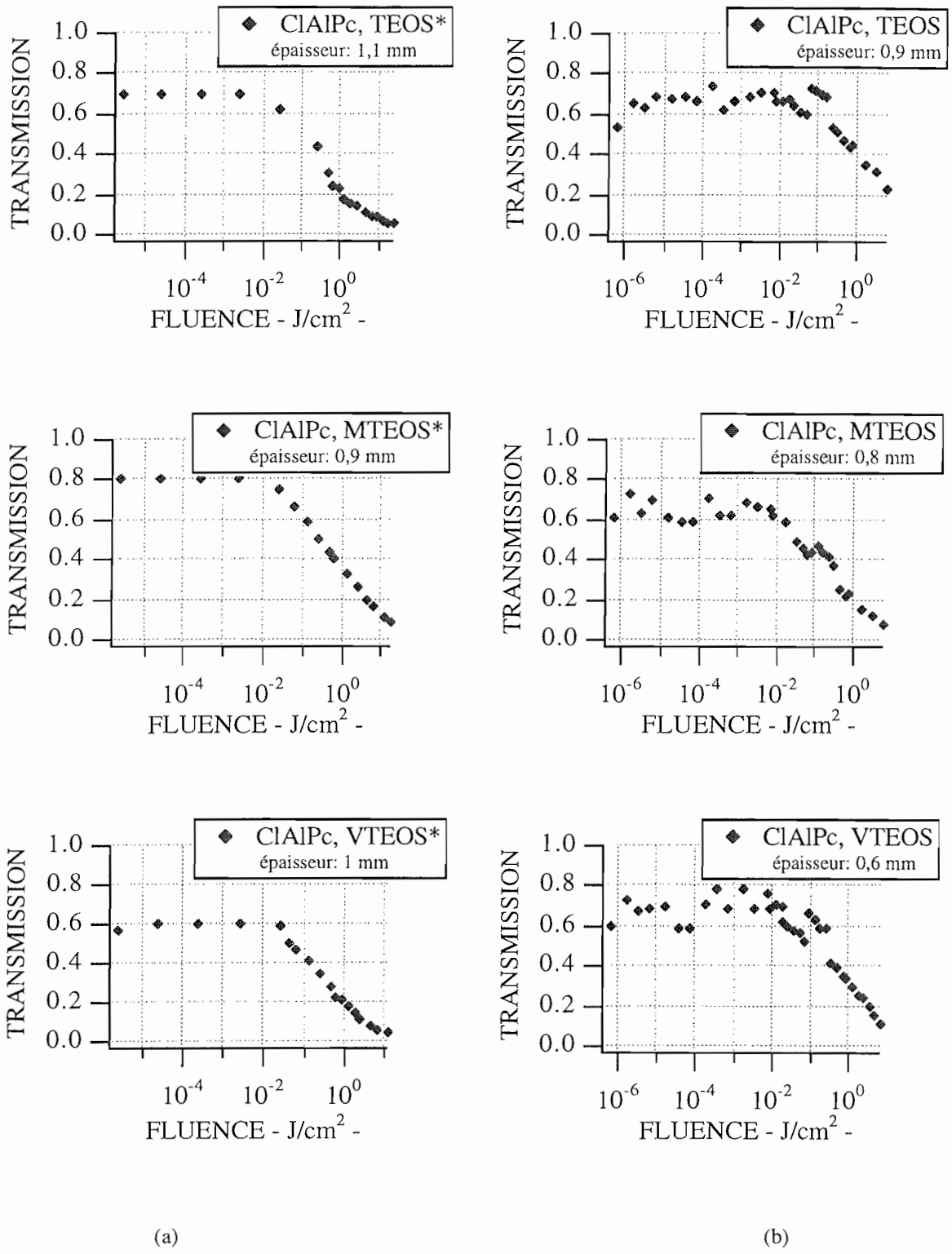


Figure 20. Mesures de la transmission de différentes matrices préparées par hydrolyse contrôlée (notées avec *) et lente (notées sans *) et dopées avec des chloro-alumino-phtalocyanines en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de durée 8 ns environ à 532 nm issues d'un laser Nd:YAG doublé.

II.2.2 - Détermination du seuil de "saturation de la transmission"

II.2.2.1 - Introduction

L'un des paramètres clefs du processus de transmission saturable, qui permet de le comparer à d'autres processus, est le seuil de non-linéarité à partir duquel la transmission diminue. Dans le cas d'un système à deux niveaux (comme des vapeurs atomiques), dont l'absorption se sature pour de fortes intensités incidentes I, on peut écrire l'absorption sous la forme:

$$A = K.\frac{\frac{\Gamma}{2}}{(\omega-\omega_0)^2+\frac{\Gamma^2}{4}.(1+\frac{I}{I_{sat}})}$$

où Γ est la largeur de la transition à mi-hauteur, et ω_0 sa pulsation.

Cette expression analytique fait apparaître un terme I_{sat}, caractéristique du seuil de saturation de l'absorption. Dans notre cas de "saturation de la transmission", nous verrons au chapitre III que l'absorption ne s'exprime pas de manière analytique simple à moins de faire de fortes approximations. Aussi il n'est pas évident de définir une fluence seuil de saturation.

II.2.2.2 - Définition choisie

Nous pouvons imaginer différentes définitions du "seuil de saturation de la transmission" que nous nommerons également "seuil d'activation" du matériau.

- Nous pouvons le définir comme la fluence incidente à partir de laquelle la transmission est égale à $0,7.T_{initiale}$. Supposons alors que l'on dispose d'un matériau dont la transmission initiale est 70 %, qu'elle commence visiblement à diminuer à partir de 100 $\mu J/cm^2$ pour atteindre la valeur finale de 50 % vers 5 mJ/cm^2. Ce serait un processus tout particulièrement intéressant au vu de son seuil très bas. Toutefois, en prenant cette définition, on obtiendrait: 0,7.0,7 = 0,49. Nous n'avons jamais atteint la valeur seuil. Le phénomène n'existe pas! Cette définition ne paraît donc pas optimale. La définition du seuil doit être indépendante de l'efficacité du phénomène, qui est mesurée de son côté par la densité optique induite.

- Il semble donc nécessaire de définir le seuil en tenant compte des niveaux de transmission maximal et minimal. En se basant sur la même idée que précédemment, on peut alors définir le seuil par la fluence incidente pour laquelle la transmission est égale à $0,7.T_{initiale} + 0,3.T_{finale}$ (plus généralement $x.T_{initiale} + (1-x).T_{finale}$ avec x compris entre 0 et 1). $T_{initiale}$ serait la valeur à une fluence incidente F_{min} très faible fixée, et T_{finale} sa valeur à une fluence incidente F_{max} très forte fixée pour laquelle la transmission s'est stabilisée à sa valeur minimale. Hélas, cette stabilisation ne se fait en général qu'après le seuil de dommage du matériau. Il n'est donc pas possible d'avoir accès à T_{finale}. Pour obtenir quand même une valeur caractéristique, nous avons choisi une valeur de F_{max} très élevée, arbitraire, en étant conscient que ce n'est cependant pas entièrement satisfaisant.

En prenant cette définition avec les valeurs $x = 0,7$, $F_{min} = 10^{-5}$ J/cm^2, $F_{max} = 10$ J/cm^2, nous obtenons pour les différents échantillons dopés avec des chloro-aluimino-phtalocyanines, dont les résultats viennent d'être présentés, les seuils reportés dans le tableau 1.

Matrice	$T_{initiale}$	T_{finale}	T_{seuil}	F_{seuil} (J/cm^2)
MTEOS	0,7	0,07	0,51	0,12
VTEOS	0,7	0,07	0,51	0,12
MTEOS*	0,8	0,08	0,58	0,15
VTEOS*	0,6	0,06	0,44	0,10

Tableau 1. Seuil d'activation.

Il faut noter que la détermination du seuil reste appoximative à cause du bruit des mesures (laser instable, photodiode, inhomogénéités du matériau étudié et des densités optiques, lecture des mesures). On peut cependant retenir une valeur de **120 mJ/cm^2**. Il est également intéressant de souligner la baisse du seuil lorsque la transmission linéaire diminue (effets de concentrations que nous verrons au chapitre VII).

II.2.3 - Détermination des processus électroniques mis en jeu

II.2.3.1 - Introduction

Nos différents échantillons présentent donc un comportement de saturation de la transmission par absorption des états excités. Pour déterminer les états excités mis en jeu

et mieux comprendre leur comportement (temps de vie, ...), nous avons effectué quelques expériences complémentaires [63].

II.2.3.2 - Comportement observé en régime picoseconde

II.2.3.2.1 - Introduction

Nous avons vu au paragraphe II.1.1.1 que le schéma d'énergie des molécules organiques peut se représenter simplement par un modèle à cinq niveaux faisant intervenir les états singulets S_0, S_1, S_2 et les états triplets T_1 et T_2 ainsi que les niveaux vibrationnels et rotationnels de ces différents états électroniques (figure 12). Lorsque les molécules ont été excitées dans l'état S_1 par une impulsion optique, elles ne se désexcitent pas nécessairement directement vers l'état fondamental S_0 [60]. Selon le type de molécules, on peut avoir passage vers l'état triplet T_1 ("intersystem crossing"). Ce phénomène a dejà été observé pour des phtalocyanines en solution [64-66]. Le temps de relaxation de S_1 vers T_1 est de l'ordre de quelques nanosecondes [65,66] et il est possible que cela ait été le cas dans nos expériences. Nous avons donc testé nos échantillons avec des impulsions de durée 30 ps environ à la même longueur d'onde de 532 nm, afin de les comparer avec nos résultats obtenus en régime nanoseconde. On comprend que les processus électroniques mis en jeu avec une impulsion de pompe de quelques picosecondes de durée (donc trop courte pour permettre une désexcitation de S_1 vers T_1) et ceux mis en jeu avec une impulsion de pompe de quelques nanosecondes de durée devraient et/ou pourraient être différents.

D'un point de vue plus pratique, l'intérêt de telles expériences est également d'étudier à quelle échelle de temps nos échantillons sont susceptibles de réagir.

II.2.3.2.2 - Étude expérimentale

Des impulsions de durée 30 ps environ issues d'un laser Nd:YAG doublé en fréquence à 532 nm sont focalisées sur les différents échantillons utilisés. La surface éclairée a un diamètre de 66 ou 110 µm environ selon l'objectif de focalisation utilisé. Pour différentes énergies incidentes nous mesurons la transmission des échantillons. Ils sont éclairés avec des impulsions d'énergies variant entre 1 nJ et 200 mJ environ, c'est-à-dire des fluences comprises entre 2.10^{-5} J/cm² et 4 J/cm².

Les échantillons dont nous présentons les résultats sont les trois matrices TEOS* MTEOS* et VTEOS* préparées par hydrolyse contrôlée, dopées avec des phtalocyanines d'aluminium.

II.2.3.2.3 - Résultats

Les mesures de transmission obtenues dans ces conditions sont reportées sur la figure 21.

L'effet non-linéaire apparait visuellement pour des impulsions d'énergie 1 mJ environ soient, étant donnée la surface éclairée, des fluences de l'ordre de 10 mJ/cm^2. Avec la définition du paragraphe II.2.2.2, on obtient des valeurs du seuil de saturation de la transmission identiques en régimes nanoseconde et picoseconde. Si l'on reprend l'exemple de la matrice MTEOS* dopée avec des phtalocyanines d'aluminium, on note que la transmission, de valeur initiale 80 % a pu être abaissée 20 %. Ceci correspond donc à une densité optique induite égale à 0,6. Nous pouvons noter un début d'endommagement de la matrice pour des fluences de l'ordre de 0,8 J/cm^2 par impulsion, soit 2,6 10^{10} W/cm^2.

Si l'on compare avec les résultats obtenus en régime nanoseconde, il apparaît que le paramètre essentiel est la fluence incidente reçue par l'échantillon, la durée des impulsions semblant secondaire entre les deux régimes picoseconde et nanoseconde.

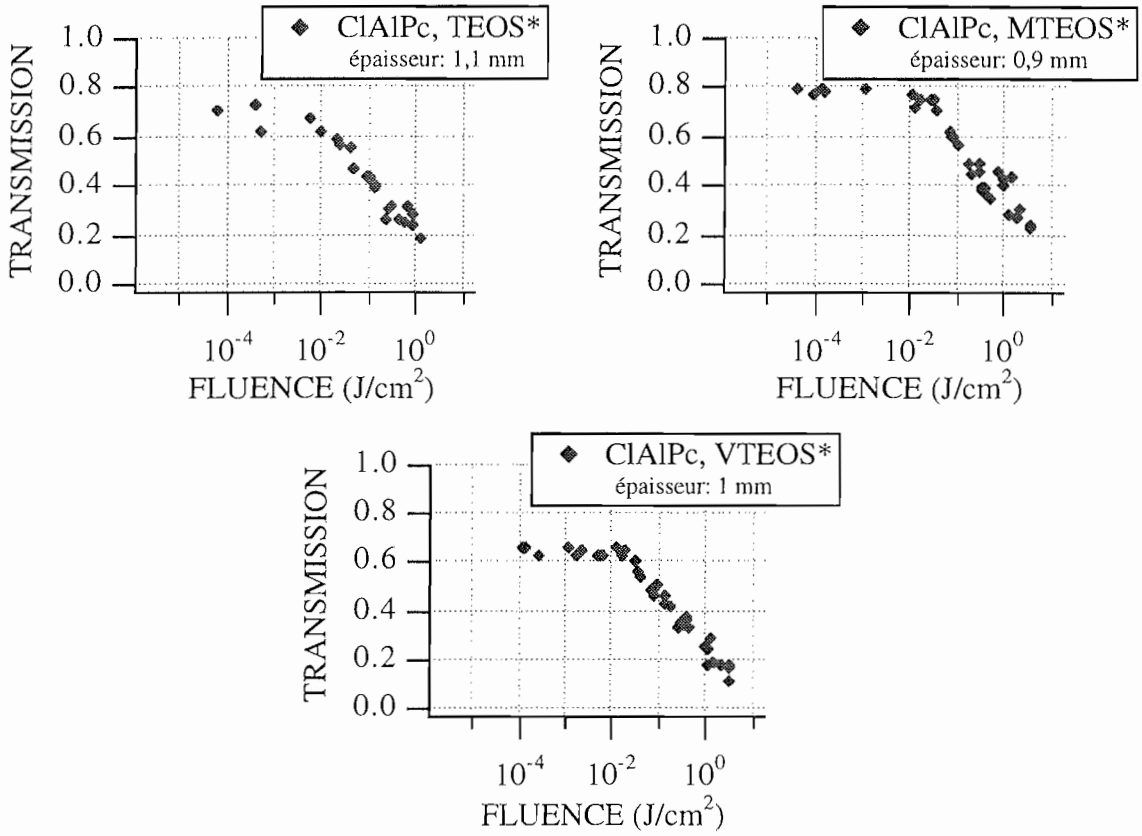


Figure 21. Mesures de la transmission de différentes matrices préparées par hydrolyse contrôlée dopées avec des phtalocyanines d'aluminium (ClAlPc) en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de durée 30 ps environ à 532 nm issues d'un laser Nd:YAG doublé (il s'agit des échantillons dont les résultats en régime nanoseconde ont été présentés à la figure 20 antérieure).

II.2.3.2.4 - Comparaison entre les régimes d'excitation nanoseconde et picoseconde

Pour pouvoir mieux comparer les résultats obtenus en régimes d'excitation nanoseconde et picoseconde, les résultats obtenus avec la matrice MTEOS* ont été reportés sur le même graphe (figure 22). La similitude des comportements y est flagrante.

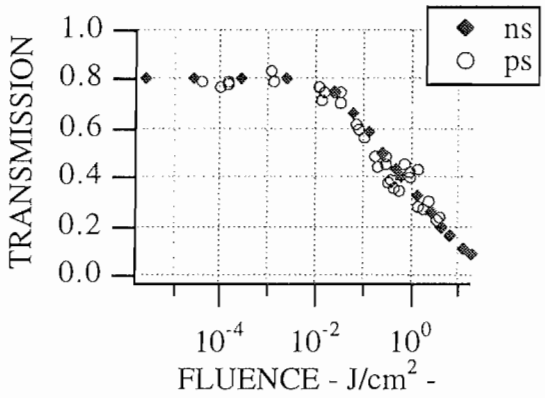


Figure 22. Comparaison des comportements de transmission saturable de la matrice MTEOS* dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines, enregistrés avec des impulsions de durée 8 nanosecondes (points notés ns) et de durée 30 picosecondes (points notés ps).

II.2.3.2.5 - Conclusion

En régime picoseconde, les molécules excitées vers S_1 ne disposent pas d'un temps suffisant pour se désexciter vers T_1 et influencer alors la propagation de la suite de l'impulsion [65,66]. Or nous venons de voir que les résultats obtenus en régime nanoseconde sont identiques. On peut donc penser que lors du passage d'une impulsion de durée de quelques nanosecondes les molécules excitées vers S_1 ne disposent pas non plus d'un temps suffisant pour se désexciter vers T_1. Toutefois ce n'est pas la seule hypothèse possible. On peut également imaginer que l'absorption est identique en T_1 et en S_1. se traduisant par un comportement semblable. Pour pouvoir conclure, nous avons mesuré le temps de fluorescence, et ainsi la durée de vie de l'état S_1, dans nos échantillons après une impulsion de pompe de trente picosecondes de durée.

II.2.3.3 - Temps de vie de la fluorescence des échantillons après une excitation par une impulsion de pompe picoseconde

II.2.3.3.1 - Introduction

Nous ne cherchons évidemment pas à concevoir les échantillons présentant le plus de fluorescence possible. Il ne serait d'aucune utilité d'avoir un système qui absorbe les fortes énergies à 532 nm pour les convertir en énergie lumineuse à une longueur d'onde plus élevée. Un tel système n'aurait rien de limiteur. Ce que l'on peut espérer de mieux à des fins de limitation optique est donc de n'observer aucun signal de fluorescence après une impulsion de pompe. Toutefois si nous en détectons une faible partie, cela nous fournira un renseignement intéressant concernant les voies de désexcitation de nos molécules lorsqu'elles ont été excitées vers l'état S_1.

II.2.3.3.2 - Expérience

Le laser Nd:YAG illumine les échantillons en régime picoseconde (durée des impulsions de 30 ps environ, suffisamment courte devant le signal à mesurer pour pouvoir être assimilées à des pics de Dirac). Certaines des molécules excitées se désexcitent par émission d'un photon à une longueur d'onde voisine de 700 nm. Une photodiode rapide détecte le signal de fluorescence émis par ces molécules. En fait, le signal est très faible (heureusement!). Pour pouvoir le détecter, une lentille d'ouverture numérique assez grande effectue la conjugaison échantillon-photodiode permettant de collecter suffisamment du signal de fluorescence. Des filtres interférométriques permettent d'éliminer le signal vert diffusé par l'échantillon à la longueur d'onde 532 nm. Le signal observé à l'oscilloscope est un signal exponentiel décroissant. La mesure de la constante de temps de ce signal fournit le temps de vie de la fluorescence observée.

Pour vérifier que nous ne mesurons pas la fluorescence de la matrice, la même expérience a été effectuée avec une matrice non dopée.

II.2.3.3.3 - Résultats

Un exemple de signal obtenu est présenté à la figure 23. Si l'on analyse ce signal avec un spectroscope, sa longueur d'onde est étalée autour de 700 nm.

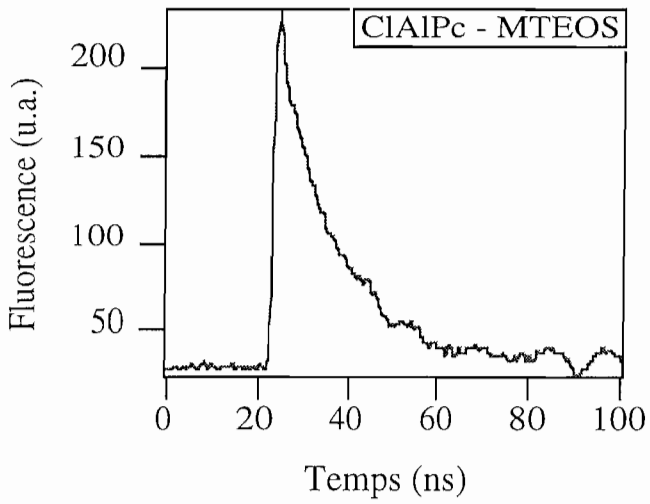


Figure 23. Signal de fluorescence enregistré après l'excitation de molécules de chloro-alumino-phtalocyanines encagées dans une matrice MTEOS par une impulsion de pompe de durée 30 ps environ issue d'un laser Nd:YAG doublé à 532 nm.

Les résultats obtenus avec nos trois matrices TEOS*, MTEOS* et VTEOS* du paragraphe préparées par hydrolyse contrôlée, dopées avec des phtalocyanines d'aluminium, sont présentés dans le tableau 2.

Colorant	Matrice	Temps de fluorescence
ClAlPc	TEOS*	9,5±1 ns
ClAlPc	MTEOS*	13±1 ns
ClAlPc	VTEOS*	13±1 ns

Tableau 2: Temps de vie de la fluorescence de différents colorants dans différentes matrices

II.2.3.3.4 - Conclusion

Cette expérience nous montre que dans le cas de ces échantillons, l'état S_1 est peuplé pendant une durée supérieure à celle des impulsions nanosecondes que nous avons utilisées dans les expériences présentées au paragraphe II.2.1.3. Dans la suite, nous pourrons donc supposer que seuls les états singulets interviennent dans le cas de nos impulsions de 8 ns de durée. Il faut cependant insister sur le fait que l'expérience précédente ne signifie pas que les molécules, une fois excitées dans l'état S_1, se désexcitent toutes par fluorescence. Le résultat suivant n'apparaît pas sur la figure 23, mais il faut savoir que le signal de fluorescence mesuré est faible. Ceci nous intéresse tout particulièrement pour faire de la limitation optique.

Il serait maintenant intéressant de connaître plus précisemment, ne serait-ce que de façon très qualitative, les voies de désexcitation des molécules excitées puisque la fluorescence, bien que présente n'est qu'une voie très secondaire (signal faible). S'agit-il d'une désexcitation non radiative entre états singulets, ou d'une désexcitation via les états triplets?

II.2.3.4 - Durée de l'absorption induite par un signal de pompe nanoseconde

II.2.3.4.1 - Expérience

L'état triplet T_1 a un temps de vie généralement beaucoup plus long que l'état singulet S_1 [64,65]. Supposons que l'on excite les molécules par une impulsion de pompe (intense), et que l'on mesure la transmission de notre échantillon juste après l'impulsion de pompe en utilisant un faisceau sonde continu à une longueur d'onde voisine. La pompe va induire une saturation de la transmission et donc une absorption qui sera visible sur le faisceau sonde (la longueur d'onde de la sonde est voisine de 532 nm). La durée de l'absorption induite par la pompe nous donnera peut-être des renseignements sur les processus de désexcitation des molécules excitées.

D'un point de vue plus pratique, il s'agit également de mesurer le temps de récupération du matériau après avoir saturé sa transmission par une impulsion de pompe.

L'expérience est représentée sur la figure 24. Les impulsions de pompe, de 8 ns de durée, sont issues d'un laser Nd:YAG doublé en fréquence à la longueur d'onde 532 nm. Le faisceau de sonde est issu d'un laser HeNe continu émettant à la longueur d'onde 543,5 nm.

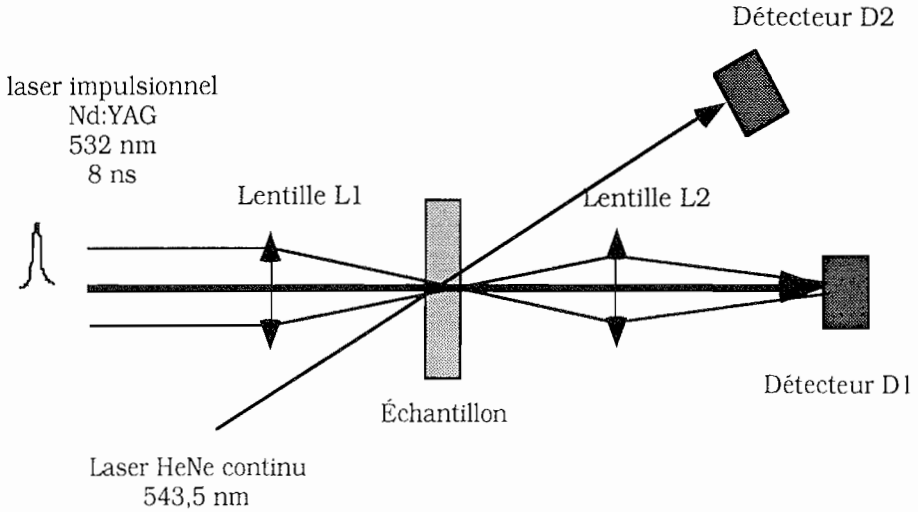


Figure 24. Montage expérimental utilisé pour la mesure de la durée de l'absorption induite par une impulsion de pompe (laser Nd:YAG).

Avant d'être excité par l'impulsion de pompe, l'échantillon est transparent pour le faisceau HeNe (transmission = 0,8). La sonde passe. La pompe induit alors une absorption. La sonde va être sensible à cette absorption aussi longtemps qu'il restera des molécules dans un état excité susceptible d'absorber le "vert".

II.2.3.4.2- Résultats

L'expérience a été effectuée avec les différents échantillons dopés avec des phtalocyanines d'aluminium. Un exemple de signal reçu par la photodiode D_2 est présenté sur la figure 25.

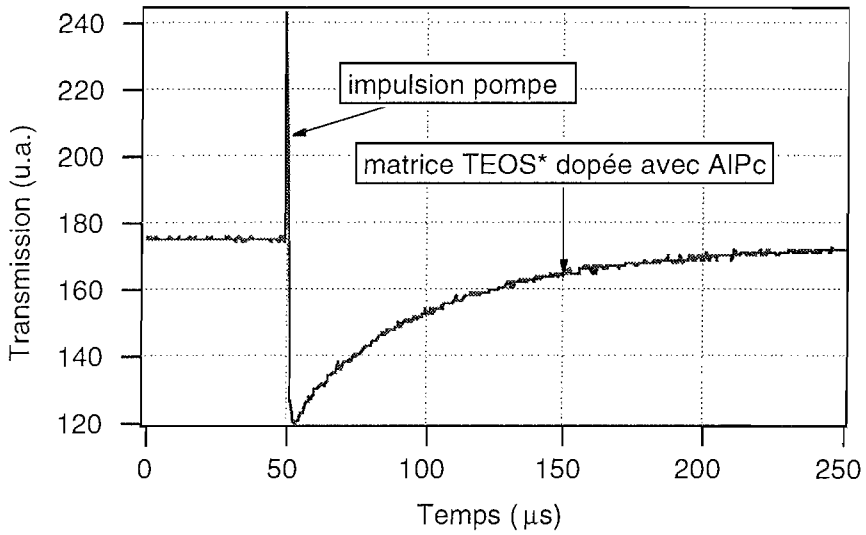


Figure 25. Variation de la transmission d'un laser continu HeNe à 543,5 nm après excitation par une impulsion de pompe (Nd:YAG à 532 nm, 8 ns) à travers une matrice TEOS* dopée avec des phtalocyanines d'aluminium.

Les différents temps mesurés pour nos trois échantillons sont reportés au tableau 3.

Colorant	Matrice	Durée de l'absorption
ClAlPc	TEOS*	60±10 µs
ClAlPc	MTEOS*	35±5 µs
ClAlPc	VTEOS*	16±3 µs

Tableau 3. Durée de l'absorption induite par une impulsion de pompe (Nd:YAG à 532 nm, 8 ns) dans les différents échantillons étudiés.

II.2.3.4.3 - Commentaires

Les différentes constantes de temps mesurées pour les échantillons sont très grandes (quelques dizaines de microsecondes). Ceci signifie donc que des molécules se trouvent dans un état plus absorbant que S_0 pendant au moins quelques dizaines de microsecondes. Or une telle durée de vie ne peut être que celle d'un état triplet. Ces mesures indiquent donc que d'une part des molécules se désexcitent de S_1 vers T_1 dont la durée de vie est importante et que d'autre part l'absorption de T_1 est encore importante dans le vert (à 543,5 nm). Ce résultat confirme que les états triplets interviennent dans le phénomène de transmission saturable pour un régime de temps compris entre 10 ns et quelques dizaines de microsecondes, dans le cas de nos échantillons dopés avec des phtalocyanines d'aluminium.

Il faut toutefois noter que ces résultats ne nous indiquent pas le taux de passage vers l'état triplet. Ils peuvent en effet s'expliquer de deux manières différentes: beaucoup de molécules se désexcitent via l'état T_1 qui est légèrement absorbant à la longueur d'onde de la sonde; ou bien peu de molécules se désexcitent vers l'état T_1 mais il est très absorbant à la longueur d'onde de la sonde.

II.2.4 - Influence de la polarisation incidente de la lumière excitatrice sur le comportement de transmission saturable

II.2.4.1 - Introduction

En spectroscopie atomique, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, il est connu que les ondes de polarisation linéaire, parallèle à l'axe de quantification noté (Oz) (π), sont responsables des transitions $\Delta m_J=0$ alors que celles de polarisation orthogonale à (Oz) ($\sigma+$ et $\sigma-$) sont responsables des transitions $\Delta m_J=\pm 1$ [67]. On comprend l'intérêt de faire des expériences de transmission saturable avec une onde lumineuse polarisée circulairement qui ne mettrait pas nécessairement en jeu les mêmes transitions que celles qui interviennent avec une onde polarisée rectilignement et dont les résultats ont été présentés dans le paragraphe II.2.1.3.

II.2.4.2 - Montage expérimental

La mesure de la transmission des échantillons étudiés en fonction de la fluence incidente a été effectuée avec des ondes lumineuses incidentes de polarisation rectiligne

puis de polarisation circulaire. La polarisation rectiligne a été obtenue en plaçant un polariseur à l'entrée du système déjà représenté à la figure antérieure (en fait, le laser a un mode quasi TEM_{00} polarisé de manière rectiligne; il a suffi d'éliminer les parasites sur l'autre direction de polarisation). La polarisation circulaire a été obtenue en plaçant à la suite de ce polariseur une lame quart d'onde traîtée anti-reflet à la longueur d'onde de 532 nm et orientée convenablement. Il s'agit ici d'expériences réalisées en régime d'excitation nanoseconde.

II.2.4.3 - Résultats

Nous présentons sur la figure 26 les résultats obtenus avec les trois échantillons dopés avec des chloro-alumino-phtalocyanines dont les matrices hôtes ont été notées TEOS*, MTEOS* et VTEOS*, et dont l'étude a fait l'objet des précédents paragraphes. D'autres échantillons ont été étudiés dont nous ne présentons pas les courbes expérimentales mais simplement les résultats en bref.

Pour les différents échantillons étudiés, nous ne notons pas de différence entre leur comportement vis à vis d'une onde polarisée rectilignement et vis à vis d'une onde polarisée circulairement, qu'il s'agisse des échantillons présentés à la figure 26 ou des échantillons suivants:

- matrice MTEOS* dopée avec des phtalocyanines de silicium,
- matrice VTEOS* dopée avec des phtalocyanines de silicium,
- matrice MTEOS* dopée avec des phtalocyanines de fer,
- matrice VTEOS* dopée avec des phtalocyanines de zinc.

Si, à la place d'une polarisation circulaire, on envoie une polarisation elliptique quelconque en tournant la lame quart d'onde, on n'observe pas de différence non plus. Modifier la polarisation de l'onde à l'entrée du matériau ASI ne modifie donc pas ses performances. Un tel limiteur serait tout aussi efficace quelle que soit la polarisation de l'onde incidente.

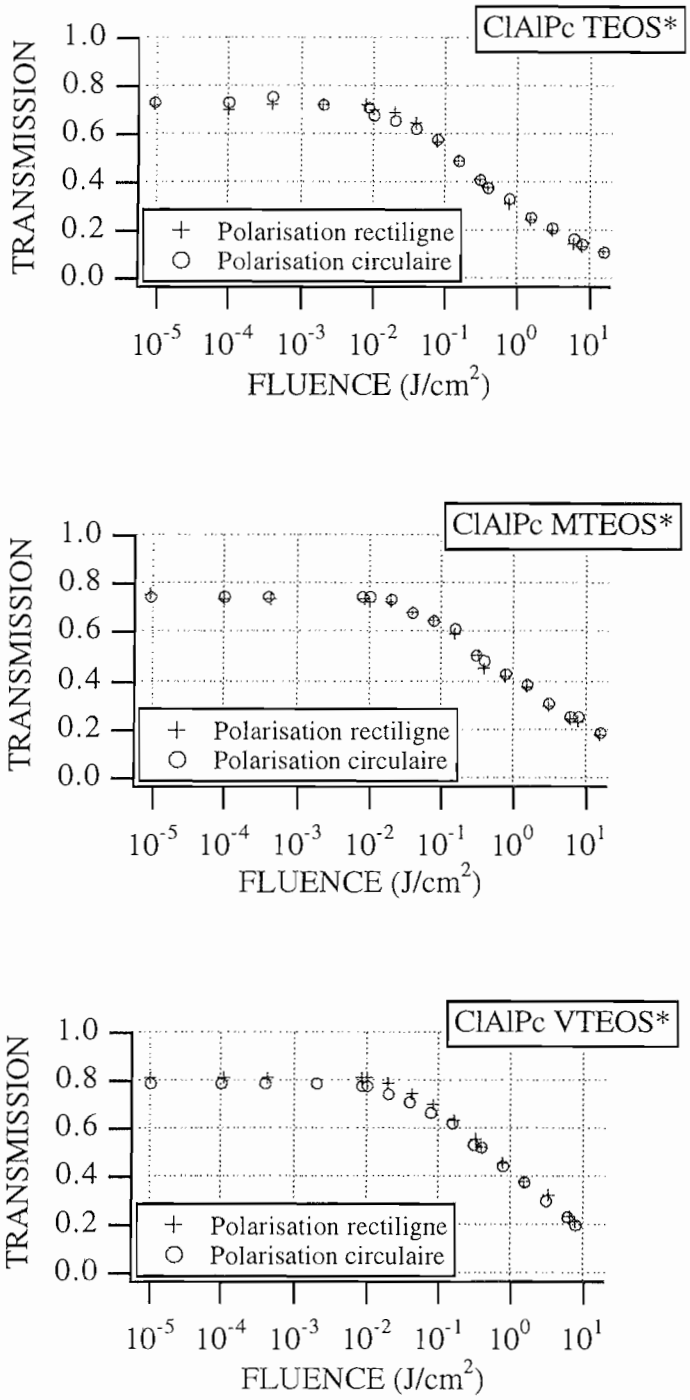


Figure 26. Mesures de la transmission de différentes matrices préparées par hydrolyse contrôlée dopées avec des chloro-alumino-phtalocyanines (ClAlPc) en fonction de la fluence incidente pour des impulsions polarisées circulairement ou rectilignement de durée 8 ns environ à 532 nm issues d'un laser Nd:YAG doublé.

II.3 - CONCLUSION

En conclusion, nous avons pu synthétiser des échantillons xérogels dopés avec des chloro-alumino-phtalocyanines présentant un comportement de transmission saturable.

Pour des impulsions incidentes de durée 8 ns à la longueur d'onde 532 nm, il est possible d'induire des densités optiques de l'ordre de 1 avec des échantillons solides dont la transmission linéaire est voisine de 70 %. La nature de la matrice hôte et son mode de préparation ne semblent pas déterminants sur le comportement observé dans le cas de ces molécules dopantes. De même, le mode de polarisation du faisceau incident est sans conséquence sur le comportement observé.

Des expériences effectuées avec des impulsions de durée 30 ps environ à la même longueur d'onde ont mis à jour un comportement similaire, mettant en évidence la rapidité du processus. Des mesures complémentaires du temps de fluorescence après une impulsion de pompe picoseconde, ont indiqué que le premier état excité avait une durée de vie voisine de 10 ns et donc légèrement supérieure à la durée de nos impulsions nanosecondes. Cette valeur permet de comprendre la similitude entre les résultats enregistrés en régimes nanoseconde et picoseconde: dans les deux cas, les molécules excitées n'ont pas le temps de se désexciter vers un état triplet dont l'absorption probablement différente pourrait se traduire par une modification de la valeur de l'énergie transmise. Toutefois la faible fluorescence enregistrée indique que la désexcitation n'est radiative qu'en faible partie. Une mesure avec un faisceau de sonde du temps de retour à la transmission initiale après une impulsion de pompe de durée quelques nanosecondes, a confirmé cette remarque en montrant que la désexcitation depuis S_1 se fait en partie vers les états triplets dont la durée de vie est longue (quelques dizaines de microsecondes dans le cas de nos échantillons). De plus elle a indiqué que l'état triplé est absorbant à une longueur d'onde voisine de celle du faisceau de pompe.

Ces expériences ont donc permis une meilleure appréciation des processus électroniques mis en jeu dans le cas de nos échantillons, en particulier la durée de vie de l'état singulet S_1. Il devient ainsi possible de songer à modéliser le phénomène de façon plus quantitative. C'est l'objet du chapitre III suivant.

Chapitre III

Modélisation de la transmission saturable

III.1 - INTRODUCTION

Afin de mieux comprendre le comportement observé avec nos différents échantillons, il devient nécessaire de modéliser le processus de transmission saturable. En effet, à l'aide d'un tel modèle il deviendrait possible de prévoir l'influence des différents paramètres régissant la transmission saturable: paramètres intrinsèques aux molécules (sections efficaces d'absorption, temps de vie), et également paramètres extérieurs tels que l'épaisseur des échantillons, leur concentration etc... Par exemple est-il préférable d'utiliser des échantillons très minces fortement concentrés ou des échantillons épais mais peu concentrés pour optimiser le comportement de transmission saturable ?

Or, le nombre de modèles qu'il est possible d'utiliser pour simuler le comportement de transmission saturable est particulièrement important. Avant d'écrire un programme de modélisation, il a donc été nécessaire de comprendre lequel était le plus adapté à notre cas. Les expériences effectuées avec nos échantillons pour comprendre les voies de désexcitation de nos molécules, et qui viennent d'être présentées au chapitre précédent, nous y ont aidé.

Dans ce chapitre seront d'abord présentées les considérations concernant le choix du modèle. Nous reviendrons ensuite sur le principe des simulations qui ont été écrites, ainsi que sur les méthodes d'analyse numérique que nous avons été amenés à utiliser pour résoudre les problèmes de temps de calculs longs. Avec ce programme il a alors été possible d'étudier l'influence de paramètres tels que les différentes sections efficaces d'absorption, et les différents temps de vie des niveaux excités sur le comportement de transmission saturable. Il nous a également permis de mieux comprendre l'évolution des populations des différents niveaux mis en jeu lors de la propagation d'une impulsion et ainsi la réponse de nos matériaux.

En utilisant ce modèle, nous avons alors pu interpréter un grand nombre de résultats expérimentaux. La plupart de ces simulations feront l'objet du chapitre V.

À la fin de ce mémoire (au chapitre VII), nous verrons enfin que l'intérêt de ces programmes de simulation ne s'arrête pas là. Ils constituent un excellent outil pour la prévision du comportement de systèmes utilisant des échantillons ASI de caractéristiques variables (épaisseur des échantillons, concentration en molécules dopantes ...).

III.2 - CHOIX D'UN MODÈLE

III.2.1 - Introduction

On peut rappeler brièvement le principe de transmission saturable: pour de faibles fluences incidentes, les molécules mises en jeu sont dans un état fondamental peu absorbant pour la longueur d'onde d'étude: le matériau est donc "transparent". Pour des fluences incidentes plus fortes, le niveau fondamental se dépeuple au profit d'un (ou plusieurs) état(s) excité(s) beaucoup plus absorbant(s) à cette même longueur d'onde: le matériau devient "absorbant". On comprend donc qu'une modélisation de ce phénomène doit au moins prendre en compte 3 niveaux: un état fondamental, un premier état excité (celui qui est très absorbant), et un deuxième état excité correspondant à l'état vers lequel se fait la deuxième excitation.

Toutefois, si l'on veut décrire quantitativement le phénomène, il se pose le problème du choix du modèle précis à utiliser: en effet, on trouve dans la littérature un grand nombre de descriptions différentes, celles-ci se compliquant de plus en plus au fil des ans.

De premiers modèles prenaient en compte 3 niveaux singulets S_0, S_1 et S_2, ce dernier ayant un temps de vie supposé nul (figure 27.a) [2]. On en trouve ensuite pour lesquels ce temps de vie n'est plus approximé [1]. S_1 peut ne pas être décomposé en deux bandes vibrationnelles S_{1h} et S_{1b} (figure 27.b), ou bien l'être (la désexcitation de S_{1h} vers S_{1b} se faisant de façon extrêmement rapide, voir le schéma de la figure 27.c). On trouve également des modèles prenant en compte un niveau électronique singulet supplémentaire S_3 [10]. Viennent ensuite les modèles où l'on tient compte des états triplets T_1 et T_2. Dans cette nouvelle série, on peut noter des variantes: S_1 n'est pas décomposé en deux bandes vibrationnelles S_{1h} et S_{1b} (figure 27.d) [28], ou bien il l'est (c'est alors le schéma le plus général de la figure 27.e) [7].

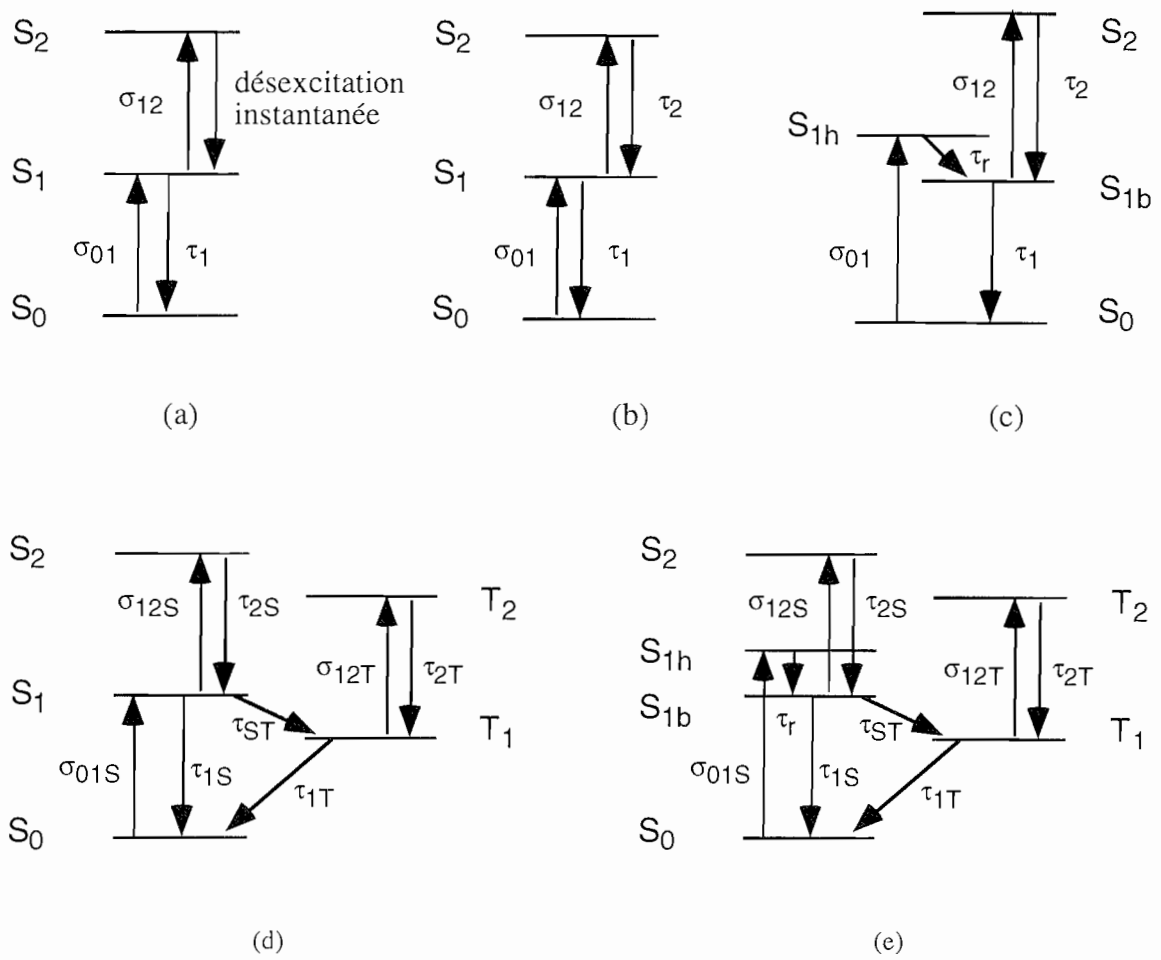


Figure 27. Différentes modélisations susceptibles d'expliquer le phénomène de transmission saturable rencontrées dans la littérature.

Les notations utilisées sont les suivantes:

modèles ne prenant pas en compte les états triplets:

σ_{ij} : section efficace d'absorption entre les niveaux S_i et S_j,

τ_i : durée de vie de l'état S_i,

modèles prenant en compte les états triplets:

σ_{ijS} : section efficace d'absorption entre les niveaux S_i et S_j,

σ_{ijT} : section efficace d'absorption entre les niveaux T_i et T_j,

τ_{iS} : durée de vie de l'état S_i,

τ_{iT} : durée de vie de l'état T_i,

La discussion concernant le choix du modèle peut en fait être séparée en deux parties distinctes: la première concerne le nombre d'états singulets à prendre en compte, la

deuxième le besoin de considérer les états triplets et des hypothèses possibles sur les différentes durées de vie des états excités.

III.2.2 - Nombre de niveaux singulets considérés

Cette première discussion concerne la décompositon du niveau électronique S_1 en deux bandes vibrationnelles ou non. Considérons les deux diagrammes représentés sur les figures 28.a et 28.b.

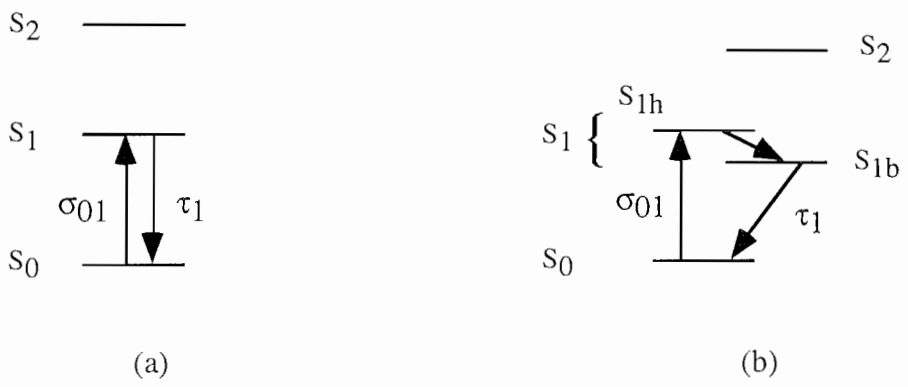


Figure 28. Décomposition de l'état S_1 en deux niveaux vibrationnels S_{1b} et S_{1h}.

Dans le cas de la figure 28.a, si l'on écrit les équations différentielles qui permettent de calculer les variations des populations des différents niveaux (les équations de débit souvent nommées "Rate équations" et très utilisées dans les cours de laser), on obtient pour S_0:

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = -\sigma_{01}(n_0 - n_1)\ I(t) + \frac{n_1}{\tau_1}$$

où n_0 et n_1 sont les populations des deux niveaux S_0 et S_1, σ_{01} est la section efficace d'absorption de S_0 vers S_1, et I(t) l'intensité au temps t.

Dans le cas de la figure 28.b, on obtient:

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = -\sigma_{01}(n_0 - n_{1h})\ I(t) + \frac{n_{1b}}{\tau_1} \quad .$$

où n_0, n_{1h} et n_{1b} sont les populations des niveaux S_0, S_{1h} et S_{1b}, et σ_{01} la section efficace d'absorption de S_0 vers S_{1h},

La désexcitation de S_{1h} vers S_{1b} étant très rapide, n_{1h} est négligeable devant n_0 et l'équation précédente devient:

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = -\sigma_{01} n_0 \ I(t) + \frac{n_{1b}}{\tau_1} \quad .$$

Le schéma de la figure 28.b revient donc à négliger l'émission stimulée entre S_1 et S_0. Il s'agit en fait de la description qui permet d'obtenir une inversion de population entre S_{1b} et S_0 après pompage et donc d'expliquer la possibilité de réaliser des lasers à colorants.

Dans notre cas, nous étudions des ASI: nous excitons donc les molécules dans leur "domaine de transparence" à une énergie bien supérieure à la transition $S_0 \rightarrow S_{1b}$. Il paraît donc raisonnable d'utiliser une modélisation où l'on dit que la molécule est excitée vers un niveau vibrationnel excité de S_1. Dans la pratique nous choisirons cette description où S_1 est décomposé en deux niveaux vibrationnels S_{1h} et S_{1b}, la désexcitation entre les deux se faisant dans un temps infinement court, à l'échelle de notre modélisation. Une descritpion où S_1 n'est pas décomposé en deux niveaux pourrait également permettre de simuler le comportement de transmission saturable. Nous verrons toutefois au paragraphe III.4.2.5 les différences que cela introduirait lors des simulations. On peut également noter que la description choisie s'accorde avec la théorie décrivant les lasers à colorants.

III.2.3 - Prise en compte des états triplets

Cette discussion concerne la nécessité ou non de prendre en compte les états triplets dans la suite de notre étude. Pour mieux comprendre les difficultés que cela peut amener, nous allons présenter deux simulations différentes se voulant le reflet d'une même courbe expérimentale représentant la transmission d'un échantillon dopé avec des chloro-alumino-phtalocyanines en fonction de la fluence incidente. Ces deux simulations ont été réalisées en utilisant le modèle à 6 niveaux représenté sur la figure 27.e (la décomposition de S_1 comptant pour deux niveaux).

Les résultats de ces deux simulations sont représentés à la figure 29.

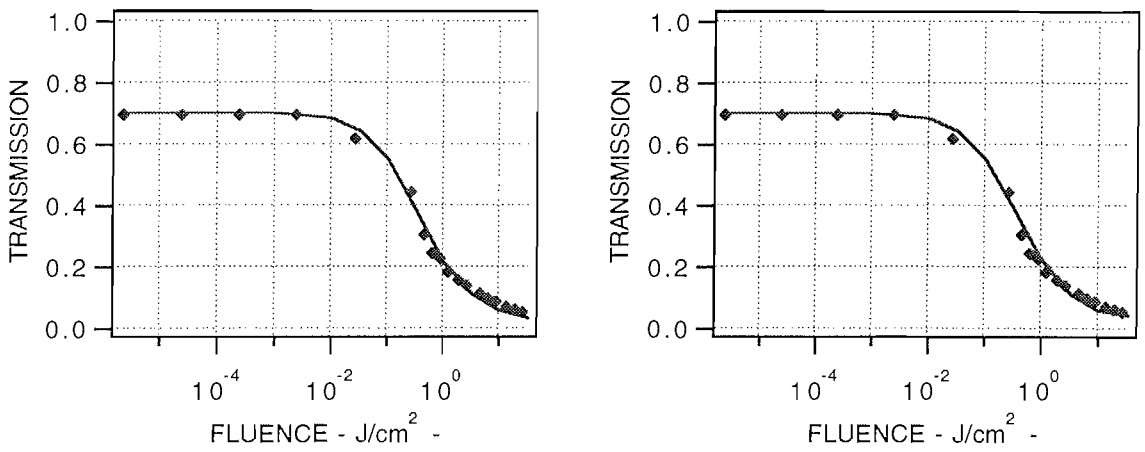


Figure 29. Résultats expérimentaux pour une matrice TEOS dopée avec ClAlPc et simulations effectuées en utilisant le modèle à 6 niveaux avec $\tau_r = 0$ s.

(a) et (b): $\sigma_{01S} = 10^{-22}$ m^2, $\tau_{1S} = 9{,}5$ ns, $\tau_{2S} = 0{,}1$ ps, $\tau_{1T} = 10$ µs, $\tau_{2T} = 0{,}1$ ps

(a): $\tau_{ST} = 4$ ns, $\sigma_{12S} = 1{,}3\ 10^{-21}$ m^2, $\sigma_{12T} = 1{,}3\ 10^{-21}$ m^2

(b): $\tau_{ST} = 0{,}5$ ns, $\sigma_{12S} = 10^{-22}$ m^2, $\sigma_{12T} = 1{,}3\ 10^{-21}$ m^2 .

Il est particulièrement intéressant de commenter ces deux simulations effectuées avec le même modèle à 6 niveaux. Les deux sont en accord avec la courbe expérimentale. Pourtant elles ont été réalisées avec des valeurs différentes des multiplets (τ_{ST}, σ_{12S}). En fait, on s'aperçoit que si l'on diminue l'absorption de S_1 (σ_{12S} diminue), mais que l'on diminue le temps de passage de S_1 vers T_1 (τ_{ST} diminue), il est possible en augmentant l'absorption de T_1 (σ_{12T} augmente) d'avoir une absorption globalement inchangée. De plus nous ne nous sommes pas préoccupés des autres paramètres. Nous avons en effet utilisé des valeurs mesurées (temps de fluorescence: quelques nanosecondes, temps de recouvrement d'une transmission linéaire: quelques microsecondes), ou nous avons utilisé des temps de vie pour les états excités S_2 et T_2 très courts (0,1 ps) sans pour autant les déterminer précisemment (en prenant 1 ps, les simulations auraient été identiques pour des impulsions de durée de quelques nanosecondes). Avec, un modèle à 6 niveaux, il est donc possible de trouver de très nombreux multiplets des différents temps de vie des niveaux excités mis en jeu et sections efficaces d'absorption entre ces niveaux permettant de simuler le comportement de transmission saturable.

III.2.4 - Modélisation choisie

Finalement, il apparaît qu'utiliser une modélisation trop compliquée ne présente d'intérêt que si l'on connaît le plus de paramètres possibles: le taux de passage vers l'état triplet et son temps de vie peuvent se trouver dans la littérature, mais il s'agit toujours de mesures faites en solution. Dans le cas de nos matrices xérogels, l'environnement des molécules est fortement modifié. Il paraît donc peu raisonnable d'utiliser une modélisation où beaucoup de paramètres sont choisis de manière approximative si une plus simple peut suffire. Nous pouvons également faire des expériences complémentaires pour déterminer certains de ces paramètres (mesurer le temps de fluorescence pour connaître le temps de vie de S_1 comme nous l'avons présenté au chapitre II par exemple...), et étudier les matériaux dans un autre régime temporel (en régime picoseconde par exemple). Une telle étude permet en effet d'avoir accès aux constantes de temps qui sont de l'ordre de la picoseconde (τ_{2S}, τ_{2T}). Dans le cadre de nos expériences, nous avons mesuré des durées de fluorescence d'environ 10 ns indiquant que l'état S_1 est peuplé durant toute la durée de nos impulsions incidentes (les plus longues font 8 ns). De plus les résultats obtenus en régimes picoseconde et nanoseconde sont similaires. Effectuer des simulations en utilisant un modèle à 6 niveaux ne présenterait donc ici aucun intérêt. Le modèle à 4 niveaux est le plus adapté pour comprendre l'influence des différents paramètres (concentration en dopant, épaisseur des échantillons, nombre d'échantillons...) et pour effectuer l'optimisation d'un système optique limiteur permettant d'utiliser au mieux les performances intrinsèques de nos matériaux. C'est donc ce modèle que nous avons choisi d'utiliser pour simuler nos différents résultats expérimentaux. Il a été représenté auparavant sur la figure 27.c.

Toutefois, dans le cas de certains échantillons pour lesquels le temps de fluorescence mesuré est plus court que la durée de l'impulsion, ce modèle ne se justifie plus aussi bien, l'état S_1 se dépeuplant plus vite que la durée de l'impulsion, dont une partie vers l'état triplet. En première approximation, ce modèle pourrait alors être assimilé à un modèle considérant que la désexcitation $S_1 \rightarrow T_1$ est très rapide et que les molécules excitées présentent la même absorption dans S_1 que dans T_1 (avec quelques réserves concernant les différences entre les temps de vie!).

III.2.5 - Principe du programme de modélisation

Nous allons maintenant exposer brièvement le principe du programme permettant de modéliser le phénomène de transmission saturable en utilisant une représentation à quatre niveaux (celui qui sera utilisé par la suite pour effectuer les extrapolations de nos résultats expérimentaux).

Une impulsion incidente temporellement gaussienne est découpée en tranches temporelles de durée Δt. Elle est focalisée sur un échantillon découpé également en tranches, mais spatiales, d'épaisseur Δz. Une tranche d'impulsion d'intensité $I(z,t)$ arrive sur une tranche d'échantillon dont les populations sont connues. Elle est en partie absorbée suivant la relation donnant la variation de $I(z,t)$. Cette absorption a modifié les différentes populations suivant les équations concernant l'évolution des populations. La tranche suivante de l'impulsion voit alors ces nouvelles populations dont la valeur vient d'être calculée, est en partie absorbée et modifie à nouveau ces populations... Lorsque toute l'impulsion a traversé cette tranche d'échantillon, l'impulsion sortante qui vient d'être calculée pénètre dans la tranche suivante de l'échantillon, etc... Notons bien que cette modélisation ne prend pas en compte les phénomènes de défocalisation de la lumière dus à d'éventuelles lentilles thermiques ou autres.

III.2.6 - Temps de calcul

Nous avons abordé jusqu'à présent des considérations physiques concernant la modélisation du phénomène de transmission saturable. Mais l'une des principales difficultés est en fait d'ordre numérique. Nous avons vu que l'évolution des populations se calcule dans le cas du modèle à 4 niveaux choisi à partir d'équations telles que :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_0}{\partial t} = -\sigma_{01}(n_0 - n_{1h})\ I(t) + \dfrac{n_{1b}}{\tau_1} \\ \dfrac{\partial n_{1b}}{\partial t} = \sigma_{01}(n_0 - n_{1h})\ I(t) - \dfrac{n_{1b}}{\tau_1} - \sigma_{12}(n_{1b} - n_2)\ I(t) + \dfrac{n_2}{\tau_2} \\ \dfrac{\partial n_2}{\partial t} = \sigma_{12}(n_{1b} - n_2)\ I(t) - \dfrac{n_2}{\tau_2} \end{cases} .$$

où n_{1h} reste négligeable, la désexcitation intrabande n_{1h} - n_{1b} étant supposée très rapide.

Une technique de calcul classique consiste à découper l'impulsion excitatrice (représentant I(t)) en tranches temporelles de largeur Δt et à calculer les populations à $t+\Delta t$ en fonction des populations à t en utilisant des relations du type:

$$n_2(t+\Delta t) = n_2(t) + \Delta n_2(t) = n_2(t) + \left[\sigma_{12}\left(n_{1b} - n_2\right)\ I(t) - \frac{n_2}{\tau_2}\right]\Delta t \quad .$$

Pour obtenir la convergence de la solution, à chaque pas de l'intégration on doit avoir $\Delta n_2(t) << n_2(t)$. Prenons alors le terme $\frac{n_2}{\tau_2}\Delta t$. Il doit vérifier $\frac{n_2}{\tau_2}\Delta t << n_2$, c'est-à-dire $\Delta t << \tau_2$. Or τ_2 peut être inférieur à 1 picoseconde. Il faudra donc choisir des tranches temporelles de durée Δt inférieure à 0,1 picoseconde. Si l'impulsion a une durée de 10 nanosecondes, il faudra la découper en 100 000 morceaux! Si l'on considère de plus que nos échantillons sont épais (1 mm) et qu'il faut également les découper en tranches spatiales, on s'aperçoit qu'il faudra des temps de calcul très importants, d'autant plus longs que le modèle choisi sera plus complexe.

Pour pallier cette difficulté, nous avons fait appel à des méthodes d'analyse numérique qui, moyennant une perte de précision, permettent de calculer beaucoup plus rapidement.

Prenons le système à 4 niveaux qui a été choisi (figure 27.c). Les différentes populations sont appelées n_0, n_{1b}, n_2. Ecrivons le système d'équations donnant la variation des populations sous l'action d'une excitation I(t) sous forme matricielle.

Notons $[n]_t$ le vecteur représentant les différentes populations à l'instant t:

$$[n]_t = \begin{bmatrix} n_0(t) \\ n_{1b}(t) \\ n_2(t) \end{bmatrix} \quad .$$

Le système s'écrit alors sous la forme $\frac{\partial}{\partial t}[n]_t = [K]_t[n]_t$ où $[K]_t$ est la matrice:

$$[K]_t = \begin{bmatrix} -\sigma_{01}I(t) & \frac{1}{\tau_1} & 0 \\ \sigma_{01}I(t) & -\sigma_{12}I(t) - \frac{1}{\tau_1} & \sigma_{12}I(t) + \frac{1}{\tau_2} \\ 0 & \sigma_{12}I(t) & -\sigma_{12}I(t) - \frac{1}{\tau_2} \end{bmatrix} \quad .$$

Une technique d'intégration classique consiste à calculer à chaque pas d'intégration:

$$[n]_{t+\Delta t} = [n]_t + \Delta[n]_t = [n]_t + \frac{\partial}{\partial t}[n]_t \Delta t = [n]_t + [K]_t [n]_t \Delta t \quad .$$

La technique utilisée consiste à écrire à chaque pas:

$$[n]_{t+\Delta t} = [n]_t + \Delta[n]_{t+\Delta t} = [n]_t + \frac{\partial}{\partial t}[n]_{t+\Delta t} \Delta t = [n]_t + [K]_{t+\Delta t} [n]_{t+\Delta t} \Delta t \quad .$$

Ceci s'écrit encore $\left([I] - [K]_{t+\Delta t}\Delta t\right)[n]_{t+\Delta t} = [n]_t$ où [I] est la matrice identité. Il ne reste donc plus qu'à inverser la matrice $[I] - [K]_{t+\Delta t}\Delta t$ pour obtenir les valeurs des populations à l'instant t+Δt. Si l'on faisait une analyse mathématique plus approfondie, on s'apercevrait que l'on modifie notre système de telle sorte que les valeurs propres soient toutes inférieures à 1 en valeur absolue donnant la stabilité au système.

D'un point de vue pratique, il n'est plus nécessaire de découper l'impulsion en 100 000 morceaux mais en 100. Par contre on perd des informations sur les variations très rapides.

Un programme analogue prenant en compte les états triplets a été écrit pour mieux discerner leur influence. C'est celui qui a été utilisé lors des considérations du paragraphe III.2.3. Le principe est le même. Par contre, dans ce cas, les temps de calcul sont plus longs puisqu'à chaque pas d'intégration il faut inverser la matrice $[I] - [K]_{t+\Delta t}\Delta t$ de taille 5×5 au lieu de 3×3 dans le cas du modèle à quatre niveaux.

III.2.7 - Comparaison entre une méthode de calcul classique et une méthode utilisant des techniques d'analyse numérique

Pour valider la technique d'analyse numérique utilisée, je vais présenter les résultats obtenus avec deux programmes de simulation basés sur le même modèle à 4 niveaux, l'un utilisant une méthode d'intégration classique, l'autre la méthode d'intégration décrite plus haut. Les résultats sont présentés sur la figure 30.

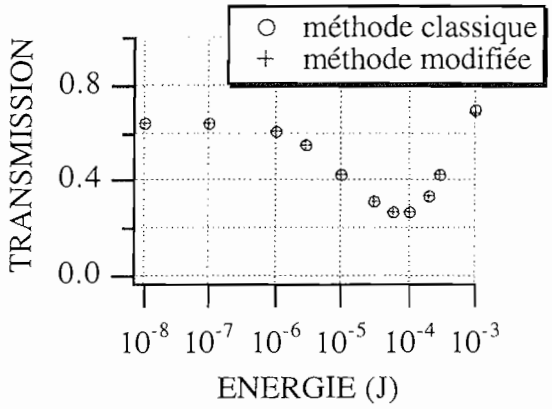


Figure 30. Calcul de la transmission en fonction de l'énergie incidente pour un matériau d'épaisseur 200 µm, dont les paramètres caractéristiques sont:
$\sigma_{01} = 3.10^{-22}$ m^2, $\sigma_{12} = 2.10^{-21}$ m^2, $\tau_1 = 7$ ns, $\tau_2 = 50$ ps.
La concentration en molécules ASI est 2.10^{-2} mol/l.
La surface éclairée a un diamètre de 50 µm.

L'échantillon a été découpé en tranches spatiales identiques dans les deux cas. Dans le cas de la méthode classique, l'impulsion a été découpée en 5000. Dans l'autre cas elle a été découpée en 50, soit un gain d'un facteur 100. De plus, j'ai choisi délibéremment une valeur de τ_2 grande, pour éviter d'avoir à découper l'impulsion en un nombre de tranches trop important dans le cas de la technique classique. Ceci explique d'ailleurs la remontée rapide de la transmission après sa baisse initiale: à forte fluence, les molécules sont stockées dans S_2 où il leur faut un temps relativement long pour se désexciter vers S_{1b}. On observe en fait une saturation de la transition S_{1b} - S_2. Je reviendrai sur ces considérations au paragraphe III.4.1.4.

On voit donc l'intérêt très grand de cette technique d'intégration qui a permis, comme nous le verrons par la suite de faire des calculs qu'il aurait été impossible d'effectuer sans elle.

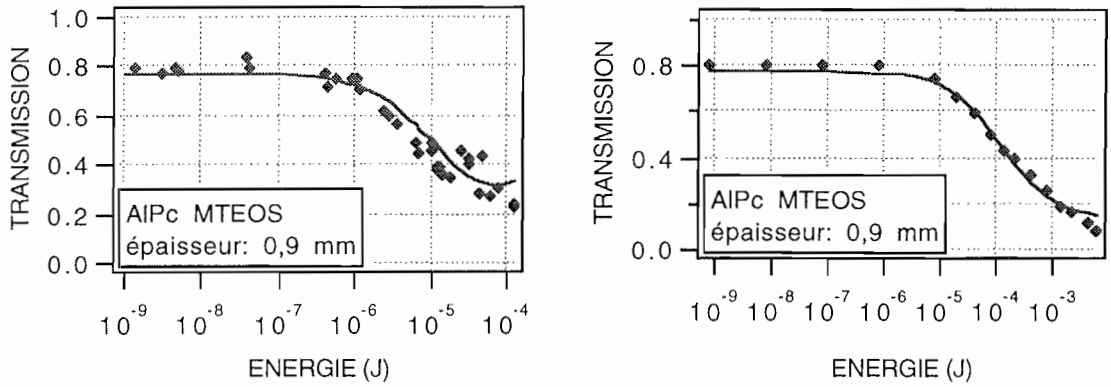
III.3 - EXTRAPOLATIONS DE RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

III.3.1 - Chloro-alumino-phtalocyanines dans différentes matrices à 532 nm

Nous nous sommes intéressés à la famille des échantillons dopés avec des chloro-alumino-phtalocyanines. Il s'agissait en fait de déterminer les valeurs de σ_{01}, σ_{12}, τ_1, τ_2 permettant de retrouver quantitativement nos résultats expérimentaux. Pour obtenir des valeurs cohérentes avec la réalité, τ_1 a été pris égal au temps de fluorescence determiné

expérimentalement et dont les résultats ont été présentés au paragraphe II.2.3.3.3. On rappelle brièvement que l'on avait obtenu 13 ns pour les matrices MTEOS* et VTEOS*. Pour chacun des échantillons, il reste alors à déterminer les valeurs des trois autres paramètres permettant de retrouver les résultats expérimentaux obtenus dans les régimes picoseconde et nanoseconde dans la mesure de la validité du modèle.

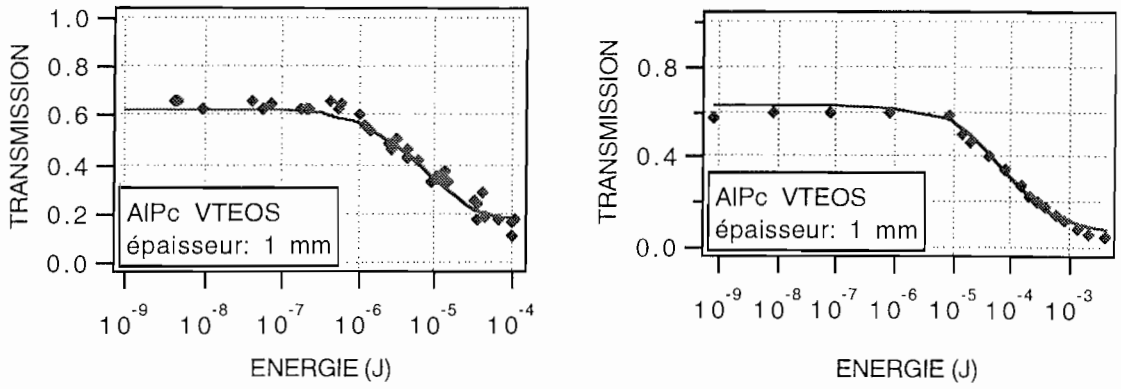
Les résultats obtenus [70,71] avec les matrices MTEOS et VTEOS sont présentés sur les figures 31 et 32. Ils indiquent que l'on peut utiliser un modèle simple à quatre niveaux d'énergie pour représenter le comportement de transmission saturable des phtalocyanines d'aluminium. Toutefois, à forte fluence, on peut noter sur les courbes nanosecondes un décalage entre l'expérience et le calcul (il s'agit des points obtenus pour des fluences plus fortes que celles dont nous disposions en régime picoseconde). Quelques raisons simples sont envisageables: dans le régime nanoseconde les molécules ont le temps de se désexciter vers les états triplets. Il faudrait en tenir compte. Une deuxième explication possible serait la présence de focalisation ou de défocalisation du faisceau à forte fluence qui entraînerait une dispersion spatiale de la lumière à la sortie du système limiteur et donc une baisse du flux collecté. Cet effet pourrait être mis à profit dans un système limiteur optique à ouverture donnée plus faible que celle que nous avons utilisée. Enfin, les mesures restent bruitées du fait de l'instabilitré des lasers utilisés, surtout dans le régime picoseconde où malgré l'utilisation d'une voie de référence la marge d'erreur sur les mesures reste importante.



(a): régime picoseconde (b): régime nanoseconde

Figure 31. Extrapolations avec un modèle à quatre niveaux des résutats expérimentaux obtenus avec une matrice MTEOS* dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines (ClAlPc).

Concentration des molécules dopantes: $2\ 10^{-3}$ mol/l.
Paramètres obtenus: $\sigma_{01} = 1{,}6.10^{-22}$ m^2; $\sigma_{12} = 1{,}7.10^{-21}$ m^2; $\tau_1 = 13$ ns; $\tau_2 = 0{,}1$ ps.



(a): régime picoseconde (b): régime nanoseconde

Figure 32. Extrapolations avec un modèle à quatre niveaux des résutats expérimentaux obtenus avec une matrice VTEOS* dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines (ClAlPc).

Concentration des molécules dopantes: 2,4 10^{-3} mol/l.
Paramètres obtenus: $\sigma_{01} = 2{,}6.10^{-22}$ m^2; $\sigma_{12} = 1{,}7.10^{-21}$ m^2; $\tau_1 = 13$ ns; $\tau_2 = 0{,}1$ ps.

III.3.2 - Recherche d'une expression analytique très simplifiée pour déterminer le seuil de non-linéarité

Nous avons présenté au chapitre II (II.2.2) une définition expérimentale du seuil d'activation. Dans la pratique, il n'est pas possible de le définir à partir d'une expression analytique simple. On peut tout de même chercher une telle expression moyennant de très fortes hypothèses simplificatrices sur le modèle à 4 niveaux.

Prenons un modèle à 4 niveaux S_0, S_{1h}, S_{1b} et S_2 avec comme hypothèses simplificatrices: durées de vie de S_{1h} et S_2 nulles, durée de vie de S_{1b} infinie. S_0 et S_{1b} sont alors les seuls niveaux occupés. En simplifiant beaucoup, on peut écrire la variation des populations n_0 et n_{1b} en fonction de la fluence incidente sous la forme analytique:
$n_0 = N_0 e^{-\frac{F}{F_s}}$ et $n_{1b} = N_0(1 - e^{-\frac{F}{F_s}})$, où N_0 est le nombre de molécules initiales, F la fluence incidente, et F_s un paramètre caractéristique de la fluence de seuil [68,69].

Le coefficient d'absorption du système en fonction de la fluence incidente s'écrit alors sous la forme: $\alpha(F) = -\frac{\partial I}{\partial z} = \sigma_{01} N_0 e^{-\frac{F}{F_s}} + \sigma_{12} N_0 (1 - e^{-\frac{F}{F_s}})$.

On obtient ainsi l'expression donnant la transmission en fonction de la fluence incidente suivante: $T(F) = e^{-\int \alpha(F) dz}$ où z est l'axe de propagation de l'impulsion.

À partir des valeurs de σ_{01}, et σ_{12}, obtenues après simulation on peut chercher la valeur seuil F_s qui permettrait de retrouver les résultats expérimentaux. Des simulations effectuées avec différentes valeurs de F_s (200, 350 et 600 mJ/cm^2) dans le cas de la matrice TEOS* sont présentées à la figure 33.

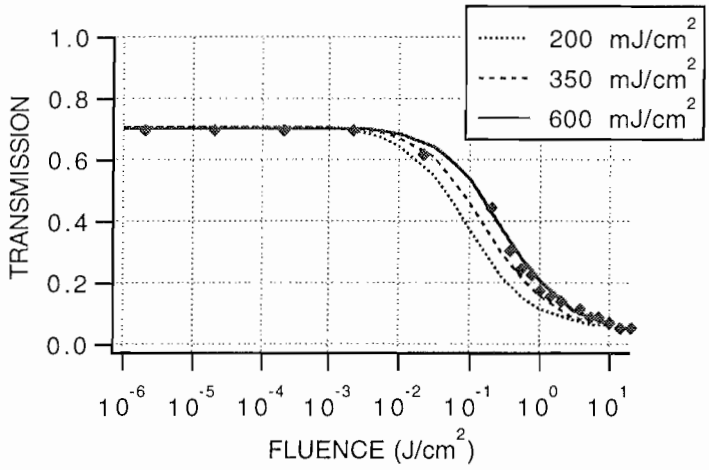


Figure 33. Simulation du comportement de transmission saturable d'une matrice TEOS* dopée avec des ClAlPc, à partir d'une expresion analytique très simplifiée faisant intervenir un facteur Fs représentant la fluence seuil de non-linéarité. Simulations présentées pour trois valeurs de Fs.

Commentaires:

Par cette méthode, il est donc possible d'obtenir un paramètre caractéristique de la fluence de seuil F_s. Si l'on compare aux valeurs du seuil d'activation définies au paragraphe II.2.2 on constate que les valeurs obtenues ici sont plus fortes (la simulation avec F_s = 350 mJ/cm^2 s'adapte bien, alors qu'on définissait des valeurs F_s = 150 mJ/cm^2). La différence enregistrée s'explique en fait assez facilement par la différence des définitions prises. Au chapitre II, nous avons défini F_s comme la fluence pour laquelle on obtient une valeur de la transmission $T = x.T_{initiale} + (1-x).T_{finale}$ avec x = 70%.

Dans la nouvelle définition, si l'on se reporte aux équations donnant la variation des populations: $n_0 = N_0 e^{-\frac{F}{F_s}}$ et $n_{1b} = N_0(1 - e^{-\frac{F}{F_s}})$, F_s représente la fluence pour laquelle on est "à mi-chemin" entre les deux conditions limites: "toutes les molécules sont dans l'état S_0 (on observe $T_{initiale}$)", et "toutes les molécules sont dans l'état S_{1b} (on observe T_{finale})", Si l'on modifiait la définition expérimentale du seuil d'activation en prenant x = 50%, on obtiendrait les mêmes valeurs.

III.4 - UTILISATION DE LA MODÉLISATION POUR UNE MEILLEURE COMPRÉHENSION DU PROCESSUS DE TRANSMISSION SATURABLE

III.4.1 - Influence des paramètres physiques intrinsèques à la molécule (sections efficaces d'absorption et temps de vie des différents états excités)

III.4.1.1 - Section efficace d'absorption entre S_0 et S_{1h} (σ_{01}).

En l'absence d'excitation, les molécules étudiées sont pratiquement toutes dans leur état fondamental S_0. Lorsque la fluence d'excitation est faible, la plus grosse majorité d'entre elles restent dans cet état fondamental, puisque nous les excitons dans leur domaine de transparence. Pour de faibles fluences incidentes, nous pouvons donc supposer en première approximation que la population de l'état S_{1b} reste négligeable et que l'absorption entre S_{1b} et S_2 peut être négligée. Les molécules peuvent être modélisées à l'aide du schéma simplifié de la figure 34.

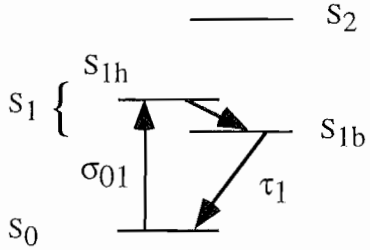


Figure 34. Décomposition de l'état S_1 en deux niveaux vibrationnels S_{1b} et S_{1h}.

L'absorption observée est alors celle de la transition $S_0 \rightarrow S_{1h}$. D'un point de vue pratique, cela signifie que pour extrapoler une courbe expérimentale, le paramètre σ_{01} peut être obtenu très simplement en calculant la valeur qui permet de retrouver la transmission linéaire obtenue, c'est-à-dire la transmission pour de faibles fluences incidentes. L'évolution de l'intensité I est donnée par l'équation $\frac{\partial I}{\partial z} = -\sigma_{01} n_0 I$. Elle s'intègre en $I = R_1 R_2 I_0 e^{-\sigma_{01} n_0 e}$ où e est l'épaisseur de l'échantillon, R_1 et R_2 les réflexions à l'entrée et à la sortie de l'échantillon, n_0 est relié directement à la concentration en molécules dopantes. On en déduit donc aisément la valeur de σ_{01}: $\sigma_{01} = -\frac{1}{n_0 e} \ln(\frac{T_{lin}}{R_1 R_2})$.

III.4.1.2 - Section efficace d'absorption entre S_{1b} et S_2 (σ_{12}).

S'il est facile de détacher l'influence du paramètre σ_{01} de celle des autres paramètres, il n'en est pas de même pour ces derniers. C'est en effet leur combinaison intime qui définit le comportement non-linéaire de saturation de la transmission. Nous pouvons toutefois discerner leur influence séparée moyennant quelques hypothèses simplificatrices.

Supposons que le temps de vie de S_{1b} est infiniment long et que celui de S_2 est infiniment court: il s'agit en fait d'un ASI semi-idéal (figure 35): de leur état fondamental peu absorbant, les molécules sont excitées vers un état absorbant qui ne se dépeuple pas (son temps de vie est infini et les molécules excitées vers S_2 se désexcitent infinement rapidement vers S_{1b}). Dans de telles conditions la population de S_2 est constamment nulle. D'un point de vue purement calculatoire, si l'on veut calculer les variations des populations cela revient à considérer le schéma simplifié suivant:

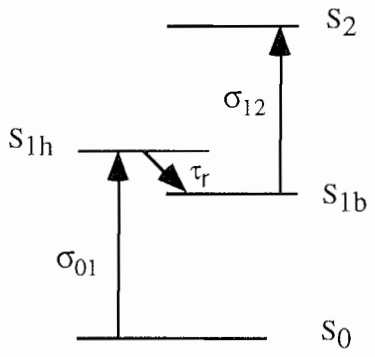


Figure 35. ASI semi-idéal.

La variation des populations est donnée par le système d'équations:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_0}{\partial t} = -\sigma_{01} n_0 I(t) + \dfrac{n_{1b}}{\tau_1} \\ \dfrac{\partial n_{1b}}{\partial t} = \sigma_{01} n_0 I(t) - \dfrac{n_{1b}}{\tau_1} \end{cases}$$

Supposons maintenant que les molécules sont excitées par une forte fluence incidente. Très rapidement l'état fondamental S_0 se dépeuple au profit de S_{1b}. L'absorption que l'on observe alors est celle de la transition $S_{1b} \rightarrow S_2$. Le coefficient σ_{12}

peut donc être calculé à partir de la transmission minimale que l'on pourrait atteindre à très forte fluence si l'on ne dépassait pas le seuil de dommage du matériau. En première approximation nous pouvons donc dire que σ_{12} détermine la transmission à forte fluence. Toutefois si l'on tient compte des différents temps de vie sans faire ces approximations, le raisonnement n'est plus valable. Dans le cas général, la transmission à forte fluence dépend toujours de la valeur de σ_{12} mais aussi des temps de vie des états S_{1b} et S_2, respectivement τ_1 et τ_2.

III.4.1.3 - Temps de vie du premier état excité S_{1b} (τ_1).

L'influence de τ_1 sur une courbe représentant la transmission en fonction de la fluence incidente dépend en fait beaucoup de la durée de l'impulsion utilisée et donc des conditions expérimentales. En général, pour les composés organiques que nous étudions, le temps de fluorescence est de l'ordre de la nanoseconde ou de la dizaine de nanosecondes.

Supposons que les impulsions utilisées aient une durée de quelques picosecondes (30 ps dans le cadre de nos expériences). Dans une telle situation, l'allure de la courbe représentant la transmission en fonction de la fluence incidente serait inchangée que τ_1 soit égal à 0,5 ns, 1 ns, 10 ns ou beaucoup plus. En effet pour tous ces cas de figure, le niveau S_1 n'aurait pas le temps de se dépeupler durant la durée de l'impulsion: pour l'échelle de temps considérée, S_1 aurait un temps de vie infini.

Supposons maintenant que les impulsions utilisées aient une durée de quelques nanosecondes (8 ns dans le cadre de nos expériences). Dans cette nouvelle situation, l'allure de la courbe représentant la transmission en fonction de la fluence incidente sera fortement modifiée si τ_1 est égal à 0,5 ns, 1 ns, 10 ns ou beaucoup plus. Plus τ_1 sera faible (désexcitation plus rapide), plus S_1 se dépeuplera vite au profit de S_0 (et même durant le passage de l'impulsion excitatrice). S_1 étant peuplé moins longtemps, il y aura une absorption moins forte entre S_1 et S_2. On comprend ainsi qu'une durée de vie trop courte de S_1 est préjudiciable pour obtenir un comportement de transmission saturable le plus efficace possible. Des simulations effectuées en régime nanoseconde avec différentes valeurs de τ_1 sont présentées sur la figure 36. On s'aperçoit que pour τ_1 court, la densité induite est plus faible et que le seuil en fluence pour obtenir un comportement non-linéaire est plus élevé. Si τ_1 est très court, la saturation de la transition entre S_0 et S_1 se fait pour des fluences plus fortes, pénalisant le seuil de la saturation de la transmission.

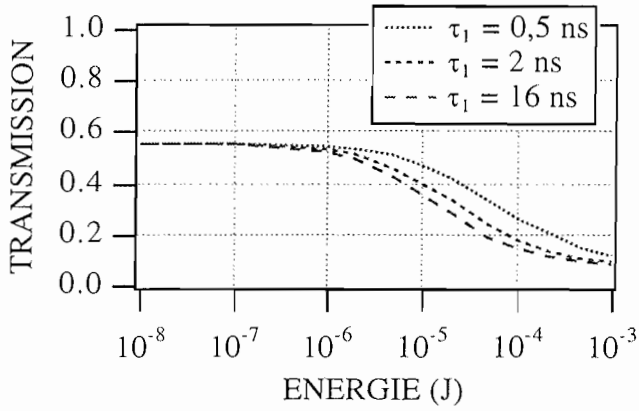


Figure 36. Influence du temps de vie τ_1. Simulations effectuées pour trois valeurs différentes de τ_1, les autres paramètres restant identiques.

III.4.1.4 - Temps de vie du deuxième état excité S_2 (τ_2).

L'influence de τ_2 sur une courbe représentant la transmission en fonction de la fluence incidente dépend également beaucoup de la durée de l'impulsion utilisée et donc des conditions expérimentales. En général, pour les composés que nous étudions, ce temps de vie est estimé de l'ordre de grandeur de la picoseconde.

Supposons que les impulsions utilisées aient une durée de quelques picosecondes (30 ps dans nos expériences). Dans cette situation, l'allure de la courbe représentant la transmission en fonction de la fluence incidente sera fortement modifiée si τ_2 est égale à 0,01 ps, 0,1 ps, 1 ps ou plus. Plus τ_2 sera faible (désexcitation plus rapide), plus S_2 se dépeuplera vite au profit de S_{1b} (et même durant le passage de l'impulsion excitatrice). S_2 étant peuplé moins longtemps, il y aura une absorption possible plus importante entre S_{1b} et S_2. On comprend ainsi qu'une durée de vie trop longue de S_2 est préjudiciable pour obtenir un comportement de transmission saturable le plus efficace possible: les molécules une fois excitées dans l'état S_2 peu absorbant y sont bloquées plus longtemps. Des simulations effectuées en régime picoseconde avec différentes valeurs de τ_2 sont présentées à la figure 37. On s'aperçoit que pour τ_2 long, la densité induite est plus faible: la saturation de la transition entre S_{1b} et S_2 se fait pour des fluences assez faibles rendant le matériau mois efficace dans des domaines où il pourrait être optimal si τ_2 était très faible.

Supposons maintenant que les impulsions utilisées aient une durée de quelques nanosecondes (8 ns dans le cadre de nos expériences). Dans une telle situation, l'allure de la courbe représentant la transmission en fonction de la fluence incidente dépendra peu de la valeur de τ_2 qu'elle soit égale à 0,01 ps, 0,1 ps, 1 ps ou 10 ps. En effet pour tous ces cas de figure, le niveau S_2 aura le temps de se dépeupler rapidement devant la durée de l'impulsion: les molécules ne seront pas bloquées longtemps dans l'état S_2 peu absorbant mais redescendront rapidement S_{1b} qui est l'état très absorbant.

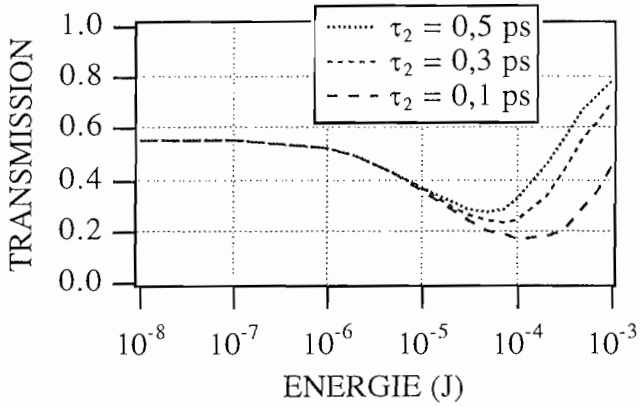


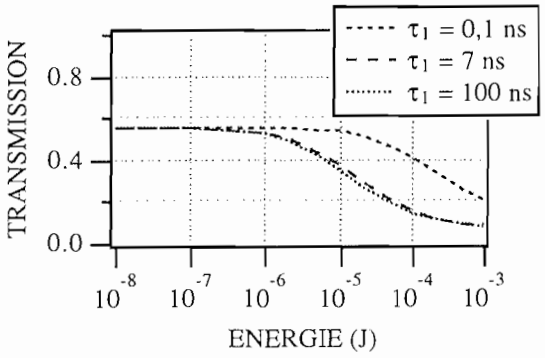
Figure 37. Influence du temps de vie τ_2. Simulations effectuées pour trois valeurs différentes de τ_2, les autres paramètres restant identiques.

III.4.1.5 - Tableau récapulatif.

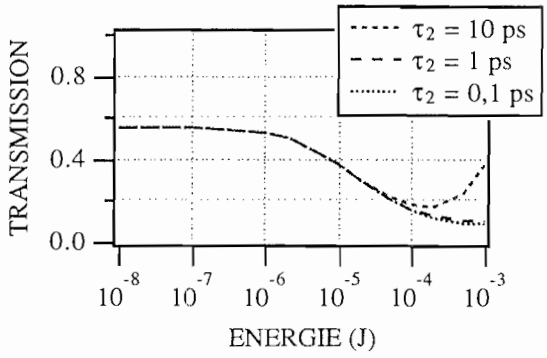
Pour mieux nous fixer les idées, un tableau récapulatif présentant l'influence des paramètres τ_1, τ_2, σ_{01} et σ_{12} sur le comportement de transmission saturable en régimes impulsionnels nanoseconde et picoseconde est présenté sur la figure 38. Toutes les courbes ont été tracées en partant du quadruplet de paramètres suivant:

(τ_1 = 7 ns, τ_2 = 0,1 ps, $\sigma_{01} = 2{,}8.10^{-22}$ m^2 et $\sigma_{12} = 1{,}4.10^{-21}$ m^2),

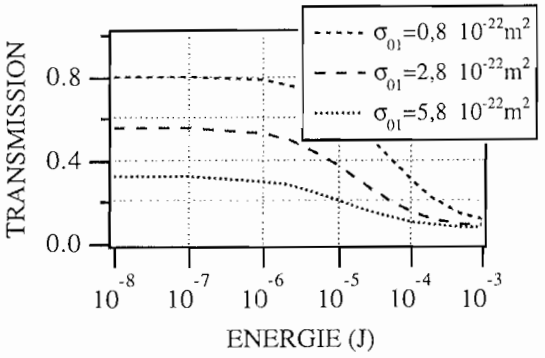
puis en modifiant une valeur (τ_1 si on s'intéresse à son influence, ...). Les impulsions ont une durée de 4 ns dans le cas du régime impulsionnel nanoseconde, et 30 ps dans le cas du régime impulsionnel picoseconde. Le choix de 4 ns vient du fait que certaines expériences ont été réalisées avec un deuxième laser Nd:YAG, doublé en fréquence à la longueur d'onde de 532 nm, et dont la durée des impulsions est 4 ns.



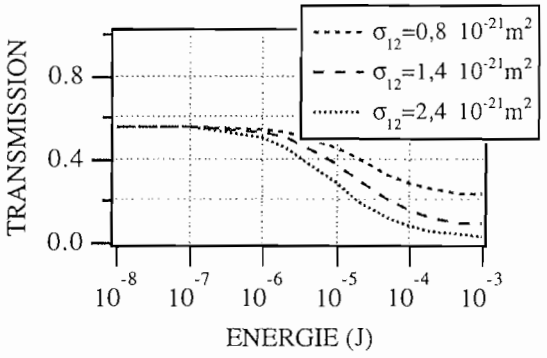
(a) régime ns: influence de τ_1.



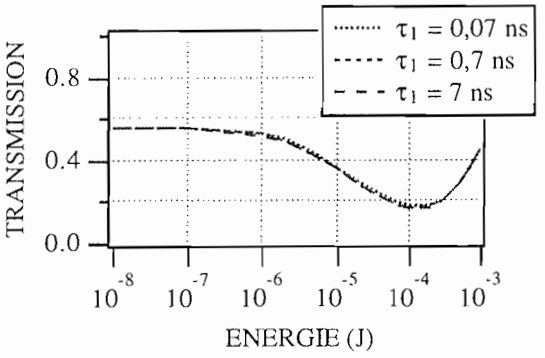
(b) régime ns: influence de τ_2.



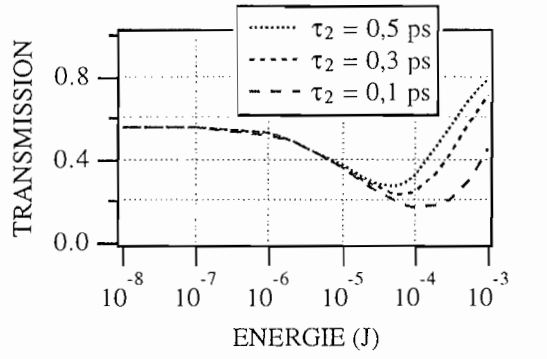
(a) régime ns: influence de σ_{01}.



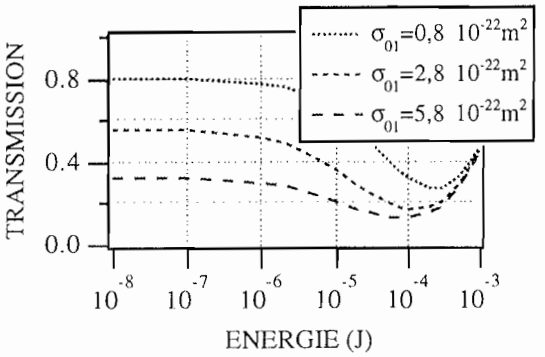
(b) régime ns: influence de σ_{12}.



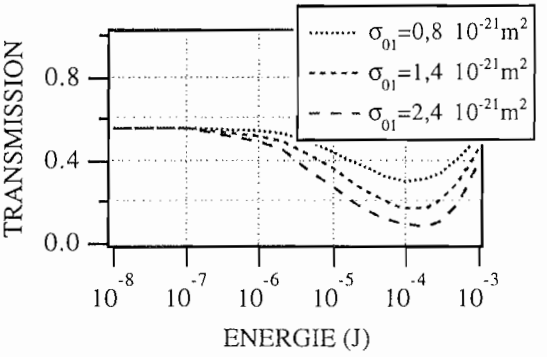
(a) régime ps: influence de τ_1.



(b) régime ps: influence de τ_2.



(a) régime ps: influence de σ_{01}.



(b) régime ps: influence de σ_{12}.

Figure 38. Influence des paramètres τ_1, τ_2, σ_{01} et σ_{12}. en régimes impulsionnels ns et ps.

III.4.2 - Évolution des populations lors du passage d'une impulsion à travers un ASI.

III.4.2.1 - Introduction

Afin de mieux comprendre le processus étudié, nous allons maintenant présenter quelques simulations concernant l'évolution des populations des différents niveaux d'énergie lors de la traversée d'une impulsion de pompe d'intensité plus ou moins importante en régime nanoseconde ou picoseconde. Elles permettent de comprendre de manière plus physique le comportement des molécules soumises à une impulsion de pompe. Nous avons également simulé l'allure d'une impulsion après la traversée d'un ASI: l'impulsion choisie était initialement gaussienne, puis nous lui avons donné le profil temporel d'une impulsion "réelle" enregistrée avec une photodiode rapide pour comparer ensuite les impulsions de sortie "réelle" et "théorique" issue du calcul.

III.4.2.2 - Évolution des populations lors du passage d'une impulsion à travers un ASI en régime nanoseconde.

III.4.2.2.1 - Introduction

La transmission de nos échantillons ne dépend pas linéairement de l'intensité incidente, aussi il est intéressant de pouvoir comparer le comportement du matériau pour des impulsions d'intensités différentes: faible (domaine de réponse linéaire du matériau), ou forte (domaine de réponse non-linéaire où la transmission a atteint une valeur faible).

III.4.2.2.2 - Évolution des populations lors du passage d'une impulsion de faible intensité

Dans ce paragraphe, nous avons supposé qu'une impulsion temporellement gaussienne de durée 8 nanosecondes et d'énergie 1 microjoule pénétrait à l'intérieur d'un échantillon ASI éclairant une zone de 100 µm de rayon. Nous représentons sur la figure 39 l'évolution des différentes populations en fonction du temps durant le passage de l'impulsion à travers le milieu. Puis nous avons représenté sur la figure 40 l'allure de l'impulsion à l'entrée et à la sortie de l'échantillon, ainsi que la transmission instantanée de l'échantillon à chaque instant.

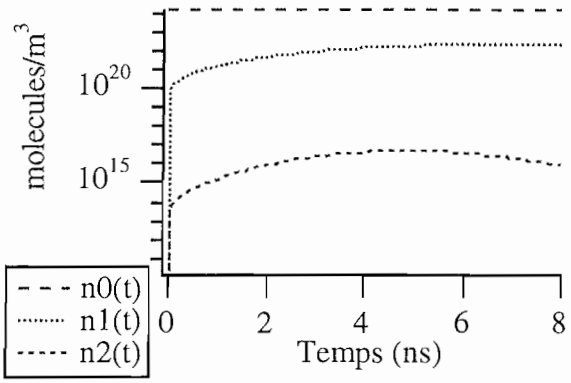


Figure 39. Évolution des populations des niveaux S_0, S_{1b} et S_2 lors du passage d'une impulsion de durée 8 ns et d'énergie 1 µJ à 532 nm, focalisée sur une surface de rayon 100 µm.

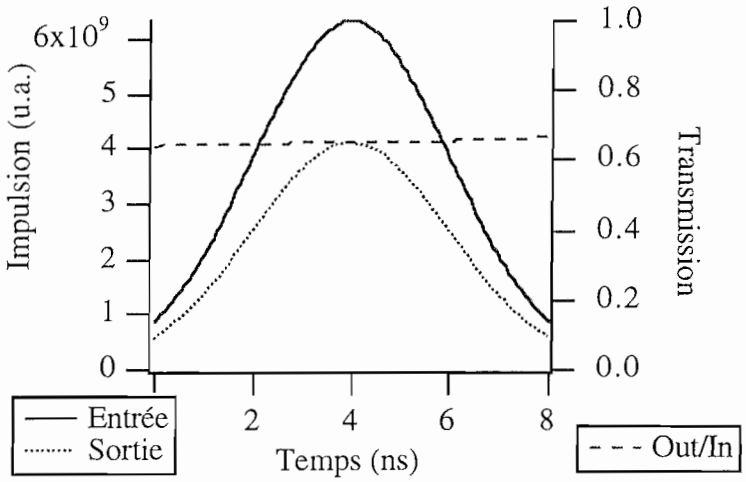


Figure 40. Allure théorique d'une impulsion de durée 8 ns et d'énergie 1 µJ à 532 nm à l'entrée et à la sortie d'un ASI, et transmission instantanée du matériau lors du passage de l'impulsion.

Dans cette configuration expérimentale, la fluence incidente est faible. Nous sommes dans un domaine de réponse linéaire de l'échantillon. Durant toute la durée de la traversée de l'impulsion, le niveau S_0 reste le plus peuplé. La transmission instantanée garde une valeur à peu près constante égale à la valeur de la transmission moyenne. L'impulsion de sortie est homothétique à l'impulsion d'entrée dans un rapport prenant en compte la réflexion aux interfaces et l'absorption linéaire.

III.4.2.2.3 - Évolution des populations lors du passage d'une impulsion de forte intensité

Dans ce paragraphe, la même impulsion mais d'énergie 1 millijoule pénètre à l'intérieur d'un échantillon ASI. Nous représentons toujours sur la figure 41 l'évolution

des différentes populations en fonction du temps durant le passage de l'impulsion à travers le milieu, puis sur la figure 42 l'allure de l'impulsion à l'entrée et à la sortie de l'échantillon, ainsi que la transmission instantanée de l'échantillon à chaque instant.

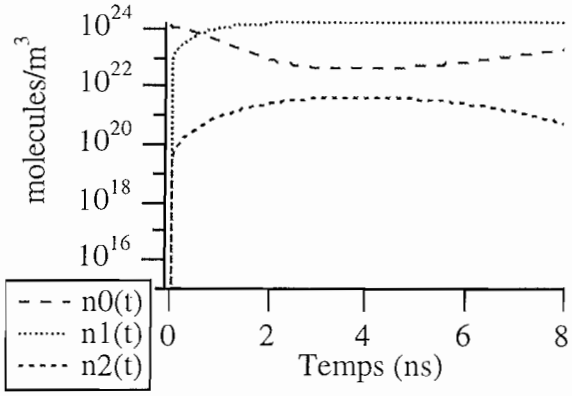


Figure 41. Évolution des populations des niveaux S_0, S_{1b} et S_2 lors du passage d'une impulsion de durée 8 ns et d'énergie 1 mJ à 532 nm.

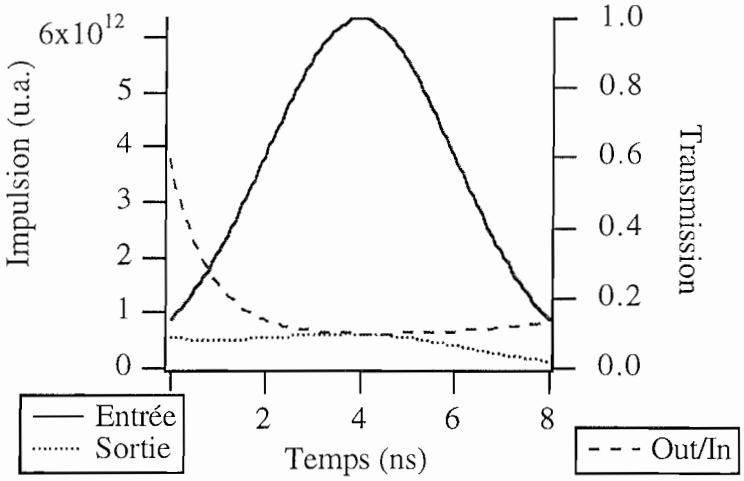


Figure 42. Allure théorique d'une impulsion de durée 8 ns et d'énergie 1 mJ à 532 nm à l'entrée et à la sortie d'un ASI, et transmission instantanée du matériau lors du passage de l'impulsion.

Dans cette configuration expérimentale, la fluence incidente est forte. Nous sommes dans un domaine de réponse non-linéaire de l'échantillon. Lors du passage de l'impulsion le niveau S_0 se dépeuple au profit de S_{1b}. La transmission instantanée évolue de la valeur 0,7 correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ à la valeur 0,1 qui est liée à la transition $S_1 \rightarrow S_2$.

III.4.2.3 - Évolution des populations lors du passage d'une impulsion de forte intensité à travers un ASI en régime picoseconde.

Le comportement du matériau face à des impulsions d'intensité faible ne présentant pas d'intérêt particulier (domaine de réponse linéaire du matériau), nous traîterons directement l'évolution des populations lors du passage d'une impulsion d'intensité forte (domaine de réponse non-linéaire où la transmission a atteint une valeur faible) [72].

Dans ce paragraphe, une impulsion d'énergie 1 millijoule traverse un échantillon ASI. Nous représentons toujours sur la figure 43 l'évolution des différentes populations en fonction du temps durant le passage de l'impulsion à travers le milieu, puis sur la figure 44 l'allure de l'impulsion à l'entrée et à la sortie de l'échantillon, ainsi que la transmission instantanée de l'échantillon à chaque instant..

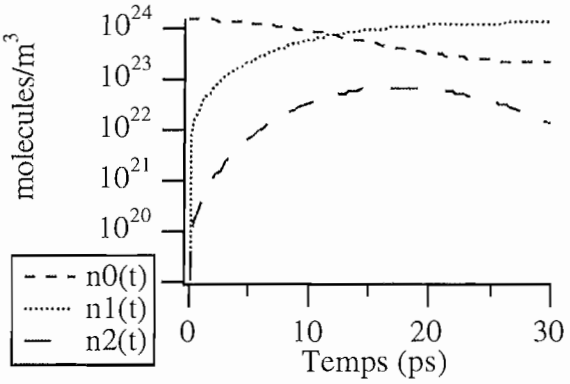


Figure 43. Évolution des populations des niveaux S_0, S_{1b} et S_2 lors du passage d'une impulsion de durée 30 ps et d'énergie 1 mJ à 532 nm.

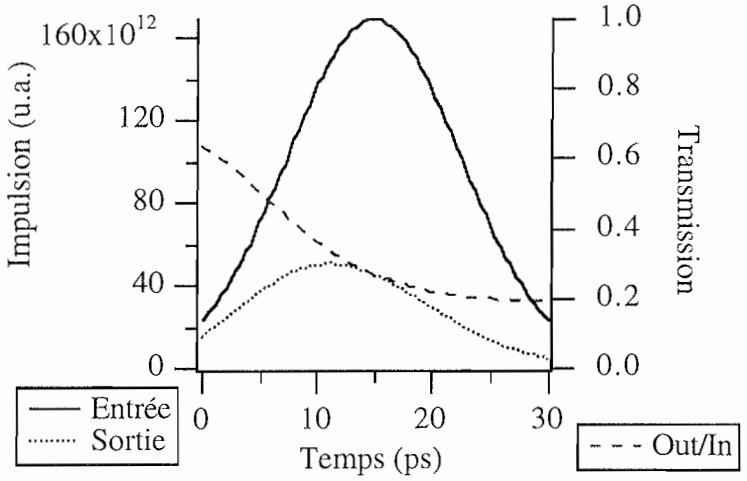


Figure 44. Allure théorique d'une impulsion de durée 30 ps et d'énergie 1 mJ à 532 nm à l'entrée et à la sortie d'un ASI, et transmission instantanée du matériau lors du passage de l'impulsion.

Dans cette configuration expérimentale, la fluence incidente est forte. Nous sommes dans un domaine de réponse non-linéaire de l'échantillon. Lors du passage de l'impulsion, le niveau S_0 se dépeuple au profit de S_{1b}. Il est intéressant de noter la différence de comportement entre les populations n_{1b} et n_2: n_{1b} dont la durée de vie est très longue par rapport à la durée de l'impulsion, n'a pas le temps de suivre la variation temporelle gaussienne de l'impulsion. Elle atteint une valeur et s'y fixe. Par contre n_2, dont la durée de vie est très courte par rapport à la durée de l'impulsion, suit les variations de l'impulsion. On observe son peuplement puis son dépeuplement. On peut également noter le raccourcissement de l'impulsion, et comprendre comment absorbants saturables (le principe est presque le même comme nous le verrons bientôt) et absorbants saturables inverses permettent de faire des impulsions ultra-courtes après de nombreux passages.

III.4.2.4 - Propagation d'une impulsion "réelle" à travers un ASI et comparaison avec les prévisions théoriques du modèle à 4 niveaux.

Il est possible de modifier le programme de simulation pour donner à l'impulsion d'entrée le profil temporel que l'on veut, par exemple le profil expérimental mesuré à l'aide d'une photodiode rapide. À la fin du calcul, on peut alors voir l'allure de l'impulsion de sortie et la comparer à celle mesurée lors de l'expérience. Nous ne pouvons évidemment pas voir les variations haute fréquence puisque l'oscilloscope n'a qu'une bande passante B limitée à 500 MHz ($B.\tau_r = 0,35$, d'où $\tau_r = 0,7$ ns), mais cela permet tout de même de tester d'une autre manière la validité du modèle, et si c'est concluant de l'utiliser pour prévoir le profil temporel des impulsions de sortie. De plus, il est possible de calculer en parallèle l'évolution des populations des différents niveaux lors de la traversée de l'impulsion. Sur la figure 45 sont présentées les simulations qui ont été faites à partir de mesures effectuées avec un échantillon MTEOS dopé avec des molécules ClAlPc correspondant à une transmission linéaire de 40%.

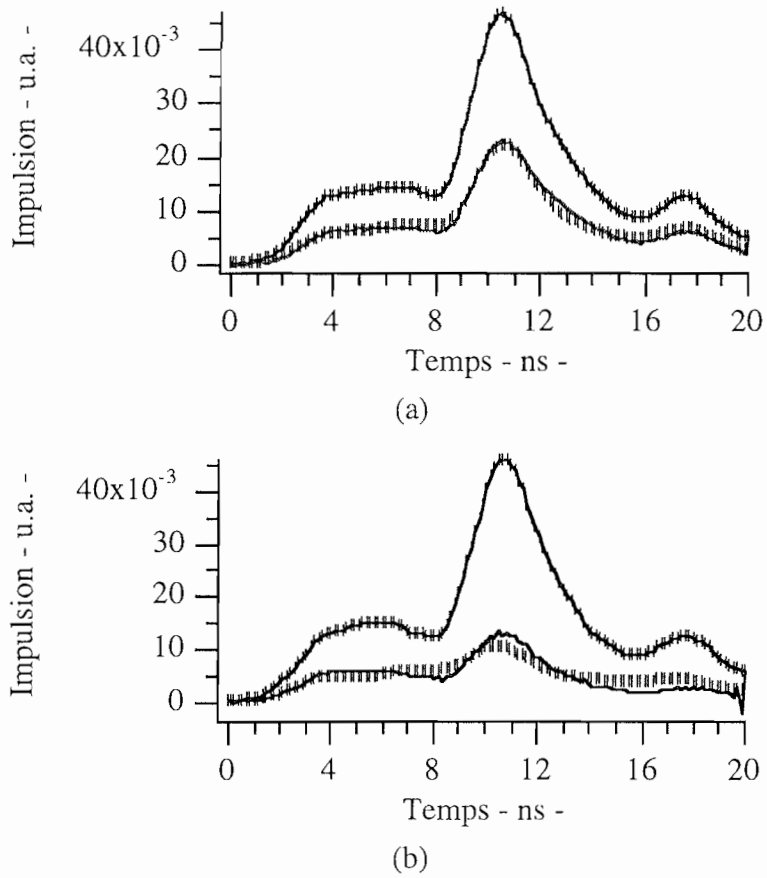


Figure 45. Prévision du profil temporel d'une impulsion après traversée d'un ASI:
(a): dans le domaine de transmission linéaire
(b): dans le domaine de transmission non-linéaire
Sur les graphes sont représentées l'impulsion d'entrée (la plus haute) et l'impulsion de sortie (la plus basse), expérimentale (bâtonnets) et calculée (traits continus).

Le calcul s'adapte assez bien avec l'expérience. On dispose ainsi d'une autre méthode pour valider la simulation effectuée.

III.4.2.5 - Influence de la décomposition de S_1 en deux bandes vibrationnelles sur la valeur de σ_{12} obtenue par une simulation.

Nous allons revenir sur la discussion du paragraphe III.2.2 qui nous a incité à décomposer S_1 en deux bandes vibrationnelles S_{1b} et S_{1h}. Soient les modèles à 3 niveaux S_0, S_1, et S_2, et 4 niveaux S_0, S_{1b}, S_{1h} et S_2 représentés à la figure 46. Nous allons voir que ces deux représentations mènent à des valeurs de sections efficaces d'absorption σ_{12} très différentes si on les utilise pour interpréter une courbe de transmission saturable.

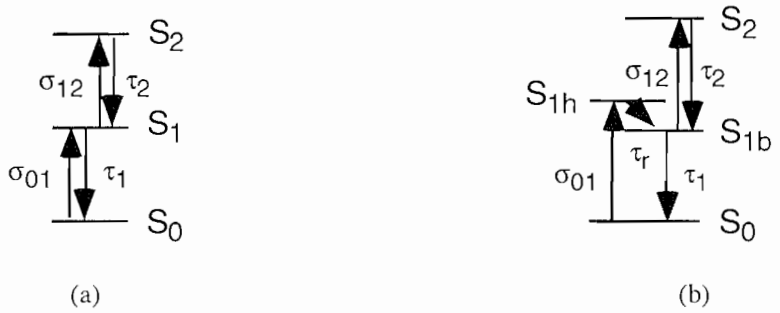


Figure 46. Schémas à trois (a) et quatre (b) niveaux d'énergie pour modéliser la transmission saturable.

À faible fluence, seul S_0 est peuplé. La valeur de la transmission T_1 observée est celle de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ dans la cas du modèle de la figure 46.a, et celle de la transition $S_0 \rightarrow S_{1h}$ dans la cas du modèle de la figure 46.b.

Dans le cas des deux modélisations, à faible fluence seul S_0 est peuplé. l'absorption est donc proportionnelle à $\sigma_{01}\, n_{0initial}$.

Considérons maintenant ce qui se passe à forte fluence dans le cas des deux modèles. À cet effet, nous avons tracé sur la figure 47 la variation théorique des populations S_0, S_1 et S_2 (fig a) et S_0, S_{1b} et S_2 (fig b) lors de la propagation d'une impulsion de durée 8 ns, et d'énergie 1 mJ à 532 nm à travers un ASI en utilisant respectivement les modèles à 3 et 4 niveaux.

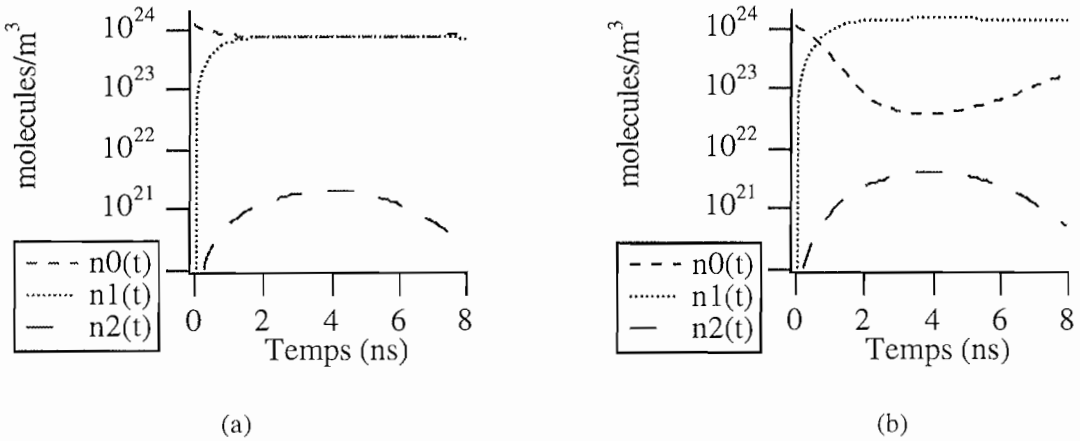


Figure 47. (a) évolution des populations des niveaux S_0, S_1 et S_2 lors du passage d'une impulsion de durée 8 ns et d'énergie 1 mJ à 532 nm dans le cas du modèle à 3 niveaux de la figure 46.a.
(b) évolution des populations des niveaux S_0, S_{1b} et S_2 lors du passage d'une impulsion de durée 8 ns et d'énergie 1 mJ à 532 nm dans le cas du modèle à 4 niveaux de la figure 46.b.

Prenons le modèle de la figure 46.a. À forte fluence, S_0 se dépeuple au profit de S_1 (figure 47.a). Ce modèle ne permet pas une inversion de populations entre S_0 et S_1.

On a $n_{0final} = n_{1final} = 0,5\ n_{0initial}$. En supposant n_{2final} négligeable, l'absorption est alors proportionnelle à:

$$\sigma_{01}\ (n_{0final}-n_{1final}) + \sigma_{12}\ (n_{1final}-n_{2final}) = \underline{0,5}\ \sigma_{12}\ n_{0initial}\ .$$

Prenons maintenant le modèle de la figure 46.b. À forte fluence S_0 se dépeuple au profit de S_{1b} (figure 47.b). ce modèle permet d'obtenir une inversion de populations entre S_0 et S_{1b}. On a $n_{1bfinal} = n_{0initial}$. En supposant n_{2final} négligeable, l'absorption est alors proportionnelle à:

$$\sigma_{01}\ (n_{0final}-n_{1hfinal}) + \sigma_{12}\ (n_{1final}-n_{2final}) = \sigma_{12}\ n_{0initial}.$$

Lors de la simulation d'une courbe expérimentale, si l'on obtient $\sigma_{12} = K\ m^2$ avec le modèle à 3 niveaux, on obtiendra $\sigma_{12} = 0,5.K\ m^2$ pour effectuer la même simulation avec le modèle à 4 niveaux. Selon le modèle utilisé, les valeurs de σ_{12} obtenues pour décrire une courbe expérimentale peuvent donc varier du simple au double. Il faut être prudent sur les valeurs obtenues et toujours les rapprocher du type de modèle utilisé avant de faire une quelconque comparaison.

III.4.3 - Interprétation du comportement d'absorbants saturables avec le modèle à 4 niveaux d'énergie.

Nous avons utilisé jusqu'à présent ce modèle à 4 niveaux pour interpréter le comportement d'ASI. D'un point de vue calculatoire cela revient à considérer un matériau pour lequel la section efficace d'absorption du premier état excité vers le second est plus forte que celle de l'état fondamental vers le premier état excité ($\sigma_{12} > \sigma_{01}$): initialement dans un état peu absorbant, les molécules sont excitées vers un état beaucoup plus absorbant, provoquant une baisse de la transmission. Mais rien n'interdit d'utiliser la modélisation pour d'autres types de matériaux: par exemple des absorbants saturables pour lesquels l'absorption dans l'état fondamental est plus forte que celle de l'état excité ($\sigma_{12} < \sigma_{01}$). Il serait même très intéressant de voir s'il était possible d'extrapoler des courbes de transmission en fonction de la fluence incidente pour ce type de molécules.

Nous avons ainsi synthétisé deux échantillons dopés avec des molécules de rhodamine 110 très absorbantes à 532 nm à deux concentrations différentes dans la solution de précurseurs initiale (10^{-4} mol/l et 2.10^{-4} mol/l). Nous avons mesuré la transmission d'impulsions issues d'un laser Nd:YAG doublé en fréquence à la longueur d'onde 532 nm de durée 8 ns à travers ces échantillons en fonction de la fluence incidente. Les mesures effectuées sont reportées sur la figure 48 ainsi que les extrapolations de ces résultats que nous avons pu faire en utilisant le modèle à 4 niveaux.

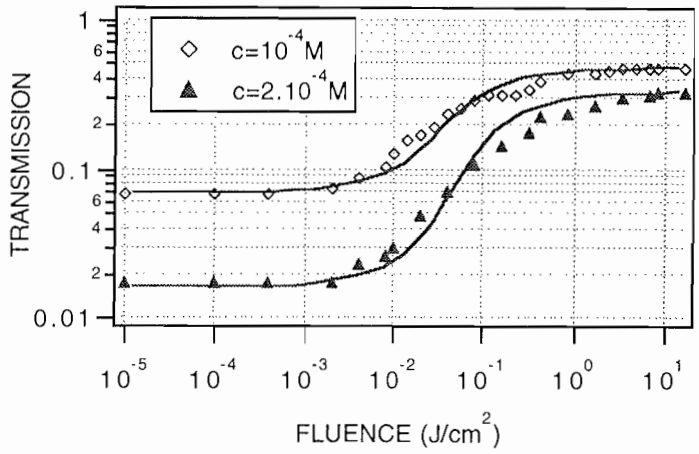


Figure 48. Simulations à l'aide d'un modèle à 4 niveaux de deux échantillons dopés avec des molécules de rhodamine 110 aux concentrations 10^{-4} mol/l et 2.10^{-4} mol/l, présentant un comportement d'absorbant saturable à 532 nm avec des impulsions nanosecondes.

Les valeurs des différentes sections efficaces d'absorption et temps de vie obtenues pour extrapoler correctement nos résultats sont les suivantes:

$\sigma_{01} = 6{,}6.10^{-21}$ m²; $\sigma_{12} = 1{,}75.10^{-21}$ m²; $\tau_1 = 5$ ns; $\tau_2 = 0{,}1$ ps.

On peut constater que l'on retrouve effectivement $\sigma_{12} < \sigma_{01}$: les molécules initialement dans un état très absorbant à 532 nm sont excitées vers un état beaucoup moins absorbant à cette longueur d'onde. C'est ce type de comportement que l'on peut retrouver avec des molécules ASI utilisées hors de leur domaine spectral d'efficacité.

III.5 - DIFFICULTÉS RENCONTRÉES POUR EFFECTUER LES EXTRAPOLATIONS DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

III.5.1 - Imprécision dans la connaissance de la concentration exacte en molécules dopantes dans les échantillons

Une source d'imprécision pour effectuer les extrapolations des résultats expérimentaux est la connaissance parfois incertaine de la concentration en molécules dopantes dans la matrice. Pour comprendre cette difficulté, nous devons revenir sur le procédé de synthèse des échantillons. Dans le cas de synthèse par hydrolyse lente, le sol initial se transforme en gel au contact de l'humidité de l'air. Lors de la gélification, la solution initiale se rétracte lentement pour former le gel, emprisonnant les molécules

dopantes (voir le schéma de la figure 49). La concentration du dopant dans le xérogel est donc différente de la concentration initiale dans le mélange de précurseurs. Toutefois une mesure du rapport du volume final sur le volume initial permet de la calculer (mesure de rétreint). Ce facteur multiplicatif est en général voisin de 8.

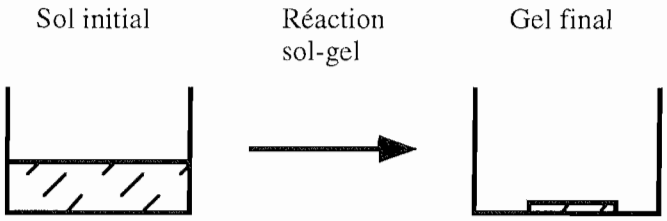


Figure 49. Séchage d'un échantillon dans le cas de l'hydrolyse lente.

Dans le cas de synthèse par hydrolyse contrôlée le rétreint ne se fait qu'en épaisseur et pas en largeur (voir le schéma de la figure 50). Une mesure du rétreint mène à un facteur correctif voisin de 3 dans ce cas.

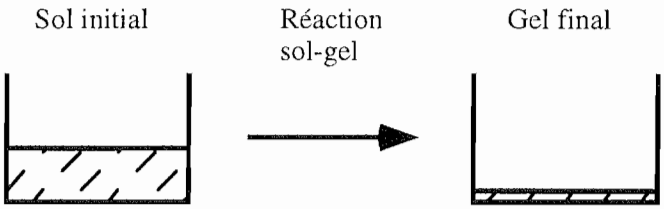


Figure 50. Séchage d'un échantillon dans le cas de l'hydrolyse contrôlée.

En tout état de cause, le rétreint varie d'une matrice à l'autre. La concentration ne semble donc pouvoir être déterminée de manière précise que si ce rétreint est mesuré à chaque fois. De plus, si les molécules sont piégées dans une matrice, les interactions dopant/matrice étant fortes, rien ne prouve que certaines d'entre elles ne sont pas modifiées ou détruites de telle sorte qu'elles ne soient plus actives pour le processus de transmission saturable. La connaissance de la concentration en dopant dans le gel est donc soumise à une incertitude qui peut être gênante lors de l'évaluation du nombre de molécules participant au processus de transmission saturable. On peut imaginer de faire une pré-expérience de "calibration" où le dopant serait en solution, sa concentration étant alors connue de façon précise. Mais étant donné que l'encagement dans des matrices xérogels peut modifier le comportement des molécules dopantes (on peut citer par

exemple les possibilités d'agrégation des molécules), et modifier le spectre d'absorption, cela ne permettrait pas de lever l'incertitude.

III.5.2 - Imprécisions dues aux mesures bruitées

Une autre source d'imprécision qui pénalise la qualité des extrapolations que l'on peut effectuer est le bruit existant sur les mesures.

Dans le cadre des expériences faites en utilisant un laser Nd:YAG émettant des impulsions de durée 8 ns à la longueur d'onde 532 nm, le bruit est très faible: le laser est en effet très stable d'un tir sur l'autre. On peut d'ailleurs le constater sur les différents résultats expérimentaux déjà présentés.

Par contre, dans le cadre des expériences menées avec un laser Nd:YAG émettant des impulsions de durée 30 ps à la longueur d'onde 532 nm, ce problème est beaucoup plus préjudiciable. En effet ce laser est très instable d'un tir sur l'autre. Il a ainsi été nécessaire de rajouter une voie de référence. Si elle permet de réduire le bruit des mesures, elle ne l'élimine pas et il n'est pas possible d'obtenir des courbes comparables à celles enregistrées en régime nanoseconde. Si l'on se reporte au paragraphe concernant l'influence du paramètre τ_2 sur le comportement de transmission saturable, on se rappelle que ce paramètre intervient dans l'éventuelle ré-augmentation de la transmission en régime picoseconde à très fortes fluences. Si ce temps augmente trop par rapport à la durée des impulsions picosecondes jusqu'à devenir du même ordre de grandeur, l'ASI perd son efficacité à très forte fluence et sa transmission recommence à augmenter pour des fluences de plus en plus basses. On pouvait donc supposer que les mesures faites en régime picoseconde mettraient en évidence une remontée de la transmission à forte fluence, ce qui aurait permis de chiffrer assez précisément la valeur de τ_2. Etant donné la qualité des expériences permise, si de telles petites remontées existent, le bruit des mesures les masque. Nous ne pouvons donc indiquer pour τ_2 qu'une limite supérieure mais pas inférieure. Par contre, en ce qui concerne l'efficacité de nos ASI, ces mesures ont prouvé la rapidité du phénomène et ainsi de la désexcitation de S_2.

Enfin dans le cadre des expériences faites en utilisant un oscillateur paramétrique optique émettant des impulsions de durée quelques nanosecondes accordables dans le visible, le bruit est également très important, l'énergie de sortie étant très instable d'un tir à l'autre. Dans ce cas, il a été nécessaire de rajouter une voie de référence pour améliorer la qualité des mesures. Pour les mesures effectuées avec des lasers à colorant accordables, la voie de référence n'a pas été nécessaire, la qualité des mesures étant bonne sans toutefois atteindre celle des mesures effectuées à 532 nm avec le laser Nd:YAG.

III.6 - CONCLUSION

En conclusion, nous avons vu qu'il existe un grand nombre de modèles utilisables pour simuler le comportement de transmission saturable. Dans le cas de nos échantillons xérogels, un modèle simple à quatre niveaux singulets nous a semblé être un bon compromis permettant une bonne compréhension du phénomène de transmission saturable sans avoir à faire d'approximations trop fortes. Le paramètre expérimental le plus important, que la modélisation permet alors de dégager, est la section efficace d'absorption moyenne des états excités et réexcités pendant la durée de l'impulsion lumineuse excitatrice. Nous verrons ultérieurement un grand nombre de résultats expérimentaux qui ont pu être extrapolés avec ce modèle pour différents composés. Toutefois, dans le cas de nos échantillons sol-gel, il faut l'utiliser avec quelques précautions lors du dépouillement de nos résultats, étant données les différentes sources d'erreur invoquées précédemment. Il reste néanmoins un outil très agréable pour la compréhension des phénomènes et surtout la prévision du comportement d'un échantillon dont les caractéristiques (épaisseur, concentration, ...) pourraient être modifiées comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit au chapitre VII.

Chapitre IV

Choix des matériaux étudiés.

Synthèse des échantillons.

Résultats obtenus.

IV.1 - INTRODUCTION

Ce chapitre est une présentation des différents travaux qui ont été entrepris pour synthétiser des échantillons dont le comportement de transmission saturable serait plus efficace. Les paragraphes concernant la synthèse des matériaux font d'avantage appel aux compétences des chercheurs du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique qu'aux miennes. Cependant, il serait absurde de leur donner une place réduite sous prétexte que je n'en suis qu'un artisan secondaire alors que toute l'étude dont fait l'objet ce mémoire repose sur eux. Dans les pages suivantes, je vais essayer de présenter avec mon vocabulaire d'étudiant en physique des études de chimie qui ont été menées pour l'élaboration des matériaux étudiés.

Les principales molécules connues pour présenter un comportement de transmission saturable en solution sont des molécules de la famille des phtalocyanines, naphtalocyanines, et des porphyrines, des molécules du type C_{60}, ou du type HITCI. Nous avons essayé d'incorporer ces différents types de molécules dans des matrices sol-gel. Pour chaque type de dopant, les premiers essais consistaient à doper les solutions de précurseurs initiales avec ces molécules organiques. La plupart des résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus avec ce type d'échantillons. Nous avons ensuite essayé d'améliorer la stabilité de nos échantillons en utilisant des méthodes différentes où ces molécules dopantes sont greffées sur les molécules de précurseurs initiales. Nous allons maintenant aborder plus en détail les études entreprises pour ces différents types de synthèses.

IV.2 - SYNTHÈSE D'ÉCHANTILLONS DOPÉS AVEC DES MOLÉCULES "COMMERCIALES" DE LA FAMILLE DES PORPHYRINES ET DES PHTALOCYANINES

IV.2.1 - Introduction

Les molécules de la famille des porphyrines et des familles qui en sont dérivées (phtalocyanines et naphtalocyanines) font partie des molécules ASI les plus étudiées. Elles sont représentées sur la figure 51. Chacune de ces familles est d'une très grande diversité. Prenons par exemple le cas des phtalocyanines.

Le choix de l'atome central M est très vaste: aluminium, fer, zinc, silicium, plomb, étain... pour n'en citer que quelques-uns; voire pas d'atome central mais deux atomes d'hydrogène sur deux atomes d'azote symétriques (phtalocyanine de base).

Selon la valence de cet atome central, la molécule aura plus ou moins de ligands (nom donné aux substituants L_1 et L_2 représentés sur la figure 51.b): aucun si cet atome central est le zinc. un s'il s'agit de l'aluminium, deux s'il s'agit du silicium. La diversité de ces ligands peut être très grande.

Il est possible d'obtenir des phtalocyanines très différentes en ajoutant d'autres substituants à la périphérie de la molécule.

On peut donc espérer une très grande diversité de comportements. Je présenterai d'abord les processus susceptibles d'améliorer le comportement de transmission saturable et qui ont donc guidé nos recherches sur les molécules à étudier et leur environnement. Hélas, la chimie de ces molécules est particulièrement délicate. En particulier, leur très faible solubilité demeure la difficulté majeure de notre étude pour les incorporer dans des matrices sol-gel. Pour contourner cette difficulté, nous avons été amenés à essayer différentes méthodes de synthèse avec des molécules de la famille des phtalocyanines. Je présenterai certaines de ces tentatives, parfois infructueuses, et qui ne concernent pas nécessairement les molécules connues pour être les meilleurs ASI, mais dont le but était de trouver des techniques applicables à cette famille de molécules.

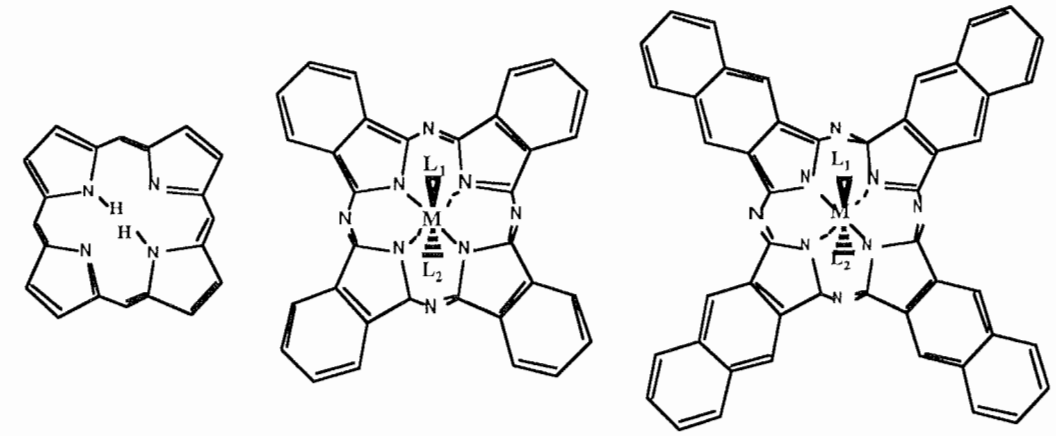


Figure 51. Différentes molécules issues de la famille des porphyrines

IV.2.2 - Concepts pour l'amélioration du comportement de transmission saturable

IV.2.2.1 - Introduction

On s'aperçoit dans la littérature que le comportement de transmission saturable s'améliore si l'on remplace l'atome central d'aluminium par un atome plus lourd (étain, plomb) [73]. Pour mieux comprendre ces phénomènes, on peut revenir sur des notions de photophysique moléculaire.

Pour une molécule donnée, par exemple une chloro-alumino-phtalocyanine, il est possible de modifier ses processus de désexcitation après l'avoir excitée dans l'état S_1 par une impulsion de pompe [60]. Il s'agit en fait de favoriser la transition $S_1 \rightarrow T_1$ aux dépens de la désexcitation classique $S_1 \rightarrow S_0$. Ceci peut être fait de deux manières:

- en modifiant la molécule elle-même. On parlera de "quenching" interne,
- ou en modifiant l'environnement de la molécule. On parlera alors de "quenching" externe.

Nous avons vu l'importance des voies de désexcitation des molécules sur le comportement de transmission saturable dans les chapitres II et III. Cela montre tout l'intérêt qui peut être tiré de ces techniques. Je vais donc maintenant revenir sur ces deux processus, et essayer de voir dans quelle mesure ils peuvent être mis à profit.

IV.2.2.2 - "Quenching" interne

Les transitions singulet-triplet sont des transitions de spin interdites. Toutefois elles apparaissent grâce à des effets de couplage spin-orbite entre les fonctions d'onde des états singulets et triplets. Ce couplage spin-orbite augmente si l'on travaille avec un atome de numéro atomique Z plus élevé, entraînant une augmentation de la probabilité de transition singulet-triplet. On parle d'effet de l'atome lourd. Si l'on remplace l'atome central d'une phtalocyanine d'aluminium par un atome de numéro atomique plus grand, on augmente donc la probabilité de désexcitation de S_1 vers l'état triplet T_1 et par conséquent le comportement de transmission saturable. C'est ce qui est observé en prenant des phtalocyanines d'étain ou de plomb.

Nous avons essayé d'incorporer ces molécules dans nos matrices sol-gel, mais leur très faible solubilité reste le problème majeur, en particulier pour les phtalocyanines de plomb.

IV.2.2.3 - "Quenching" externe

Il est également possible d'utiliser l'effet de l'atome lourd mais de manière externe à la molécule, en substituant dans l'environnement de la molécule des atomes par des atomes de numéro atomique plus grand (modification de la nature du solvant). On parle alors de "quenching" externe. Cependant les phtalocyanines sont très peu solubles, et notre choix de solvants pour faire des échantillons xérogels est très faible voire parfois nul. Nous n'avons donc pas pu mettre à profit cet effet.

IV.2.2.4 - Travail en milieu désoxygéné

Il existe d'autres effets pouvant être utilisés pour augmenter la probabilité de transition singulet→triplet, en particulier la présence d'oxygène dans la solution contenant les composés aromatiques étudiés. Cet effet a été utilisé en particulier pour réaliser des lasers à colorant continus. Si l'on fait barboter des molécules aromatiques dans de l'oxygène, on diminue leur probabilité de passer dans un état triplet. Elles peuvent donc émettre par émission stimulée plus longtemps.

Dans notre cas, dans le but d'augmenter le taux de passage vers l'état triplet, nous avons étudié une solution désoxygénée contenant des chloro-alumino-phtalocyanines. Nous avons mesuré sa transmission en fonction de l'énergie incidente pour des impulsions de durée 8 ns environ à 532 nm. Les résultats qui ont été obtenus avec une cuve oxygénée et une cuve identique désoxygénée avec la même concentration en chloro-alumino-phtalocyanines sont présentés sur la figure 52.

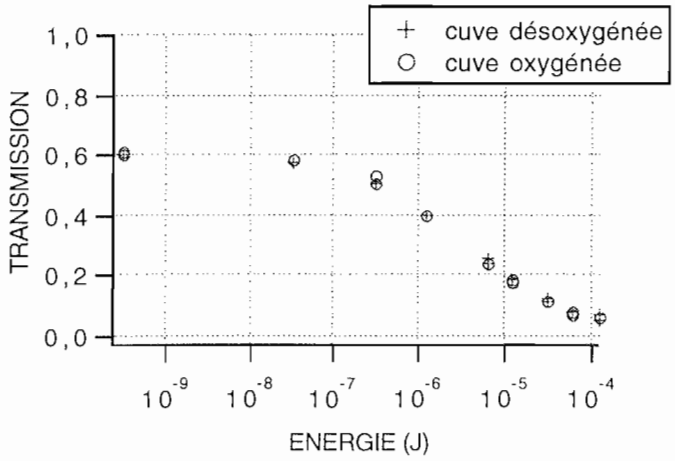


Figure 52. Étude de l'influence de l'oxygène sur le comportement de transmission saturable d'une cuve de 2 mm remplie de chloro-alumino-phtalocyanine.

Ces mesures indiquent qu'il n'y a pas d'effet de la désoxygénation avec nos molécules de ClAlPc.

IV.2.2.5 - Conclusion

Il existe différents processus utilisables pour modifier les voies de désexcitation d'une molécule aromatique qui a été excitée vers S_1. Mais, le problème qui se pose pour les mettre en oeuvre dans notre cas reste la très faible solubilité de nos phtalocyanines. Pour y remédier, nous avons fait différentes tentatives de greffage, complexation ... pour incorporer ces molécules dans nos matrices xérogels. Je vais présenter dans les paragraphes suivants certains de ces essais.

IV.2.3 - Greffage d'une phthalocyanine sur un précurseur de silice

IV.2.3.1 - Différents essais effectués

IV.2.3.1.1 - Introduction

Nous présentons dans les paragraphes suivants différents essais effectués pour greffer des molécules de la famille des phtalocyanines sur un des précurseurs du procédé sol-gel. Le but de telles manipulations est d'obtenir des échantillons plus stables thermiquement et chimiquement. Les différents essais n'ont pas été nécessairement effectués sur des molécules optimisées pour le comportement de transmission saturable mais sur des phtalocyanines disponibles et dont les groupements semblent permettre le greffage. Il s'agit en fait d'une recherche de méthodes qui pourraient être applicables pour cette famille de molécules. Certains essais ont été infructueux. Nous avons tout de même pu greffer une phtalocyanine de zinc dans des matrices MTEOS et VTEOS. Cette molécule n'est pas des plus intéressantes pour faire de la limitation optique mais l'étude de ces échantillons a tout de même permis de soulever un problème important qui apparaît pour de fortes concentrations.

IV.2.3.1.2 - Essai n°1

IV.2.3.1.2.1 - Principe

Nous pouvons présenter les différentes phases de l'expérience:

- utiliser une phtalocyanine possédant des substituants sulfonés,
- préparer le chlorure d'acide correspondant par action du chlorure de thionyle

$$R\text{-}SO_3H \rightarrow R\text{-}SO_2Cl \quad ,$$

- faire réagir le chlorure d'acide sur un alkoxyde fonctionnalisé (l'aminopropyl-triethoxysilane $(C_2H_5O)_3\text{-}Si(CH_2)_3\text{-}NH_2$ ou APTEOS) pour obtenir un lien covalent amide entre la phtalocyanine et le précurseur sol-gel,

$$RSO_2Cl + R'NH_2 \rightarrow RSO_2\text{-}NHR' + HCl \quad .$$

Au cours des différentes étapes les caractérisations sont effectuées par spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire (^1H et ^{13}C).

IV.2.3.1.2.2 - Mise en oeuvre

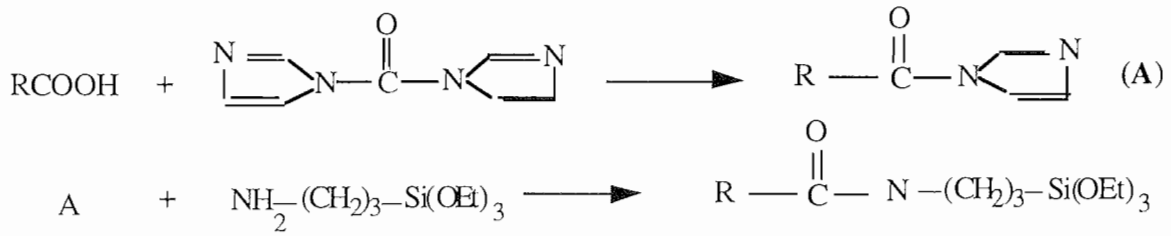
On utilise la phtalocyanine commerciale suivante: Nickel (II) phtalocyanine tetrasulfonic acid, tetrasodium salt. La procédure expérimentale utilisée dérive de celle décrite dans un brevet US [74].

Après action du chlorure de thionyle, le chlorure d'acide réagit sur la butylamine pour conduire à un amide qui est identifié par spectrométrie de masse. Malheureusement la procédure n'est pas efficace dans le cas de l'alkoxysilane fonctionnalisé. Les ennuis proviennent de la libération de HCl qui provoque une polymérisation par réaction sur les groupes alkoxy du précurseur sol-gel.

IV.2.3.1.3 - Essai n°2

IV.2.3.1.3.1 - Principe

Il s'agit ici d'utiliser une méthode douce d'amidation d'une fonction acide par le carbonyldiimidazole pour éviter la présence d'acide chlorhydrique:



IV.2.3.1.3.2 - Mise en oeuvre

On utilise une phtalocyanine non métallée commerciale: phtalocyanine tetrasulfonic acid. Après réaction, le pic caractéristique de la fonction amide n'est pas détecté en infrarouge. En fait, il apparaît un double problème:

- les fonctions alkoxy du précurseur sol-gel ne résistent pas à l'acidité de la phtalocyanine sulfonée,
- l'amide formé est hydrolysé en imidazole par l'eau de cristallisation de la phtalocyanine. Les phtalocyanines sulfonées sont complexées par l'eau et la déshydratation complète est pratiquement impossible.

IV.2.3.1.4 - Essai n°3

IV.2.3.1.4.1 - Principe

On utilise la réaction d'une aminophtalocyanine et d'un alkoxyde fonctionnalisé portant une fonction isocyanate (ICPTEOS):

$$RNH_2 + O{=}C{=}N{-}(CH_2)_3{-}Si(OEt)_3 \longrightarrow R{-}\overset{H}{N}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{N}{-}(CH_2)_3{-}Si(OEt)_3$$

IV.2.3.1.4.2 - Mise en oeuvre

On utilise une tétra aminophtalocyanine de zinc commerciale qui est séchée sous vide à 150-200°C pendant une nuit. Un reste d'eau de complexation de la phtalocyanine provoque une hydrolyse partielle de l'isocyanate qui peut alors réagir sur lui même pour donner l'urée.

Le produit final a été caractérisé par infrarouge, résonance magnétique nucléaire et spectrométrie de masse. Ces différentes études attestent de l'efficacité du greffage.

IV.2.3.1.4.3 - Introduction dans les matrices

La phtalocyanine de zinc greffée a pu être introduite dans des matrices hybrides organiques-inorganiques (MTEOS, VTEOS) en utilisant le THF comme solvant (concentration 10^{-4} et $2*10^{-4}$) et la technique d'hydrolyse contrôlée.

IV.2.3.2 - Analyse des échantillons où des phtalocyanines de zinc ont pu être greffées sur un précurseur

IV.2.3.2.1 - Introduction

Nous avons donc pu greffer des phtalocyanines de zinc sur des matrices MTEOS et VTEOS. Ces molécules ne sont pas connues pour présenter un comportement de transmission saturable mais nous pouvons tout de même en faire une première analyse optique.

IV.2.3.2.2 - Spectre d'absorption des échantillons synthétisés

Nous avons ainsi enregistré le spectre d'absorption de l'échantillon synthétisé avec la matrice VTEOS. Il est reporté sur la figure 53.

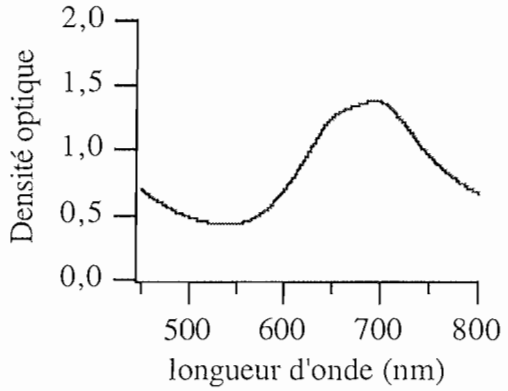


Figure 53. Spectre d'absorption d'une matrice VTEOS sur laquelle ont été greffées des phtalocyanines de zinc.

Il ressort de cette étude qu'il ressemble peu au spectre d'absorption classique d'une phtalocyanine. En plus d'une forte zone d'absorption vers 700 nm, on peut noter un épaulement autour de 650 nm. Si l'on se réfère à des études faites concernant l'agrégation des phtalocyanines en solution [61], cette zone d'absorption ressemble à celle d'une forme dimère: à forte concentration les molécules en forme d'assiette s'empilent les unes sur les autres donnant naissance à une forme dimère de propriétés optiques modifiées. Ceci est d'autant plus possible dans le cas d'une phtalocyanine de zinc que ces molécules n'ont pas de ligand axial et peuvent s'empiler facilement. Pour pouvoir comparer, nous avons dopé une matrice VTEOS avec des phtalocyanines de zinc de la même famille avec une très faible concentration. Le spectre d'absorption observé avec cet

échantillon est reporté sur la figure 54. Dans ce cas on reconnaît bien le spectre d'absorption typique d'une phtalocyanine.

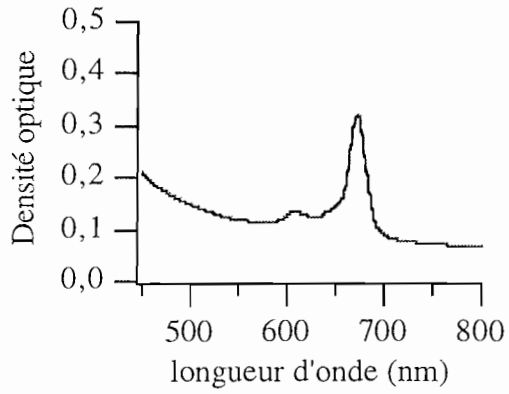


Figure 54. Spectre d'absorption d'une matrice VTEOS dopée avec des phtalocyanines de zinc à une très faible concentration.

Une étude de la transmission en fonction de la fluence incidente a ensuite été entreprise à 532 nm avec des impulsions de quelques nanosecondes de durée. Elle n'a pas révélé de comportement de transmission saturable pour aucun de ces échantillons.

Toutefois cette étude met en évidence un point très important: lorsque la concentration en phtalocyanine augmente, il y a des risques d'agrégation de ces molécules. De tels processus de dimérisation des phtalocyanines dans des matrices solgel ont également été observés par d'autres groupes [75]. L'apparition d'une forme dimère dont les caractéristiques optiques sont différentes pourrait pénaliser le comportement de transmission saturable dans le cas des autres phtalocyanines utilisées.

IV.2.4 - Complexation de phtalocyanines et porphyrines

IV.2.4.1 - Principe

Nous avons également entrepris la complexation d'une porphyrine de zinc par un alkoxyde portant un groupe azoté donneur d'électrons: aminopropyltriéthoxysilane (APTEOS) ou imidazoline 1yl propyltriethoxysilane (IPTEOS).

IV.2.4.2 - Résultats:

IV.2.4.2.1 - Phtalocyanines:

Nous avons tenté la complexation avec différentes phtalocyanines. Nous pouvons résumer les résultats obtenus dans ces différents cas:

- phtalocyanine de plomb: aucune complexation (pas de mise en solution),

- phtalocyanine d'étain II: oxydation spontanée $Sn^{II} \rightarrow Sn^{IV}$, pas de complexation pour Sn^{IV},

- phtalocyanine de zinc: apparition d'une coloration bleue due à la complexation par IPTEOS. Les différentes caractérisations (intégration des pics en RMN ^1H et pic à M=851 en spectrométrie de masse) indiquent qu'un seul équivalent d'IPTEOS est complexé par la phtalocyanine.

IV.2.4.2.2 - Porphyrine

Nous avons également fait des tentatives avec une porphyrine:

- porphyrine de zinc: la complexation est détectée par spectrométrie UV-visible et par RMN.

IV.2.4.3 - Introduction des complexes dans les gels:

IV.2.4.3.1 - Complexe phtalocyanine de zinc - IPTEOS.

La phtalocyanine de zinc complexée a été introduite dans des matrices inorganiques (TEOS, AlOSi) et des matrices hybrides organiques-inorganiques (MTEOS, VTEOS) en utilisant la technique d'hydrolyse lente. Dans tous les cas, on observe une dégradation de la molécule qui se manifeste par une décoloration au cours du séchage du gel.

IV.2.4.3.2 - Complexe porphyrine de zinc - IPTEOS.

La porphyrine de zinc complexée a été introduite (concentrations de 10^{-4} et $5{,}5.10^{-4}$) dans des matrices inorganiques (TEOS) et des matrices hybrides organiques-inorganiques (MTEOS, VTEOS) en utilisant l'acétone comme solvant et la technique d'hydrolyse rapide. Le complexe semble stable dans les différentes matrices.

IV.2.4.3.3 - Conclusion

Les réactions de greffage et de complexation, utilisant des alkoxydes fonctionnalisés ont permis l'introduction de certaines phtalocyanines et porphyrines dans divers matrices sol-gel. Hélas, ce ne sont pas les plus intéressantes pour notre étude optique. Notre effort porte actuellement sur la complexation et le greffage des phtalocyanines de plomb et de silicium. Ces molécules sont peu solubles dans les solvants classiques, mais elles présentent de bien meilleures caractéristiques pour la propriété de transmission saturable. Les différents essais entrepris avec des molécules de cette famille qui viennent d'être présentés sont une première approche pour y parvenir.

IV.3 - DISPERSION DE TETRABENZOPORPHYRINES "ARTISANALES" DANS DES MATRICES XÉROGELS

IV.3.1 - Introduction

Nous avons vu que l'une des difficultés majeures de l'étude consiste à disposer de molécules efficaces en tant qu'ASI, et qui soient solubles dans les solvants usuels compatibles avec le procédé solgel. S'il est possible d'en trouver certaines commercialement, il ne s'agit pas nécessairement des plus efficaces. Quand à celles qui pourraient être très efficaces, leur solubilité est souvent insuffisante (phtalocyanines et naphtalocyanines d'étain...). Pour remédier à cette difficulté, nous avons parfois travaillé en collaboration avec des laboratoires de chimistes organiciens qui synthétisent des molécules de comportement intéressant et suffisamment solubles pour l'utilisation que nous en faisons.

Dans ce paragraphe sont présentés les résultats obtenus avec des échantillons xérogels dopés avec différentes molécules de la famille des porphyrines. Ces molécules ont été synthétisées par S.A. Vinagradov et D.F. Wilson (Departement of biochemistry and biophysics, université de Pennsylvanie, Philadelphie, États-Unis), puis incorporés dans des matrices xérogels au laboratoire de Physique de la Matière Condensée.

Dans le chapitre V, nous présenterons également des résultats obtenus avec des naphtalocyanines de silicium synthétisées à l'Institut Charles Sadron de l'Université de Strasbourg.

IV.3.2 - Nature des molécules dopantes

Trois types de molécules ont été synthétisées puis étudiées:

- la molécule de tetraphenyltetrabenzoporphyrine de palladium notée PdTPTBP,
- la molécule de tetrabenzoporphyrine d'étain notée $Sn(OH)_2TBP$,
- la molécule de tetraphenyltetrabenzoporphyrine de zinc notée ZnTPTBP.

IV.3.3 - Synthèse des échantillons xérogels

Ces trois molécules, présentant une très bonne solubilité, ont pu être incorporées sans difficulté dans une matrice MTEOS préparée par hydrolyse contrôlée. La

transmission linéaire des échantillons est voisine de 60%. Il s'agit toujours de synthétiser des échantillons suffisamment transmetteurs face à de faibles fluences incidentes. Mais ils doivent être suffisamment concentrés pour pouvoir mettre en évidence un comportement de transmission saturable, même s'il est peu important. Il serait dommage d'abandonner une molécule initialement peu prometteuse s'il suffit de peu pour améliorer son efficacité, 60% est alors une valeur permettant un bon compromis.

IV.3.4 - Résultats expérimentaux

IV.3.4.1 - Introduction

Nous avons mesuré la transmission des différents échantillons synthétisés en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de 8 nanosecondes de durée à la longueur d'onde 532 nm. Les fluences d'excitation varient entre 10^{-5} J/cm^2 et 20 J/cm^2. Pour les différents échantillons, d'épaisseur 1 mm environ, le seuil de dommage des matrices a été observé autour de 15 J/cm^2. Les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants. Les densités qui ont pu être induites entre 10^{-5} J/cm^2 et 10 J/cm^2, ainsi que le seuil d'activation de chaque échantillon sont également reportés.

IV.3.4.2 - Porphyrine de palladium

Les résultats obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des PdTPTBP sont présentés sur la figure 55.

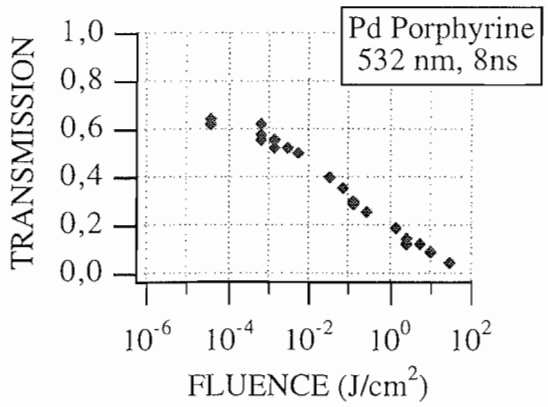


Figure 55. Mesures de la transmission d'une matrice MTEOS dopée avec des molécules de PdTPTBP en fonction de la fluence incidente, pour des impulsions de durée 8 ns environ à la longueur d'onde 532 nm.

On peut résumer les caractéristiques principales de cet échantillon:

- la densité optique induite est égale à 0,9,
- le seuil d'activation du matériau est de 30 mJ/cm^2 (définition expérimentale du chapitre II).

IV.3.4.3 - Porphyrine d'étain

Les résultats obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des $Sn(OH)_2TBP$ sont présentés sur la figure 56.

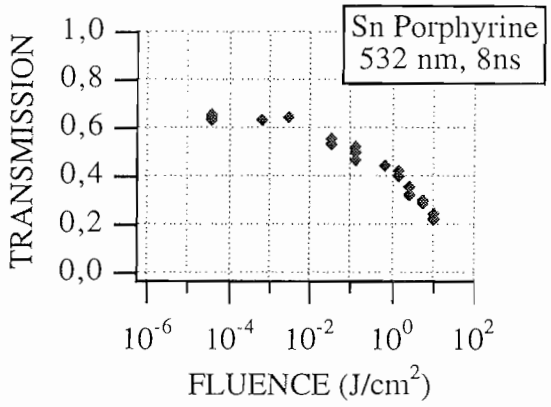


Figure 56. Mesures de la transmission d'une matrice MTEOS dopée avec des molécules de $Sn(OH)_2TBP$ en fonction de la fluence incidente, pour des impulsions de durée 8 ns environ à la longueur d'onde 532 nm.

Les caractéristiques principales de cet échantillon sont les suivantes:

- la densité optique induite est égale à 0,46,
- le seuil d'activation du matériau est de 140 mJ/cm^2 (définition expérimentale du chapitre II).

IV.3.4.4 - Porphyrine de zinc

Les résultats obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des ZnTPTBP sont présentés sur la figure 57.

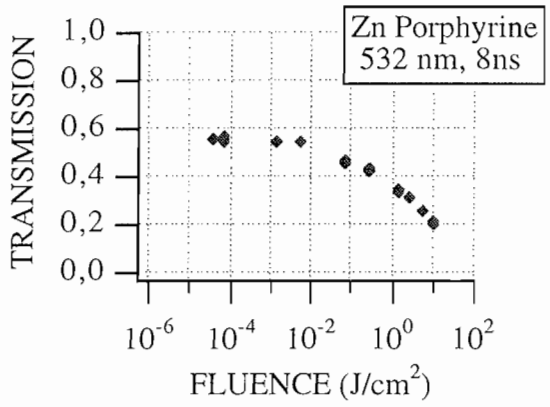


Figure 57. Mesures de la transmission d'une matrice MTEOS dopée avec des molécules de ZnTPTBP en fonction de la fluence incidente, pour des impulsions de durée 8 ns environ à la longueur d'onde 532 nm.

Les caractéristiques principales de cet échantillon sont les suivantes:

- la densité optique induite est égale à 0,45,
- le seuil d'activation du matériau est de 140 mJ/cm^2 (définition expérimentale du chapitre II).

IV.3.4.5 - Commentaires

Les résultats obtenus avec les porphyrines de **palladium** sont tout particulièrement intéressants: si la densité induite ne dépasse pas celle qui a pu être induite avec des phtalocyanines d'aluminium, le seuil d'activation de ce matériau est en revanche beaucoup plus faible (30 mJ/cm^2 au lieu de 100 mJ/cm^2 pour une même transmission linéaire).

Pour les porphyrines d'étain et de zinc, on trouve des seuils d'activation plus élevés que celui obtenu avec des phtalocyanines d'aluminium. La densité induite est quant à elle beaucoup plus faible.

IV.4 - SYNTHÈSE D'ÉCHANTILLONS DOPÉS AVEC DES MOLÉCULES DE HITCI

IV.4.1 - Description des molécules dopantes.

Une autre molécule dont le comportement de transmission saturable est très intéressant est la molécule notée HITCI sous une forme abrégée [10]. Sa formule développée et son nom exact sont indiqués sur la figure 58. Nous avons étudié les conditions de dispersion des molécules de ce type connues pour présenter en solution le comportement recherché.

1, 1', 3, 3, 3', 3',-Hexamethylindotricarbocyanine Iodide (HITCI)

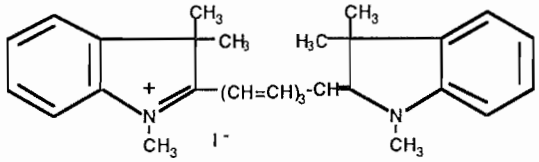


Figure 58. Schéma de la molécule HITCI.

IV.4.2 - Synthèse de xérogels dopés avec des molécules HITCI.

En utilisant l'éthanol comme solvant et le procédé d'hydrolyse lente, nous avons élaboré des gels de MTEOS, VTEOS et TEOS, dopés avec ces différentes molécules (la concentration en dopants est de 10^{-4} mol/l). En utilisant le procédé d'hydrolyse contrôlée, des gels de MTEOS et VTEOS dopés avec HITCI (concentration en dopants de 5.10^{-4} mol/l) ont été obtenus. Le spectre de fluorescence des gels dopés avec HITCI présente deux bandes dans le visible centrées respectivement à 440 et 820 nm (figure 59). Nous verrons ultérieurement les résultats obtenus qui ont mis en évidence un effet important de la matrice pour ces composés.

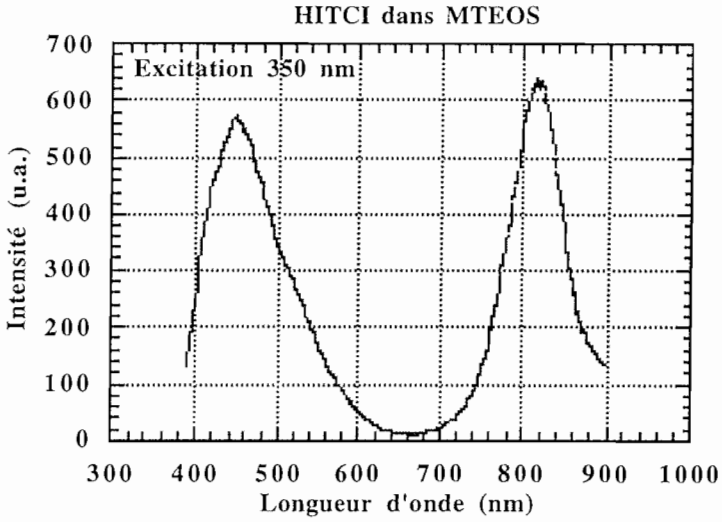


Figure 59. Spectre de fluorescence de molécules de HITCI dispersées dans une matrice de MTEOS.

IV.5 - SYNTHÈSE D'ÉCHANTILLONS DOPÉS AVEC DES FULLERÈNES (C_{60})

IV.5.1 - Introduction

Une autre molécule à laquelle nous nous sommes intéressés est le C_{60}. Elle est représentée schématiquement sur la figure 60. Possédant un grand nombre d'électrons π délocalisés, elle présente de fortes non-linéarités et en particulier un comportement de transmission saturable en solution à 532 nm.

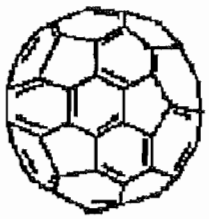


Figure 60. Molécule du type C_{60}

Nous avons d'abord synthétisé un échantillon où les molécules de C_{60} sont simplement dispersées dans la matrice hôte. Cet échantillon ne s'est pas avéré stable chimiquement. Il s'est en effet effrité après quelques mois. Pour améliorer cette stabilité du matériau, nous avons alors essayé de greffer la molécule sur la matrice. Cela présente évidemment le risque de perdre la délocalisation des électrons π et donc de réduire fortement les non-linéarités de la molécule.

IV.5.2 - Greffage du fullerène (C_{60} - C_{70}) sur le réseau de silice

Un mélange de fullerène (C_{60} - C_{70}) a été fonctionnalisé par addition nucléophile du 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) sur des doubles liaisons C=C (figure 61). Le principe de l'addition d'une amine sur le fullerène est décrit dans les références [76] et [77].

Le mélange de fullerène est mis en solution à 50°C dans un excès d'APTES (concentration de 10^{-2} mol/l). Après complète dissolution, le liquide obtenu est brun-orangé. Il est ensuite mélangé à un sol de MTEOS ou de VTEOS préparé par la technique d'hydrolyse rapide. Dans ces conditions, le milieu basique catalyse la condensation des fonctions silanols et le temps de gélification est très court (2 minutes). Après gélification, les échantillons sont séchés à l'air pendant une semaine. Par rapport à un échantillon où le fullerène est dispersé dans la matrice gel, on note un déplacement vers le bleu de la bande de fluorescence (figure 62), classiquement observé pour ce type de greffage.

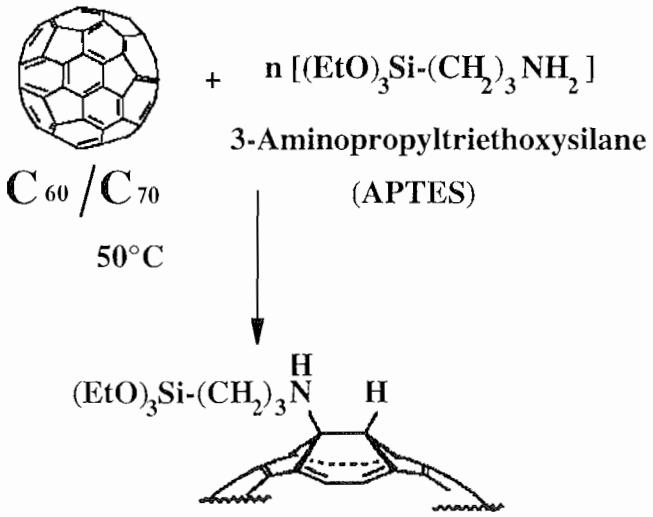


Figure 61. Réaction du fullerène avec un précurseur alkoxyde fonctionnalisé.

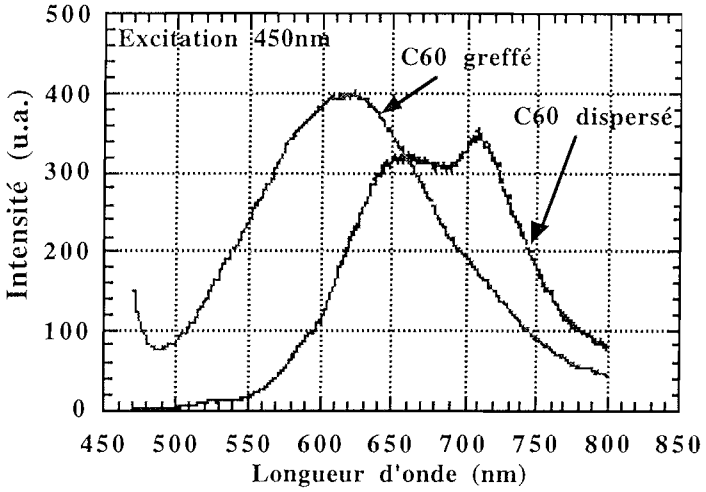


Figure 62. Spectres de fluorescence du fullerène dispersé et greffé dans une matrice de MTEOS.

IV.5.3 - Résultats expérimentaux à 532 nm

Dans le cas des échantillons de C_{60} mélangé avec du C_{70} (notés $C_{60/70}$) les résultats obtenus indiquent que le greffage affecte assez nettement le comportement des molécules ASI [71]. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 63: la densité optique qui a pu être induite en solution est environ D = 1 avec la solution dispersée en $C_{60/70}$ et D = 0,6 avec la solution greffée. Des résultats semblables ont été obtenus avec des échantillons solides. La densité induite est D = 1 dans le cas d'un échantillon dispersé [56], et D = 0,6 avec l'échantillon greffé. L'échantillon greffé est donc légèrement moins intéressant à 532 nm dans le régime nanoseconde. Toutefois sa stabilité mécanique et chimique est meilleure. En effet l'échantillon "dispersé" s'est détruit en quelques mois.

Si l'on se réfère aux spectres de fluorescence enregistrés avec les échantillons où le fullerène est dispersé ou bien greffé (figure 62), on peut supposer que la différence de comportement observée est due à un décalage en énergie introduit par le greffage. On devrait alors retrouver les mêmes caractéristiques avec l'échantillon greffé que celles observées avec l'échantillon dispersé à 532 nm, en utilisant une longueur d'onde d'étude légèrement différente. En fait les mesures faites à d'autres longueurs d'onde montrent que ce n'est pas le cas.

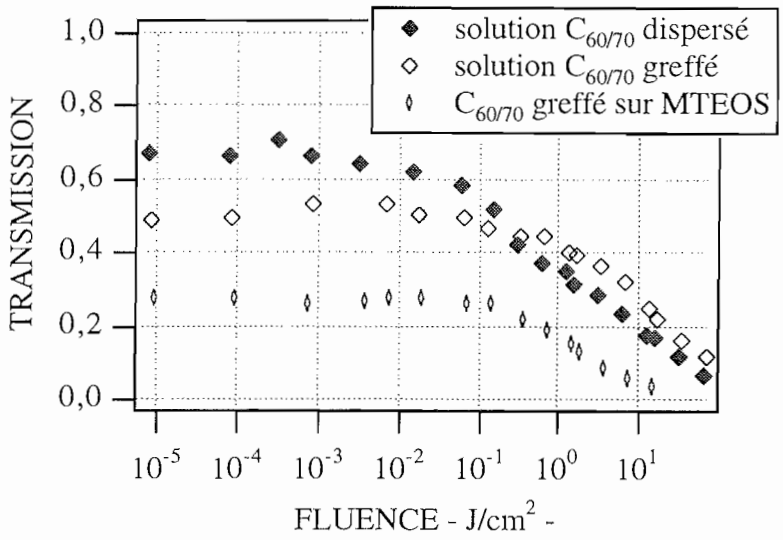


Figure 63. Points expérimentaux représentant la transmission de solutions de $C_{60/70}$ dispersé et greffé et d'une matrice greffée avec des molécules de $C_{60/70}$ en régime nanoseconde.

IV.6 - CONCLUSION

J'ai présenté dans ce chapitre les différentes voies qui ont été explorées dans le but de synthétiser des composés présentant un comportement de transmission saturable. Dans le cadre des études concernant la famille des phtalocyanines, nous nous sommes fréquemment heurtés à leur faible solubilité pour pouvoir synthétiser des échantillons plus efficaces. C'est en particulier le cas des phtalocyanines de plomb pour ne citer qu'elles. Pour améliorer la stabilité de nos échantillons, des techniques de greffage ont été développées. Ainsi les phtalocyanines de zinc ont pu être greffées sur des matrices xérogels. Peu intéressants pour faire de la limitation optique, ces échantillons ont tout de même soulevé le problème du risque d'agrégation des molécules de ce type. En utilisant des molécules "artisanales" de la famille des tetrabenzoporphyrines, il a été possible de synthétiser des échantillons très efficaces pour faire de la limitation optique.

D'autres types de molécules ont également pu être incorporées dans des matrices xérogels. C'est le cas de molécules de fulleréne (C_{60}). Les échantillons obtenus ont présenté un comportement de transmission saturable. Pour améliorer leur stabilité, nous avons synthétisé de nouveaux échantillons où ces molécules étaient greffées sur la matrice, malgré le risque évident de briser la délocalisation des électrons π. Cet échantillon a encore montré un comportement de limiteur optique, mais avec un seuil plus

élevé à 532 nm. Enfin des échantillons dopés avec des molécules HITCI ont été synthétisés.

La comparaison des performances obtenues avec les différents matériaux étudiés ne peut se faire objectivement que s'ils sont étudiés à différentes longueurs d'onde. Le bon comportement d'un échantillon enregistré à une longueur d'onde ne saurait condamner un autre moins bon à cette même longueur d'onde. Rien ne dit qu'il ne serait pas largement meilleur dans un autre domaine spectral. De plus l'étude spectrale d'un échantillon permettra de déterminer sa plage spectrale d'efficacité et de voir s'il est susceptible d'être utilisé comme limiteur sur l'ensemble du spectre visible. Ce point recouvre en fait deux aspects: un échantillon sera intéressant sur un domaine de longueur d'onde s'il n'est pas trop absorbant dans cette plage, et s'il y présente une saturation de la transmission.

Les résultats obtenus à différentes longueurs d'onde avec les principaux échantillons sont présentés au chapitre V. Certains nous ont ensuite conduit à mener des études bibliographiques concernant le choix des matériaux à synthétiser. À partir de ces études nous avons pu synthétiser de nouveaux matériaux. Les résultats qui ont été obtenus avec eux seront également présentés dans ce chapitre.

Chapitre V

Étude à différentes longueurs d'onde de quelques échantillons ASI.

V.1 - DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX UTILISÉS POUR MENER CETTE ÉTUDE.

V.1.1 - Introduction.

Nous avons présenté dans le chapitre II des échantillons sol-gel présentant un comportement de transmission saturable à la longueur d'onde de 532 nm en régime impulsionnel nanoseconde. Ils seraient par conséquent susceptibles de faire de la limitation optique à cette longueur d'onde. Il est toutefois évident que, dans cette optique, étant donné le développement des sources accordables, il est indispensable de disposer de matériaux eux-mêmes actifs sur de telle plages de longueurs d'onde. Il est donc nécessaire d'étudier ces différents échantillons à différentes longueurs d'onde. Le comportement observé est-il efficace sur une plage importante et en particulier dans tout le domaine visible?

Nous présentons dans ce chapitre le comportement observé pour 4 types de molécules: les chloro-alumino-phtalocyanines déjà étudiées à 532 nm, les molécules de HITCI et des molécules de vanadyl-phtalocyanines et des molécules de la famille des naphtalocyanines de silicium, toutes incorporées dans des matrices sol-gel. Nous verrons dans le cas de la molécule HITCI, que la matrice utilisée peut influencer le comportement de transmission saturable observé. Les différents résultats expérimentaux obtenus ont été extrapolés en utilisant le modèle à 4 niveaux présenté au chapitre III. Les valeurs des sections efficaces d'absorption de S_0 vers S_{1h} et de S_{1b} vers S_2 obtenues aux différentes longueurs d'onde nous permettent de pouvoir tracer, sur la même figure, les spectres d'absorption de l'état fondamental et des états excités de ces molécules. Cela permet de résumer les zones d'efficacité de ces différents échantillons. Mais avant de commenter ces différents résultats, nous allons présenter les sources agiles en longueur d'onde qui ont été développées pour mener cette étude.

V.1.2 - Montage expérimental utilisant un oscillateur paramétrique optique.

V.1.2.1 - Principe de l'oscillateur paramétrique

La source accordable adaptée, que nous avons développée pour cette étude, est un oscillateur paramétrique optique (OPO) nanoseconde. Ce type de source peut émettre des impulsions de quelques nanosecondes de durée et de longueur d'onde comprise entre 400 nm et 800 nm. Le mécanisme général du mélange paramétrique est présenté schématiquement sur la figure 64.

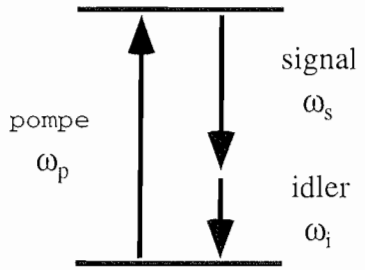


Figure 64. Schéma de principe de l'amplification paramétrique.

Dans un matériau non-linéaire, un photon de pompe de pulsation ω_p est converti en un photon signal de pulsation ω_s et un photon idler de pulsation ω_i. Dans notre cas, le matériau non-linéaire est un cristal de β-borate de baryum (BBO). Le faisceau de pompe est issu d'un laser impulsionnel Nd:YAG triplé en fréquence à la longueur d'onde 353 nm. En modifant l'orientation du cristal, on modifie les conditions d'accord de phase des différents faisceaux signal, pompe et idler, et par conséquent les longueurs d'onde des faisceaux signal et idler de sortie. Dans le cas du BBO pompé à 353 nm, le faisceau signal est accordable entre 400 nm et 800 nm, le faisceau idler l'étant dans une plage infrarouge suivant la relation: $\omega_p = \omega_s + \omega_i$. Si l'on utilise soit le faisceau signal, soit le faisceau idler, on peut disposer d'un faisceau accordable entre 400 nm et 2 μm.

Dans la pratique, pour obtenir un véritable faisceau signal d'énergie suffisante, le cristal est placé dans une cavité résonnante où le faisceau signal engendré peut osciller. On peut faire une analogie avec les laser en parlant d'amplification dans le cristal; toutefois il s'agit d'amplification "par gain non-linéaire" et non "par émission stimulée":

Le début d'une impulsion pompe crée dans le cristal des photons signal par mélange paramétrique. Après réflexion sur le miroir de sortie de cette cavité, ces photons signal repassent dans le cristal où la suite de l'impulsion de pompe est en train d'engendrer de nouveaux photons signal par mélange paramétrique. Les quelques photons signal du début sont amplifiés par les nouveaux photons signal créés etc... , jusqu`à obtenir une véritable impulsion de photons signal, suffisamment énergétique. Le miroir de sortie étant traité à 90% de réflexion, cette impulsion finit par sortir de la cavité et peut être utilisée pour l'étude de nos échantillons. En modifiant l'orientation du cristal dans la cavité et ainsi les conditions d'accord de phase, le faisceau signal est accordable en longueur d'onde. Cela signifie évidemment que les miroirs de la cavité doivent être efficaces sur tout le domaine de longueur d'onde d'étude pour permettre une oscillation des photons signal quelle que soit la longueur d'onde. Ce sont eux, par leurs traitements, qui limitent en général le domaine d'accordabilité de l'OPO.

Dans le cas où l'on ferait également résonner l'idler, on parlerait de cavité doublement résonnante. Ce n'est pas notre cas.

V.1.2.2 - Montage expérimental

Pour étudier nos échantillons à différentes longueurs d'onde, nous avons utilisé un oscillateur paramétrique optique. Le schéma du montage utilisé incluant l'OPO et le banc de test de nos échantillons est représenté sur la figure 65.

On peut décrire le montage un peu plus en détails. La taille du faisceau de pompe est réduite à un diamètre d'environ 4 mm par un dispositif afocal comprenant une lentille convergente et une lentille divergente de manière à assurer le pompage du cristal le plus efficace possible. Les miroirs M_1 et M_2 sont transparents dans l'UV pour laisser passer le faisceau pompe et permettre le pompage. Un filtre absorbant l'ultraviolet placé à la sortie de l'OPO permet d'éliminer les restes de la pompe. M_1 et M_2 sont réfléchissants à 100% et 70% respectivement entre 400 nm et 700 nm pour permettre l'oscillation du faisceau signal. Le miroir M_3 est transparent dans l'infrarouge sous une incidence de 45° et permet d'éliminer le faisceau idler. Le diaphragme permet de sélectionner la partie centrale du faisceau dont la structure spatiale est la meilleure. La longueur d'onde de sortie est analysée en collectant une partie du faisceau et en la dirigeant vers un spectromètre à l'aide d'une fibre optique.

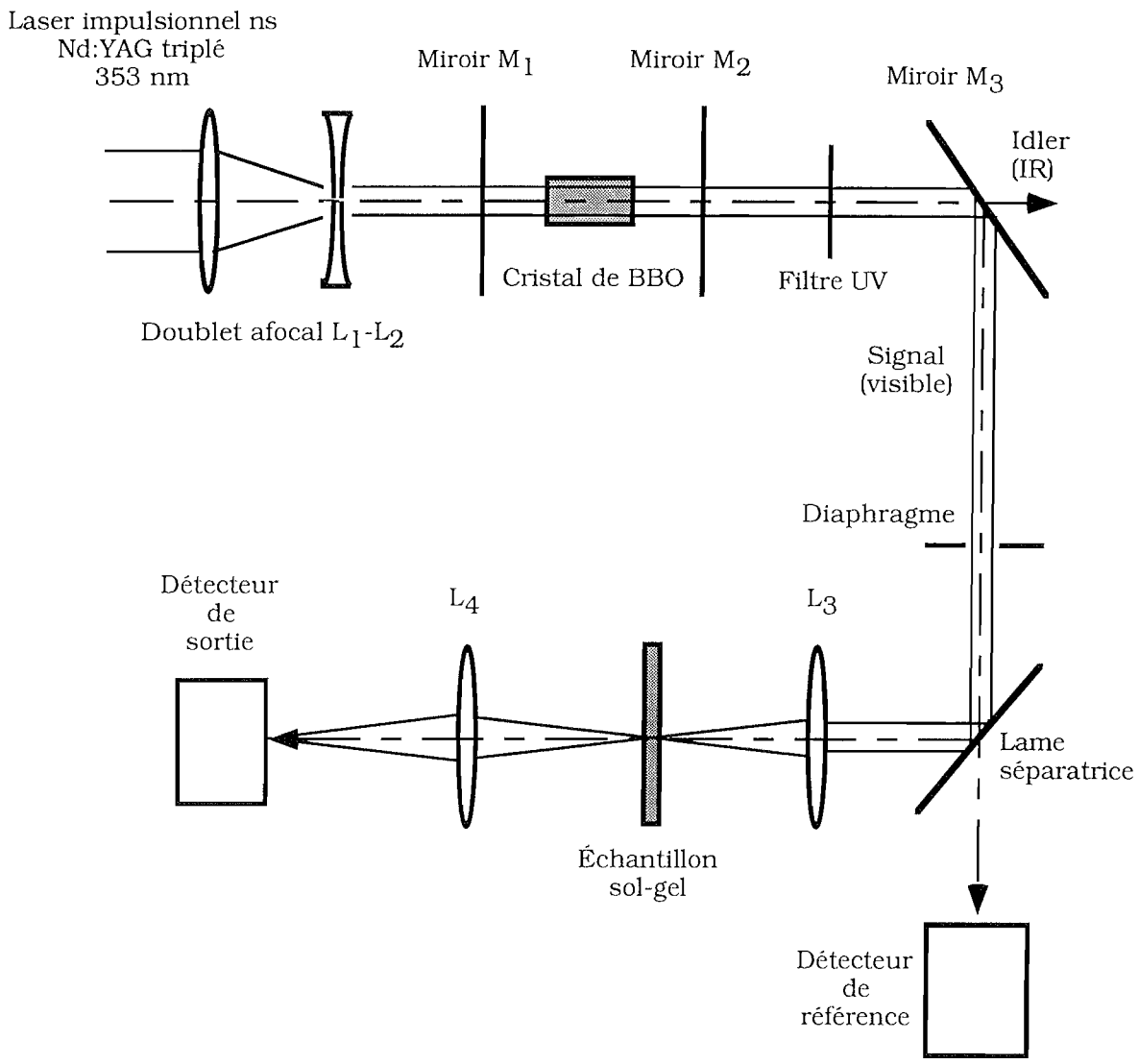


Figure 65. Montage utilisant un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO) comme source accordable.

En théorie, nous aurions donc pu disposer d'impulsions nanosecondes accordables entre 400 nm et 700 nm. Dans la pratique, certains problèmes sont apparus dont on peut tracer un rapide aperçu historique.

Pour obtenir des impulsions de pompe à la longueur d'onde 353 nm, notre laser Nd:YAG a été modifié et triplé en fréquence. Le faisceau de pompe s'est alors avéré présenter un profil spatial avec des "points chauds". Or, les faces du cristal de BBO ont des traitements antireflets qui résistent mal au flux. Elles ont été rapidement endommagées (noircies) et inutilisables. Pour contourner cette difficulté, nous avons alors utilisé un cristal ne disposant pas de ces traitements antireflets, ce qui s'est traduit par une augmentation des pertes au niveau de la cavité de l'OPO. Les impulsions de pompe

atteignant avec difficultés les spécifications en énergie annoncées par le fabricant, ces pertes n'ont pas pu être compensées en augmentant l'énergie de pompe. Nous trouvant au seuil de fonctionnement de l'OPO, le signal de sortie était très instable d'un tir à l'autre, rendant toute mesure impossible.

Pour remédier à ce problème, nous avons modifié la cavité de l'OPO pour augmenter le nombre d'oscillations du signal dans cette cavité et réduire les pertes. Le miroir M_2, présentant initialement un facteur de réflexion de 70%, a été remplacé par un miroir de facteur de réflexion 90%. Mais nous n'avons pu en trouver qu'avec des traitements réfléchissants entre 400 nm et 550 nm, réduisant d'autant la plage d'accordabilité présumée de l'OPO. Finalement nous avons donc pu disposer d'une source impulsionnelle accordable entre 400 nm et 550 nm, bruitée et rendant nécessaire la présence d'une voie de référence. Malgré elle, les mesures restent assez bruitées. Elles sont cependant tout à fait exploitables comme nous le verrons sur les différentes courbes expérimentales.

Dans le but d'avoir une source accordable pour des longueurs d'onde plus grandes, nous avons alors monté un laser à colorant qui s'est également avéré beaucoup plus fiable d'utilisation. S'il n'a pas la stabilité du laser de pompe Nd:YAG doublé, il nous a tout de même permis de travailler sans voie de référence et d'effectuer des séries de mesures moins bruitées. Nous allons maintenant présenter ce deuxième montage qui a été utilisé lors de l'étude pour les longueurs d'onde comprises entre 550 nm et 640 nm.

V.1.3 - Montage expérimental utilisant un laser à colorant accordable.

La deuxième source accordable que nous avons utilisée est un laser à colorant classique. Il est représenté sur la figure 66. Le faisceau de pompe utilisé est issu d'un laser Nd:YAG doublé à la longueur d'onde 532 nm et émettant des impulsions de 8 nanosecondes de durée. La cavité du laser à colorant est comprise entre deux miroirs M_1 et M_3, réfléchissants dans le rouge. Le faisceau de pompe pénètre dans la cavité à travers une lame dichroïque M_2 transparente à 532 nm et réfléchissante autour de 620 nm pour permettre l'effet laser dans la cavité. Le milieu à gain est constitué d'une cuve de colorants. Possédant une bande spectrale de gain très large, de tels colorants permettent d'obtenir un faisceau laser accordable en longueur d'onde si l'on introduit un prisme dans la cavité. En modifiant l'orientation du prisme, on modifie la longueur d'onde du faisceau

de sortie. Placé à la sortie de la cavité, un filtre spectral permet d'éliminer les restes du faisceau de pompe à 532 nm.

Nous avons utilisé deux colorants différents: de la sulforhodamine 640 permettant aisément de couvrir une plage spectrale entre 600 nm et 630 nm, et de la rhodamine 6G permerttant de couvrir une plage spectrale entre 560 nm et 600 nm. La longueur d'onde de sortie est analysée en collectant une partie du faisceau et en la dirigeant vers le spectromètre à l'aide d'une fibre optique. Ces deux colorants solubles dans l'éthanol sont d'une utilisation commode.

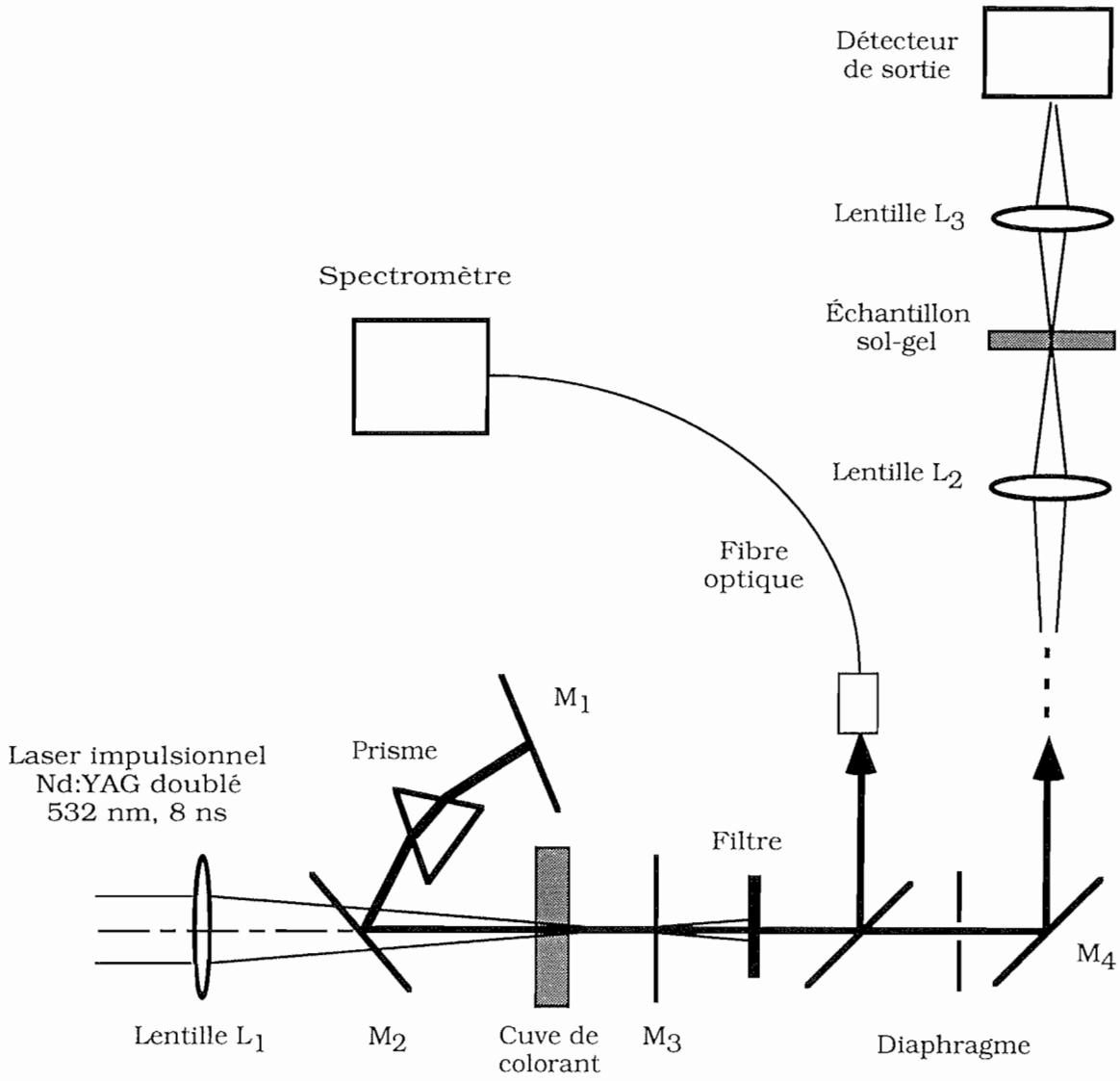


Figure 66. Montage utilisant un laser à colorant comme source accordable.

L'emploi d'un tel système est évidemment moins agréable que celui d'un oscillateur paramétrique optique. Le milieu à gain est une solution, avec le système de circulation qui l'accompagne, et est par conséquent d'emploi plus "lourd" qu'un simple cristal dans le cas de l'OPO. Par contre le faisceau de pompe issu du laser Nd:YAG doublé à 532 nm est beaucoup plus stable que le faisceau de pompe de l'OPO issu du même laser Nd:YAG triplé à 353 nm. Malgré les fluctuations introduites par le laser à colorant, ce deuxième système nous permet d'obtenir des mesures moins bruitées qu'avec le système présenté au paragraphe précédent. En particulier, nous n'avons pas besoin d'utiliser de voie de référence.

En résumé, nous avons utilisé l'oscillateur paramétrique optique lors des mesures effectuées entre 430 nm et 540 nm, et le laser à colorant pour les mesures effectuées entre 560 nm et 630 nm.

V.2 - ÉTUDE D'UN ÉCHANTILLON, ASI EFFICACE DANS LA "PARTIE BLEUE" DU SPECTRE VISIBLE, DOPÉ AVEC DES MOLÉCULES DE CHLORO-ALUMINO-PHTALOCYANINES.

V.2.1 - Présentation de l'échantillon étudié.

Les résultats que nous présentons ici ont été obtenus avec l'échantillon déjà présenté au paragraphe II.2.1.2: il s'agit d'une matrice MTEOS préparée par hydrolyse contrôlée dopée avec des molécules de chloro-alumino-phtalocyanines. Nous avons obtenu des résultats identiques avec une matrice VTEOS dopée avec ces mêmes molécules.

Le spectre d'absorption de la matrice MTEOS dopée avec des phtalocyanines d'aluminium est représenté sur la figure 67. Dans les zones d'absorption intense de l'échantillon, il y a saturation du spectromètre.

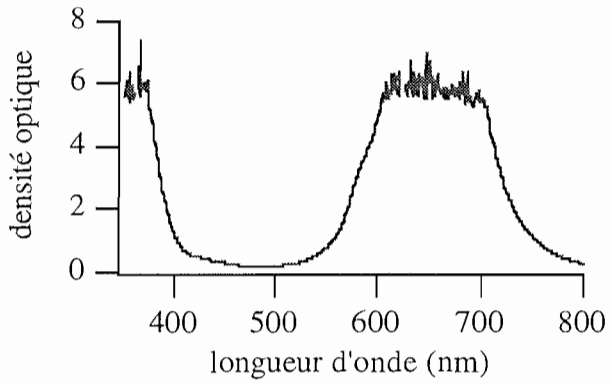


Figure 67. Spectre d'absorption de la matrice MTEOS dopée avec des phtalocyanines d'aluminium.

V.2.2 - Résultats expérimentaux à différentes longueurs d'onde.

Les résultats expérimentaux obtenus aux différentes longueurs d'onde sont présentés sur les différents graphes de la figure 68. Ils sont indiqués sous forme de losanges, les traits continus représentant les extrapolations effectuées. Nous reviendrons dessus au paragraphe suivant. Nous avons récapitulé les densités optiques qui ont pu être induites aux différentes longueurs d'onde dans le tableau 4. Attention toutefois aux comparaisons: les fluences maximales disponibles n'étaient pas toujours les mêmes. La longueur d'onde 430 nm n'apparaît pas sur la figure 68 pour ne pas surcharger. Les parties correspondant aux longueurs d'onde 560 nm, 573 nm et 590 nm sont grisées car il peut paraître abusif de parler de densité induite pour un matériau déjà très absorbant à faible fluence quand le but recherché est un ASI. Pour les courbes expérimentales de la figure 68 obtenues à ces longueurs d'onde, la transmission a été représentée avec une échelle logarithmique.

λ (nm)	430	450	470	490	513	532	560	573	590
T_{lin}	0,35	0,60	0,70	0,72	0,6	0,39	0,1	0,008	0,0002
D_{eq}	0,62	0,73	0,86	0,89	1,1	1,6	1,02	1	0,40

Tableau 4. Transmission linéaire et densité induite avec la matrice MTEOS dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines aux différentes longueurs d'onde d'étude.

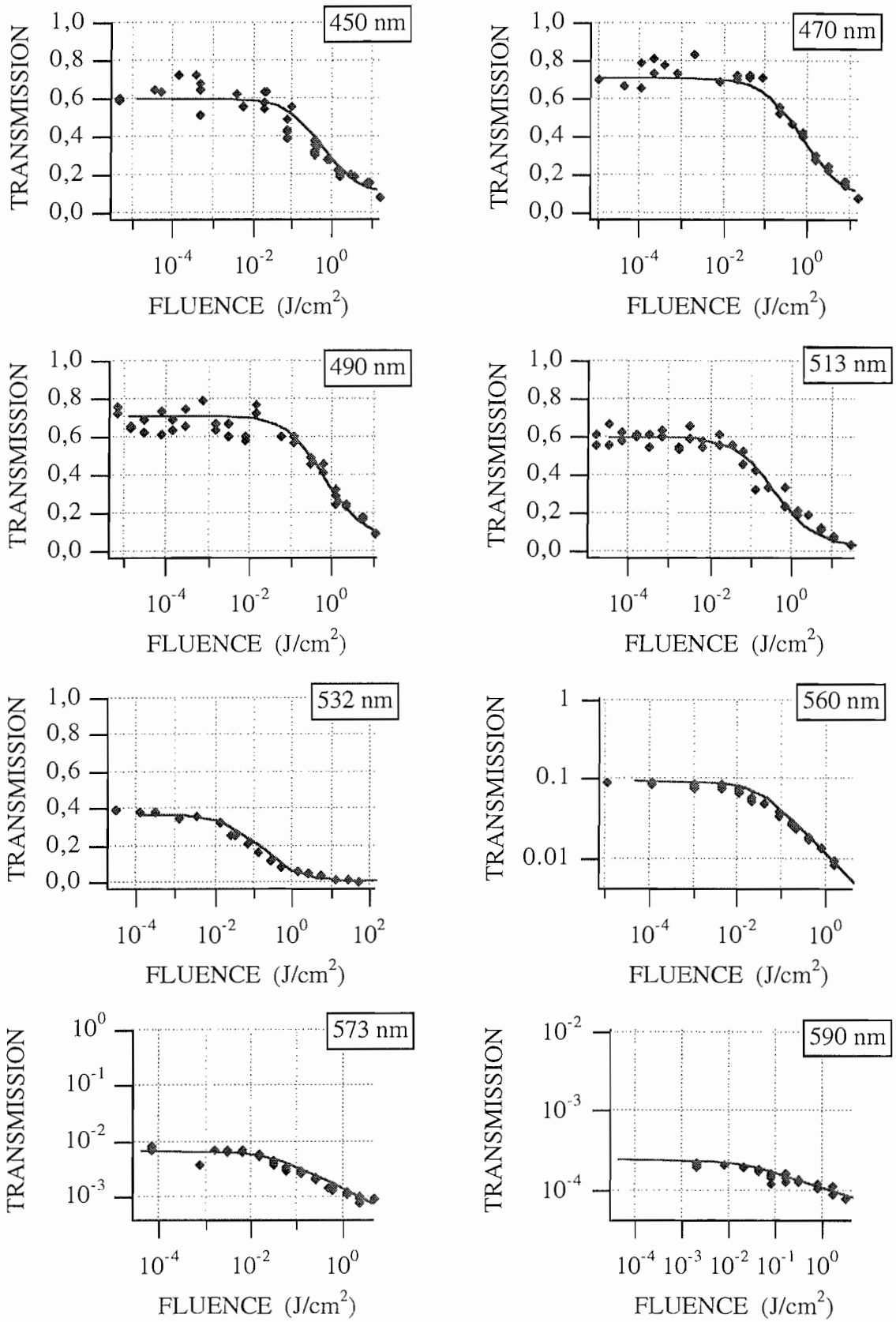


Figure 68. Résultats expérimentaux obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines et simulations numériques faites avec un modèle à 4 niveaux (traits continus) aux différentes longueurs d'onde d'étude.

V.2.3 - Extrapolations des résultats expérimentaux avec un modèle à quatre niveaux.

A l'aide du modèle à quatre niveaux, nous avons extrapolé les différents résultats expérimentaux présentés sous forme de points sur les graphes du paragraphe précédent. Les courbes théoriques sont représentées sur les mêmes graphes en traits continus. Ces différentes courbes ont été obtenues pour les valeurs des paramètres indiquées dans le tableau 5.

λ (nm)	450	470	490	513	532	560	573	590
σ_{01} (10^{-22} m^2)	1,3	0,8	0,8	0,3	2,8	7	15	25
σ_{12} (10^{-22} m^2)	7	8	9	11	14	23	28	32
τ_1 (ns)	7							
τ_2 (ps)	0,1							

Tableau 5. Coefficients issus des simulations des résultats expérimentaux obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines aux différentes longueurs d'onde d'étude.

La valeur de τ_1 indiquée est celle du temps de fluorescence de cet échantillon mesuré après excitation par une impulsion de durée 30 ps environ à la longueur d'onde 532 nm issue d'un laser Nd:YAG. La valeur de τ_2 a été prise très faible, mais nous avons vu au paragraphe III.4.1.4 qu'elle modifie peu les extrapolations en régime nanoseconde.

Pour avoir un résumé plus visuel, nous avons représenté sur la figure 69 les valeurs des sections efficaces d'absorption de S_0 vers S_{1h} et de S_{1b} vers S_2 obtenues par le calcul aux différentes longueurs d'onde. Nous avons également reporté le spectre d'absorption de notre échantillon sous une forme homogène à des mètres au carré pour pouvoir comparer aux valeurs de σ_{01} calculées. Pour les domaines spectraux où l'absorption du matériau est trop forte, il y a saturation du spectromètre. Ce problème en cache d'autres. Il n'est pas possible de déterminer λ_{max} pour nos échantillons concentrés et donc de connaître avec précision les modifications qui ont pu être apportées sur la molécule (agrégation ...).

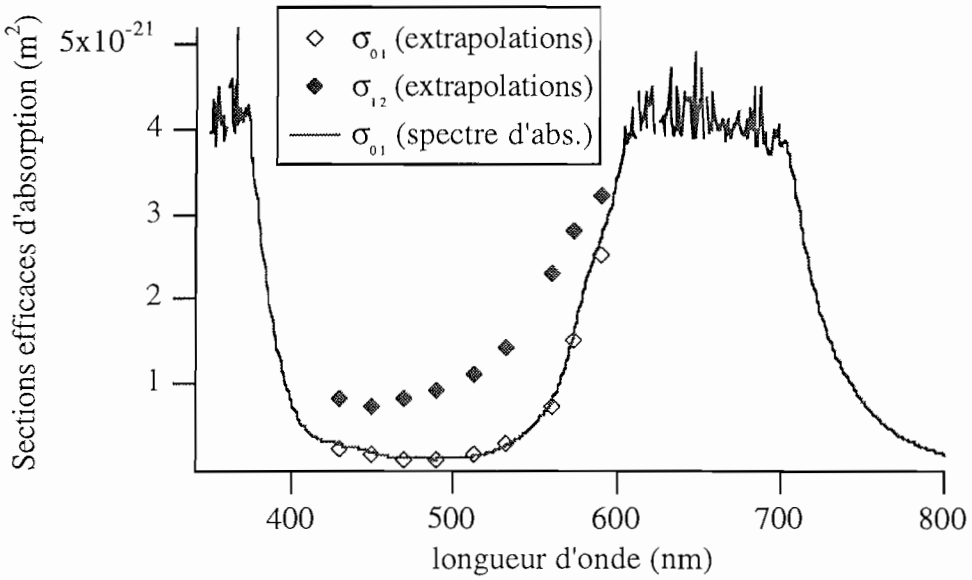


Figure 69. Valeurs des coefficients σ_{01} (losanges vides), et σ_{12} (losanges pleins) issues des simulations, et spectre d'absorption (trait continu) converti dans une unité homogène à des m^2 pour la matrice MTEOS dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines.

V.2.4 - Définition de l'accordabilité du matériau.

Nous avons vu lors des chapitres précédents la difficulté que représente la définition du seuil d'activation du matériau. Le problème se pose également pour la définition de "l'accordabilité" du matériau: quelle définition prendre?

On pourrait par exemple ne considérer que les plages spectrales où le matériau présente une saturation de la transmission, pour une transmission linéaire supérieure à 60 %. L'échantillon que nous venons de présenter serait donc dit accordable de 450 nm à 500 nm environ. Mais alors, on pourrait réaliser un échantillon dont la concentration en molécules dopantes serait plus faible et qui serait dit accordable entre 430 nm et 550 nm par exemple. Cependant son efficacité serait plus faible.

Supposons que l'on souhaite avoir une protection à une longueur d'onde précise. On s'aperçoit que prendre une définition de ce type pourrait amener à rejeter un matériau alors qu'avec une concentration un peu plus faible, il serait tout à fait utilisable.

En conclusion, il paraît peu adapté de dire d'un échantillon qu'il est accordable entre telle et telle longueur d'onde. Ce que l'on peut faire est d'indiquer le domaine de longueur d'onde pour lesquelles on a $\sigma_{12} > K.\sigma_{01}$ avec $K > 1$ à préciser. Ensuite, il faut

adapter la concentration en fonction de la transmission linéaire demandée pour le domaine spectral désiré. C'est pourquoi n'ont été représentées dans ce mémoire que les courbes expérimentales représentant la transmission en fonction de la fluence incidente à différentes longueurs d'onde, et les courbes représentant $\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}}$ en fonction de la longueur d'onde en employant avec précaution les expressions du type: "le matériau est accordable de 430 nm à 560 nm".

Dans le cas de la matrice MTEOS dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines étudiée précédemment, la courbe représentant $\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}}$ en fonction de la longueur d'onde est représentée sur la figure 70. La droite représentant la valeur limite d'efficacité d'un ASI ($\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}} = 1$) est également tracée.

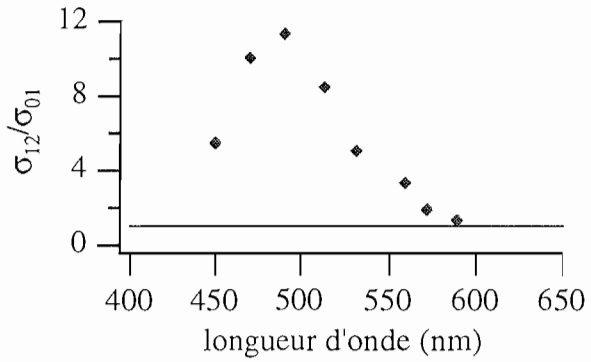


Figure 70. "Accordabilité" de la matrice MTEOS dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines: valeur de $\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}}$ en fonction de la longueur d'onde.

V.2.5 - Commentaires sur le comportement enregistré autour de 590 nm.

Il peut paraître inutile a priori de s'intéresser au comportement de notre échantillon aux longueurs d'onde 560 nm, 573 nm et 590 nm. À ces longueurs d'onde, l'échantillon a en effet une transmission linéaire à faible fluence de valeur 10%, 1% et

moins de 0,1% respectivement. Dans ce domaine spectral, l'échantillon est très absorbant et il est hors de question de l'utiliser en tant que limiteur optique. Pourtant, les courbes enregistrées représentant la transmission en fonction de la fluence incidente sont particulièrement intéressantes: elles montrent qu'à 590 nm, notre échantillon présente encore une absorption des états excités plus forte que l'absorption de l'état fondamental. Or l'absorption de l'état fondamental est déjà très forte à cette longueur d'onde, l'absorption des états excités doit être particulièrement importante. Si par des méthodes d'ingénierie moléculaire il était possible de décaler l'absorption des états excités vers de plus faibles longueurs d'onde sans modifier l'absorption de l'état fondamental (ou vice et versa: décaler le spectre d'absorption du fondamental vers les grandes longueurs d'onde), nous devrions donc pouvoir obtenir des ASI tout particulièrement intéressants.

En utilisant le modèle à quatre niveaux, nous pouvons essayer de prévoir le comportement qu'un tel décalage pourrait nous permettre d'obtenir. Nous présentons sur la figure 71 la courbe représentant la transmission en fonction de la fluence incidente d'un matériau pour lequel les valeurs des coefficients σ_{01} et σ_{12} sont celles obtenues lors des extrapolations présentées plus haut à 490 nm ($\sigma_{01} = 8.10^{-23}$ m^2; $\sigma_{12} = 9.10^{-22}$ m^2; $\tau_1 = 7$ ns; $\tau_2 = 0,1$ ps). Nous présentons en plus la même courbe pour un matériau dont la valeur de σ_{01} serait la même que précédemment mais dont la valeur de σ_{12} serait celle que nous avons obtenue à 590 nm ($\sigma_{01} = 8.10^{-23}$ m^2; $\sigma_{12} = 3,2.10^{-21}$ m^2; $\tau_1 = 7$ ns; $\tau_2 = 0,1$ ps).

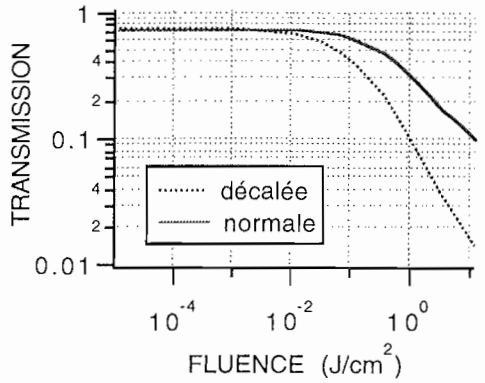


Figure 71. Simulations effectuées avec les coefficients obtenus à 490 nm (trait plein) et un composé dont la valeur de σ_{12} serait celle obtenue à 590 nm, les autres coefficients étant inchangés (trait interrompu).

Nous pouvons voir qu'un tel matériau permettrait d'induire une densité plus forte et serait beaucoup plus efficace. Signalons toutefois un point: si nous nous intéressons à la courbe expérimentale obtenue à 590 nm, nous voyons que la transmission atteinte à

forte fluence est égale à 0,0001. On pourrait penser que la transmission atteinte à la même fluence par un échantillon dont σ_{12} serait identique mais σ_{01} plus faible pour que le matériau soit suffisamment transparent à faible fluence, serait aussi égale à 0,0001 (en effet σ_{12} est la même dans les deux cas). Ce n'est pas le cas car le paramètre σ_{01} intervient également. Dans un échantillon très absorbant, les molécules passent très rapidement dans leur état excité. La transmission baisse donc rapidement et va pouvoir atteindre une valeur très faible pour une fluence incidente modérée. Par contre, pour un échantillon moins absorbant, les molécules passent plus lentement dans leur état excité. Pour une même valeur de fluence incidente, la transmission n'aura pas pu baisser autant. Il faudrait attendre une fluence plus forte pour retrouver la même valeur de transmission.

V.2.6 - Conclusion.

Cette matrice MTEOS dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines s'avère donc présenter un comportement d'ASI entre 430 nm et 540 nm. Pour de plus grandes longueurs d'onde, l'obstacle principal est la forte absorption de l'état fondamental. " S'il était possible, en modifiant la molécule, de décaler cette zone d'absorption vers l'infrarouge sans modifier l'absorption de l'état excité ", tout en la gardant soluble, le comportement devrait être encore plus efficace pour ces longueurs d'onde.

V.3 - ÉTUDE D'UN ÉCHANTILLON, ASI EFFICACE DANS "LA PARTIE BLEUE" DU SPECTRE VISIBLE, DOPÉ AVEC DES MOLÉCULES DE HITCI. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA MATRICE.

V.3.1 - Présentation de l'échantillon étudié.

Les résultats que nous présentons maintenant ont été obtenus avec les deux échantillons suivants: il s'agit d'une matrice MTEOS, et d'une matrice VTEOS préparées par hydrolyse contrôlée, dopées avec des molécules de HITCI connues pour présenter en solution le comportement de transmission saturable. La formule chimique développée de cette molécule ainsi que son nom exact ont été présentés au chapitre précédent.

Les spectres d'absorption de ces deux échantillons sont présentés sur la figure 72. (Malgré la saturation du spectromètre dans les zones d'absorption importante, ce sont des éléments de compréhension indispensables).

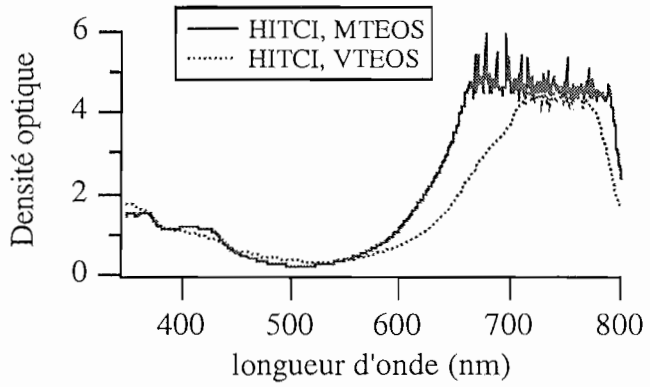


Figure 72. Spectres d'absorption des matrices MTEOS et VTEOS dopées avec des molécules de HITCI.

Nous commencerons par présenter les résultats expérimentaux obtenus aux différentes longueurs d'onde avec la matrice MTEOS ainsi que les extrapolations que nous avons pu réaliser pour en tirer les valeurs des différentes sections efficaces d'absorption. Nous aborderons ensuite les problèmes concernant l'influence de la matrice hôte sur les molécules dopantes en nous intéressant aux résultats obtenus avec la matrice VTEOS.

V.3.2 - Résultats expérimentaux à différentes longueurs d'onde pour la matrice MTEOS.

Les résultats expérimentaux obtenus aux différentes longueurs d'onde sont présentés sur les différents graphes de la figure 73. Ils sont indiqués sous forme de losanges, les traits continus représentant les extrapolations effectuées. Nous reviendrons dessus au paragraphe suivant. Nous avons récapitulé les densités optiques qui ont pu être induites aux différentes longueurs d'onde dans le tableau 6. De nouveau il faut être prudent si l'on veut comparer le comportement aux différentes longueurs d'onde: les fluences maximales disponibles n'étaient pas toujours les mêmes.

λ (nm)	450	470	490	513	532	560	573	580	590
T_{lin}	0,30	0,50	0,57	0,55	0,55	0,32	0,25	0,19	0,11
D_{eq}	0,48	0,52	0,46	0,59	0,64	0,52	0,38	0	- 0,80

Tableau 6. Transmission linéaire et densité induite avec la matrice MTEOS dopée avec des molécules HITCI aux différentes longueurs d'onde d'étude.

Il est intéressant de comparer ces résultats et ceux obtenus avec la matrice dopée par des phtalocyanines d'aluminium présentés au paragraphe V.2: les deux échantillons présentent un comportement de transmission saturable entre 450 nm et 560 nm assez similaire. Par contre nous pouvons noter une différence de comportement très nette au-dessus de 560 nm. Dans le cas des phtalocyanines, nous avons vu que l'absorption des états excités est très importante aux longueurs d'onde 573 nm et 590 nm. Nous avons ici un cas tout à fait différent. À partir de 580 nm, l'échantillon dopé avec des molécules de HITCI cesse d'avoir une absorption de l'état excité plus forte que celle de l'état fondamental. Au contraire, à forte fluence la transmission de l'échantillon augmente de façon très nette au lieu de diminuer, traduisant un comportement inverse, celui d'un absorbant saturable.

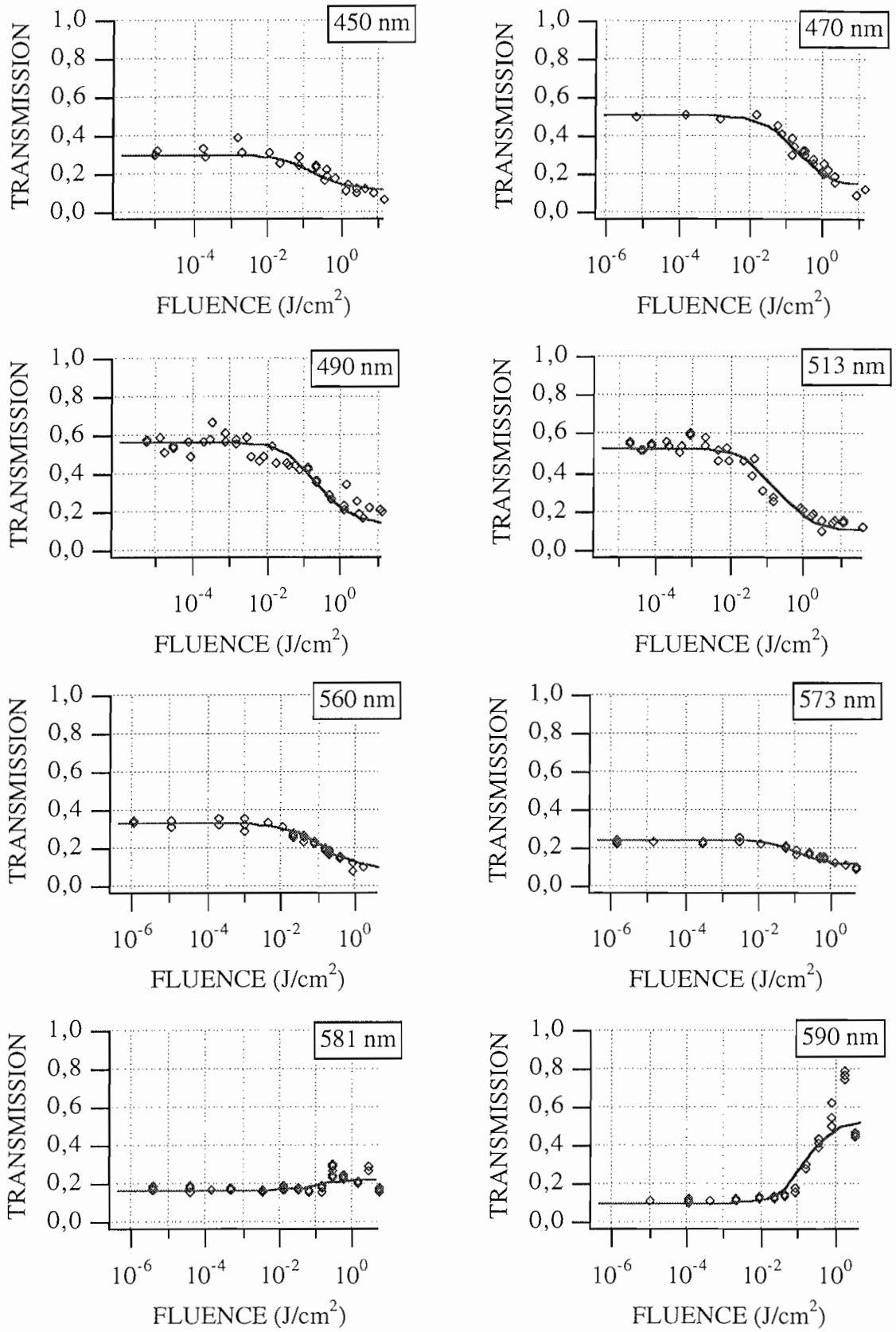


Figure 73. Résultats expérimentaux obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des molécules de HITCI et simulations numériques faites avec un modèle à 4 niveaux (traits continus) aux différentes longueurs d'onde d'étude.

V.3.3 - Extrapolations des résultats expérimentaux avec un modèle à quatre niveaux.

Comme au paragraphe V.2, nous avons extrapolé ces différents résultats expérimentaux à l'aide du modèle à quatre niveaux. Nous avons vu au chapitre II que ce modèle simple se justifiait expérimentalement dans le cas des échantillons dopés avec des molécules de phtalocyanines d'aluminium. Dans le cas des molécules HITCI, il est également utilisable: des études effectuées en solution ont démontré que le taux de passage dans l'état triplet est très faible pour cette molécule [78]. Dans le cas de nos matrices xérogels,: nous avons mesuré une durée de vie de la fluorescence voisine de 4 ns. Or nous avons obtenu des résultats de transmission saturable identiques pour des impulsions de 8 nanosecondes de durée (où les états triplets pourraient intervenir, puisque les molécules ne restent que 4 ns dans S_1) et pour des impulsions de 30 picosecondes de durée (où les états triplets n'interviennent pas). L'hypothèse d'un très faible passage dans l'état triplet semble donc raisonnable. Nous pouvons d'ailleurs noter que les différents groupes qui travaillent sur ces molécules négligent également les états triplets dans leur simulations [10,25].

Les courbes issues des simulations théoriques réalisées, ont été tracées en traits continus sur les graphes où se trouvaient déjà les résultats expérimentaux (figure 73). Ces différentes simulations ont été faites en utilisant les paramètres indiqués dans le tableau 7.

λ (nm)	450	470	490	513	560	573	581	590
σ_{01} (10^{-22} m^2)	12	6,5	5,3	6	11	14	18	23
σ_{12} (10^{-22} m^2)	21,5	20	20	23	24	22	15	6
τ_1 (ns)	4							
τ_2 (ps)	0,01							

Tableau 7. Coefficients issus des simulations des résultats expérimentaux obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des molécules de HITCI aux différentes longueurs d'onde d'étude.

De manière identique au paragraphe V.2, la valeur de τ_1 indiquée est celle du temps de fluorescence de cet échantillon mesuré après excitation par une impulsion de durée 30 ps environ à la longueur d'onde 532 nm issue d'un laser Nd:YAG. La valeur de τ_2 a été prise très faible, mais nous avons vu au paragraphe III.4.1.4 qu'elle modifie peu les extrapolations en régime nanoseconde.

Pour avoir un résumé plus visuel, nous avons représenté sur la figure 74 les valeurs des sections efficaces d'absorption de S_0 vers S_{1h} et de S_{1b} vers S_2 obtenues par le calcul aux différentes longueurs d'onde. Nous avons également reporté le spectre d'absorption de notre échantillon sous une forme homogène à des mètres au carré pour pouvoir comparer aux valeurs de σ_{01} calculées.

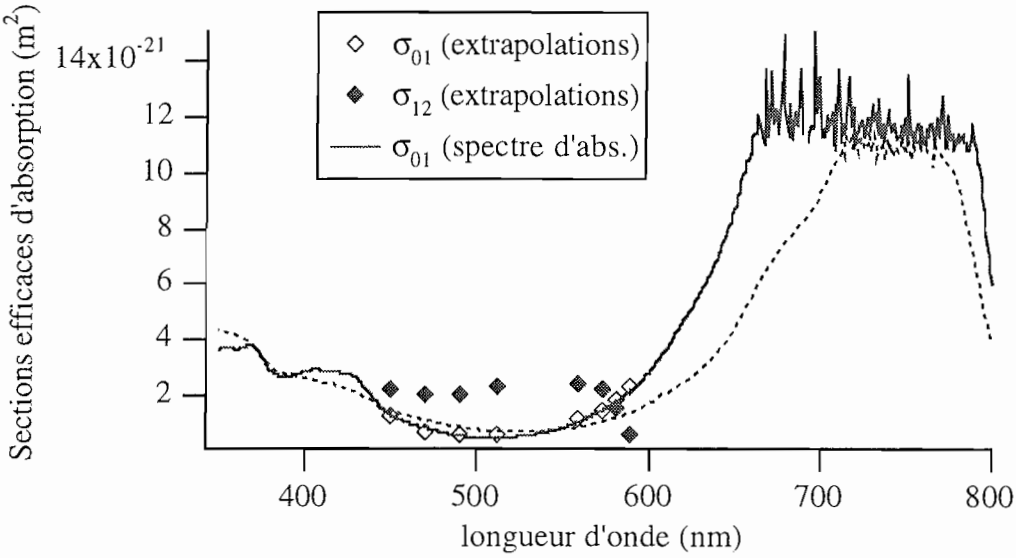


Figure 74. Valeurs des coefficients σ_{01} (losanges vides), et σ_{12} (losanges pleins) issues des simulations, et spectres d'absorption convertis dans une unité homogène à des m^2 pour les matrices MTEOS (trait continu) et VTEOS (trait interrompu) dopées avec des molécules de HITCI.

Pour résumer "l'accordabilité" de l'échantillon, la courbe représentant $\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}}$ en fonction de la longueur d'onde est représentée sur la figure 75. La droite représentant la valeur limite d'efficacité d'un ASI ($\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}} = 1$) a également été tracée.

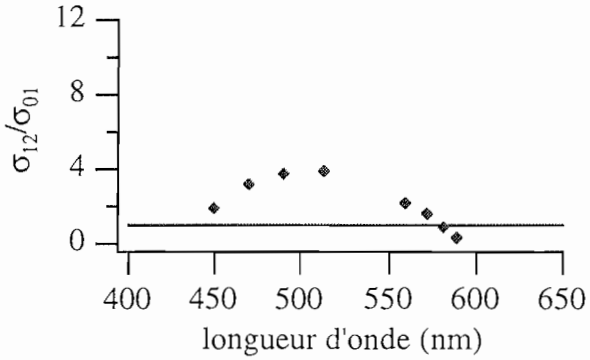


Figure 75. "Accordabilité" de la matrice MTEOS dopée avec des molécules de HITCI: valeur de $\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}}$ en fonction de la longueur d'onde.

V.3.4 - Comportement observé avec la matrice VTEOS.

V.3.4.1 - Résultats expérimentaux.

Nous allons maintenant voir l'influence que peut avoir l'environnement des molécules dopantes sur leur comportement, à savoir la matrice hôte. Nous présentons sur la figure 76 les courbes expérimentales représentant la transmission en fonction en fonction de la fluence incidente en régime impulsionnel nanoseconde à différentes longueurs d'onde enregistrées avec la matrice VTEOS préparée avec la même concentration initiale en molécules d'HITCI.

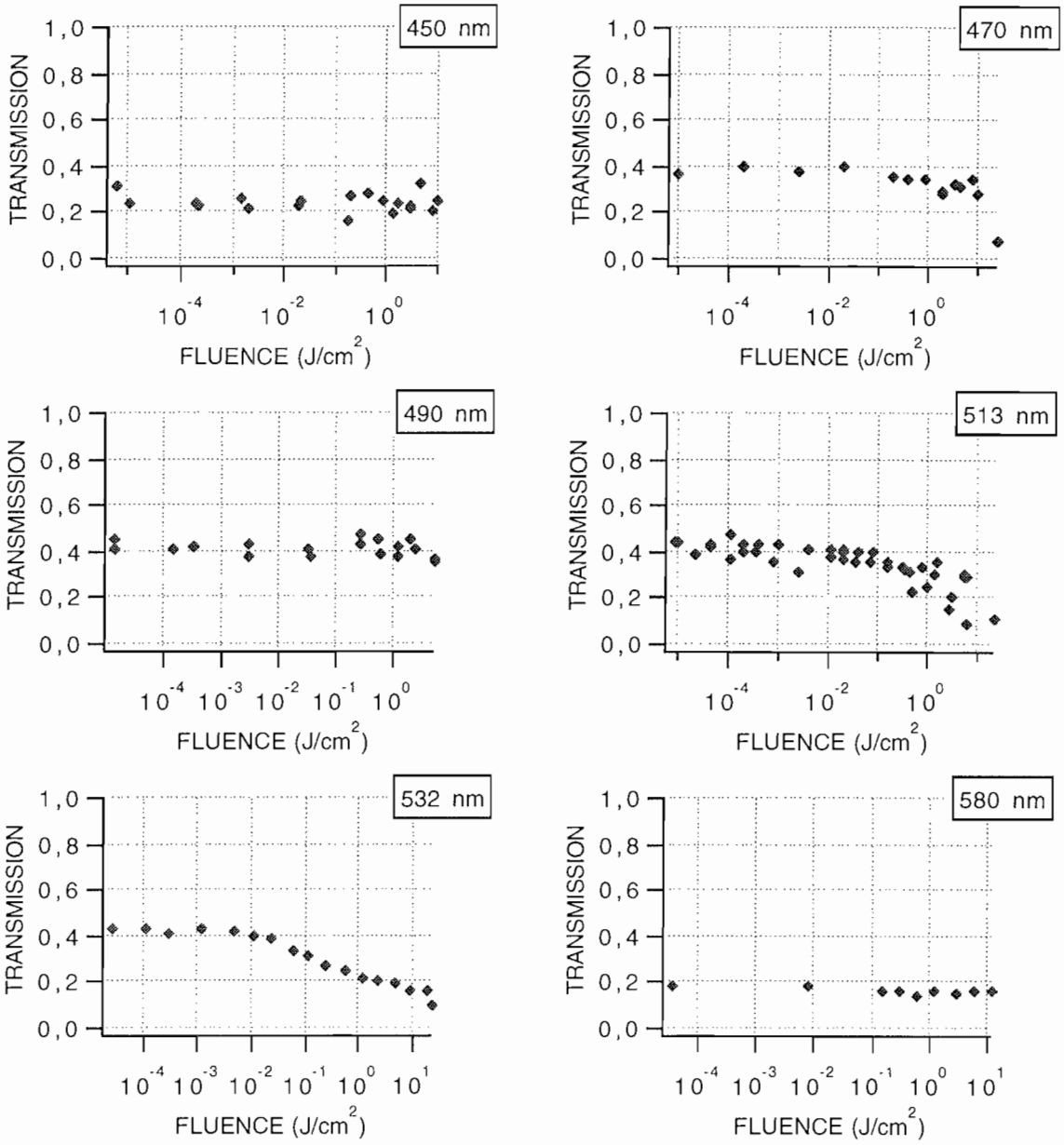


Figure 76. Résultats expérimentaux obtenus avec la matrice VTEOS dopée avec des molécules de HITCI aux différentes longueurs d'onde d'étude.

V.3.4.2 - Commentaires.

Nous allons essayer de comprendre ce qui peut être la cause d'une telle différence. À cette occasion, nous allons utiliser les considérations faites lors de la présentation de la modélisation à 4 niveaux sur l'influence des différents paramètres physiques qui déterminent le processus de transmission saturable.

La différence fondamentale observée entre les deux comportements est le seuil en fluence à partir duquel apparaît le comportement non-linéaire. Il existe un facteur 10 entre les deux échantillons. Comment une telle différence peut-elle s'expliquer? La première explication qui vient à l'esprit serait une erreur lors des manipulations expérimentales, à savoir un positionnement imprécis de la matrice VTEOS par rapport au point de focalisation du laser. Placée légèrement avant ou après ce point, la surface de l'échantillon éclairée par le laser serait plus faible que prévue, entraînant une erreur dans la mesure des fluences incidentes. Ce n'est naturellement pas le cas, l'expérience ayant été vérifiée et la même différence étant enregistrée à différentes longueurs d'onde traduisant par là-même qu'il ne s'agit pas d'un décalage en longueur d'onde.

En se reportant aux considérations du chapitre III.4.1.5, on peut alors chercher comment la modification de σ_{01}, σ_{12} ,τ_1, τ_2 pourrait entraîner un tel changement du comportement. Une modification de la valeur de σ_{12} (c'est-à-dire de l'absorption de l'état excité) peut expliquer un changement du seuil. Pourtant, la forte valeur 10 du rapport enregistré ne peut s'expliquer que si cette modification est très importante. La différence entre les transmissions à forte fluence des deux échantillons devrait alors être beaucoup plus marquée. Cette explication paraît donc peu probable. Une deuxième explication déjà plus plausible serait une modification de la durée de vie τ_1 de l'état S_{1b}. Nous avons vu dans le paragraphe III.4.1.3 qu'un temps de vie de S_{1b} court par rapport à la durée des impulsions pénalise le seuil de saturation de la transmission. Or nous avons mesuré le temps de fluorescence de nos deux échantillons excités par une impulsion de courte durée de quelques picosecondes: il est le même pour les deux échantillons ($\approx$ 4 ns). Cette explication ne semble donc pas la bonne.

Nous sommes alors obligés de faire appel à des paramètres autres que les paramètres intrinsèques des molécules dopantes. Nous allons anticiper l'étude faite au paragraphe VII.3 qui concerne l'influence de la concentration. Supposons que la matrice

VTEOS modifie la structure d'une partie non-négligeable des molécules de HITCI, leur ôtant leur propriété de transmission saturable. Nous pourrions alors avoir un ensemble de molécules de HITCI sous leur forme initiale, mais en plus faible nombre que dans le cas de la matrice MTEOS, et des molécules de structure modifiée plus absorbantes que les molécules initiales dans leur état fondamental mais qui n'interviennent pas dans le processus de transmission saturable. Globalement, cet échantillon présenterait une transmission linéaire plus faible. C'est ce qui est observé expérimentalement. Et en ce qui concerne le processus de saturation de la transmission, il serait dû à un nombre de molécules plus faible. Le seuil de saturation de la transmission serait donc plus élevé, et l'effet produit serait plus faible. C'est également ce que nous observons.

Nous avons rajouté sur la figure 74 le spectre d'absorption de l'échantillon VTEOS converti dans une unité homogène à des mètres au carré. Il apparaît de nettes différences entre lui et celui de la matrice MTEOS. En particulier la forte zone d'absorption où le spectromètre sature semble plus faible dans le cas de la matrice VTEOS. Cela pourrait traduire la présence d'une diminution du nombre de molécules de HITCI sous leur forme initiale. L'hypothèse faite semble donc plausible. Elle serait due à la présence des doubles liaisons des groupements vinyl CH = CH- caractéristiques de cette nouvelle matrice.

Cette étude montre l'importance énorme que peut avoir la nature de la matrice sur les molécules dopantes et sur leur comportement. Enfin si l'on admet la possibilité d'une telle hypothèse, on comprend mieux la difficulté soulignée au paragraphe III.5.1 de connaître la concentration en molécules dopantes très précisemment.

Indépendemment de ces dernières considérations, "HITCI dans MTEOS permet d'avoir un matériau ASI entre 450 et 560 nm environ".

V.4 - RECHERCHE D'ÉCHANTILLONS, ASI EFFICACES DANS LE DOMAINE VISIBLE DU SPECTRE MAIS DONT LA ZONE D'ABSORPTION EST REPOUSSEE VERS L'INFRAROUGE.

V.4.1 - Introduction.

V.4.1.1 - Présentation générale du cadre de cette étude

Les résultats que nous venons de présenter dans les deux parties précédentes mettent en évidence deux matériaux particulièrement intéressants pour leur comportement de transmission saturable dans la partie bleue du spectre visible: des matrices xérogels dopées avec des molécules de chloro-alumino-phtalocyanines ou avec des molécules HITCI. Hélas ces deux molécules présentent une zone d'absorption très intense autour de 600 nm. Si l'on veut concevoir un système limiteur optique transmetteur à faible fluence sur tout le spectre visible, ces molécules présentent un gros inconvénient dans leur forme actuellement étudiée: elles absorbent très fortement toutes les composantes rouges du spectre visible, à faible ou forte fluence incidente.

Nous allons présenter dans la suite de ce chapitre deux nouveaux échantillons qui s'insèrent dans une recherche de composés efficaces sur le spectre visible mais dont la zone d'absorption est repoussée vers le proche infrarouge. Ces deux échantillons sont caractéristiques de deux directions de recherche différentes.

Dans le premier cas (paragraphe V.4.2), il s'agissait d'utiliser une molécule de la famille des phtalocyanines, commercialement accessible, soluble dans nos solvants usuels, mais dont la zone d'absorption est décalée vers l'infrarouge. Une matrice dopée avec des molécules de phtalocyanines de vanadium a permis de le réaliser.

Dans le deuxième cas (paragraphe V.4.3), il s'agissait de synthétiser une molécule présentant les caractéristiques recherchées. La synthèse a été effectuée à l'Institut Charles Sadron [79]. La molécule synthétisée est de la famille des naphtalocyanines de silicium, famille dont l'étude a été retenue par ce groupe et qui présente des comportements de transmission saturable très efficaces. Un certain nombre de ces molécules a pu être incorporé dans une matrice xérogel.

Avant de revenir plus en détail sur les résultats obtenus avec ces deux échantillons, nous allons discuter des processus connus susceptibles de décaler la zone

d'absorption de molécules de la famille des phtalocyanines et qui nous ont amené à étudier ce type de molécules.

V.4.1.2 - Influence de l'atome central d'une phtalocyanine sur son spectre d'absorption.

Les molécules de la famille des phtalocyanines ont fait l'objet de très nombreuses recherches [80]. Par conséquent on peut trouver de nombreuses références les concernant. Nous avons vu au paragraphe II.1.2.2 que l'on nommait "bande Q" la zone d'absorption d'une phtalocyanine située vers les plus fortes longueurs d'onde. Elle correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de cette bande Q a été indiquée pour un très grand nombre de phtalocyanines dans différents solvants [80]. Dans la suite de ce manuscrit, nous noterons cette longueur d'onde λ_{max} pour simplifier les notations.

Nous avons reporté dans le tableau 8 la valeur de λ_{max} observée pour des phtalocyanines ayant des atomes centraux différents. Nous présentons, dans la mesure du possible, des résultats obtenus avec des phtalocyanines dans le même solvant pour ne pas tirer de conclusion sur l'influence de l'atome central alors qu'il pourrait s'agir de la nature du solvant.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al 691	Si 673	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti 690	V 700	Cr	Mn	Fe 658	Co 672	Ni 671	Cu 678	Zn 681	Ga 700	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd 661	Ag	Cd 700	In	Sn 682	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt 652	Au 662	Hg	Tl	Pb 714	Bi	Po	At	Rn

Tableau 8. Valeur de λ_{max} (nm) pour différentes phtalocyanines selon la position de l'atome central dans la classification périodique des éléments.
En fait les formules exactes des molécules considérées ayant un ligand sont les suivantes: PcAlCl, $PcSi(OC_5H_{11})_2$, PcGaCl, PcTiO, PcVO. Les autres n'ont pas de ligand et sont du type PcCu.
Dans la majeure partie des cas le solvant est le 1-chloronaphtalène. Sauf pour $PcSi(OC_5H_{11})_2$ (benzène), PcSn (éthanol) et PcTiO (chlorobenzène).

Commentaires:

Si l'on oublie les phtalocyanines de cadmium, on s'aperçoit que sur une même ligne de la classification périodique des éléments, la valeur de λ_{max} augmente lorsque l'atome central de la phtalocyanine devient plus lourd. Si l'on s'intéresse aux colonnes de

l'aliminium et du silicium (qui correspondent aux phtalocyanines les plus étudiées en tant que trasmettteurs saturables [73]), on note également que λ_{max} augmente lorsque l'on descend dans une colonne de la classification (Al→Ga ou Si→Sn→Pb). La présence d'un atome lourd au centre de la phtalocyanine semble donc favoriser un effet bathochrome (λ_{max} augmente). Toutefois, il s'agit plus de tendance que de loi toujours vérifiée. On peut enfin souligner l'intérêt que pourrait présenter l'utilisation de phtalocyanines de plomb, vanadium, gallium et cadmium ($\lambda_{max} \geq 700$ nm).

V.4.1.3 - Influence des substituants d'une phtalocyanine sur son spectre d'absorption.

V.4.1.3.1 - Influence des substituants périphériques

Pour comprendre l'influence d'un substituant à la périphérie de la molécule sur le spectre d'absorption d'une phtalocyanine, nous pouvons nous référer à différentes études qui ont été publiées sur ce sujet [61,80]. Pour pouvoir distinguer les différentes substitutions envisageables, nous avons représenté le schéma d'une phtalocyanine classique sur la figure 77 et numéroté les positions possibles de ces éventuels substituants.

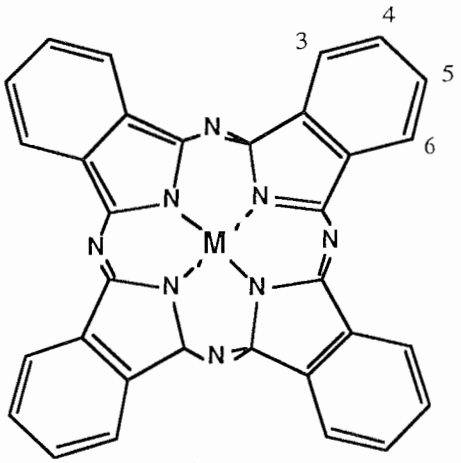


Figure 77. Molécule de la famille des phtalocyanines avec un atome central M (pas de ligand axial ici pour alléger la figure).

Pour une phtalocyanine de vanadyle diversement substituée [61], on constate que l'introduction d'un groupe phényl provoque un déplacement bathochrome (vers les grandes longueurs d'onde) d'environ 15 nm s'il est en position 4 (ou 5) et de 23 nm s'il est en position 3 (ou 6). Un effet identique est observé avec des phtalocyanines de cuivre

tétrachlorées ou tétracarboxylées (en position 4 et 3). Ces exemples mettent en évidence que la présence d'un substituant à la périphérie des phtalocyanines entraîne un effet bathochrome. Cet effet est plus important en position 3 qu'en position 4.

Il faut toutefois noter que cette influence des substituants n'est pas systématique.

V.4.1.3.2 - Substitution sur les cycles benzèniques d'un atome de carbone par un atome d'azote ou plusieurs

Il est également possible de trouver des études concernant des composés de phtalocyanine de cuivre contenant 1 ou 2 atomes d'azote substitués dans le cycle benzénique [61]. Pour un composé de vanadyle, le remplacement d'un groupe méthène C-H en position 4 du cycle benzénique, par un atome d'azote conduit à un déplacement très faible de la valeur de λ_{max} (maximum de la bande Q) vers les faibles longueurs d'onde (déplacement hypsochrome contraire à celui que nous recherchons). Ce déplacement augmente lorsque l'on passe aux autres composés diversement substitués. Ces résultats sont reportés dans le tableau 9.

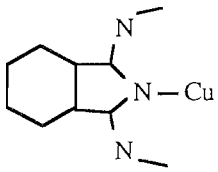
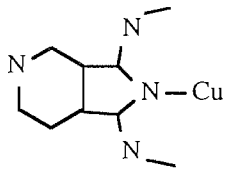
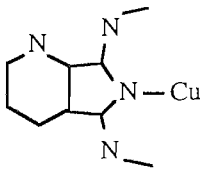
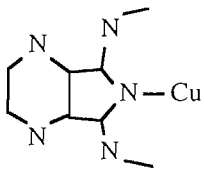
Substitution				
λ_{max}	678	672	651	628

Tableau 9. Influence de la substitution d'un groupe méthène par 1 ou 2 atomes d'azote dans le cycle benzénique pour une phtalocyanine de cuivre.

V.4.1.4 - Influence du ligand axial d'une phtalocyanine sur son spectre d'absorption.

Pour discerner l'influence du ligand sur le spectre d'absorption des phtalocyanines et en particulier sur la valeur de λ_{max}, nous avons également cherché dans la littérature des études effectuées sur ce sujet [80]. Nous présentons quelques résultats dans le tableau 10, pour des phtalocyanines d'aluminium et de silicium dont les ligands sont: OPh, OC_6H_4Ph, $OSi(Ph)_3$, Br, OCH_2CCl_3, OC_5H_{11}, OC_8H_{17}, et $OC_{18}H_{37}$.

Phtalocyanine	**PcAl**-OPh	**PcAl**-OC_6H_4Ph	**PcAl**-$OSi(Ph)_3$	**PcAl**-Br
Solvant	Pyridine	Pyridine	Pyridine	Pyridine
λ_{max} (nm)	680	678	679	682

(a)

Phtalocyanine	**PcSi**-$(OCH_2CCl_3)_2$	**PcSi**-$(OC_5H_{11})_2$	**PcSi**-$(OC_8H_{17})_2$	**PcSi**-$(OC_{18}H_{37})_2$
Solvant	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène
λ_{max} (nm)	679	673	674	674

(b)

Tableau 10 (a et b). Valeur de λ_{max} pour des phtalocyanines d'aluminium (a) et de silicium (b) ayant différents ligands axiaux.

Commentaires:

Il apparaît que le(s) ligand(s) n'a(ont) pratiquement pas d'influence sur la valeur de λ_{max}, que ce soit dans le cas d'une phtalocyanine d'aluminium ou de silicium. Ce n'est donc pas un paramètre sur lequel nous pouvons jouer.

V.4.1.5 - Influence du solvant utilisé sur le spectre d'absorption d'une phtalocyanine.

Etant donné les effets de solvatochromisme, il est également important de s'intéresser à l'influence du solvant. En nous reportant à la littérature [80], on peut essayer de discerner si des tendances se précisent. Nous présentons les résultats de quelques études dans le tableau 11.

Phtalocyanine	PcAlCl	PcAlCl	$PcAlHSO_4$	$PcAlHSO_4$
Solvant	1-chloronaphtalène	Ethanol	Ethanol	acide sulfurique
λ_{max} (nm)	691	670	675	810

(a)

Phtalocyanine	PcZn	PcZn	PcZn
Solvant	1-chloronaphtalène	Pyridine	acide sulfurique
λ_{max} (nm)	681	672	784

(b)

Tableau 11 (a et b). Valeurs de λ_{max} pour différentes phtalocyanines dans différents solvants.

Commentaires:

Il apparaît de très grandes différences lorsque le solvant est de l'acide sulfurique. Dans ce cas il y a protonation [61,81] et déplacement du spectre d'absorption vers l'infrarouge.

Dans les autres cas, vu la faible solubilité des phtalocyanines, le problème majeur reste la recherche d'un solvant utilisable pour réaliser les xérogels avant de penser à optimiser le choix du solvant.

V.4.1.6 - Conclusion générale.

En nous basant sur les critères que nous venons de décrire, concernant la présence de substituants périphériques et la nature de l'atome central d'une phtalocyanine, nous avons recherché des molécules de la famille de cette famille présentant une zone d'absorption décalée vers le proche infrarouge (λ_{max} décalé vers les faibles énergies). Dans certains cas nous nous sommes de nouveau heurtés à des problèmes de solubilité. Par contre nous avons pu synthétiser des échantillons dopés avec une phtalocyanine de vanadium. Etant donné qu'il n'est pas aisé de trouver ne serait-ce qu'un solvant pour synthétiser des xérogels dopés avec ces molécules, nous n'avons pas eu l'occasion de nous intéresser à l'influence du solvant. Nous présenterons dans la suite le comportement qui a été observé avec ce nouveau composé.

V.4.2 - Étude d'un échantillon ASI efficace dans la "partie rouge" du spectre visible, dopé avec des molécules de vanadyl-phtalocyanines.

V.4.2.1 - Présentation de l'échantillon étudié.

Les résultats que nous allons présenter dans cette partie ont été obtenus avec une matrice MTEOS, préparée par hydrolyse contrôlée, dopée avec une molécule de la famille des vanadyl-phtalocyanine que nous noterons VPPc. La formule développée de cette molécule ainsi que son nom exact sont indiqués sur la figure 78.

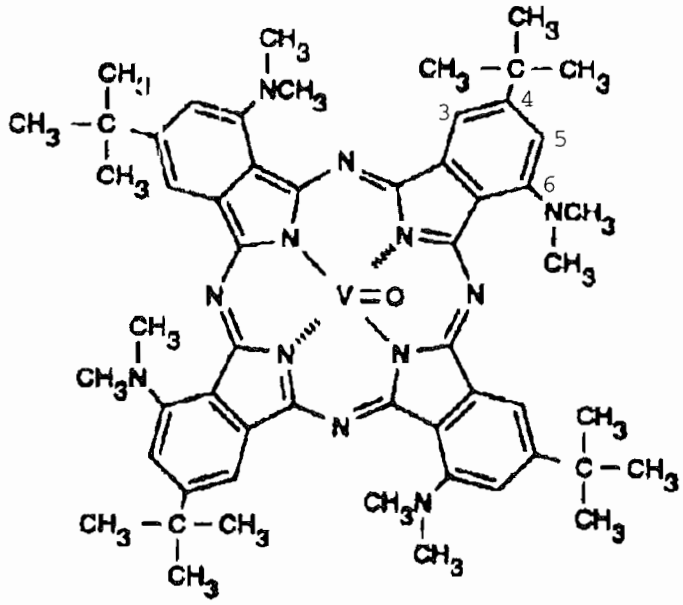


Figure 78. Formule développée de la molécule notée VPPc dont le nom exact est:
Vanadyl 3,10,17,24 - tétra - (tertio)butyl - 1,8,15,22 - tétrakis(diméthylamino) -29H, 31H-phtalocyanine.

La valeur de λ_{max} pour cette molécule est de 810 nm. Elle est effectivement décalée vers le proche infrarouge en comparaison avec la chloro-alumino-phtalocyanine. Le spectre d'absorption de l'échantillon dont l'étude est présentée ici (matrice MTEOS) est représenté sur la figure 79. Nous pouvons noter la valeur de λ_{max} voisine de 810 nm. Si l'on se permet une analogie avec les échantillons dopés avec des chloro-alumino-phtalocyanines, on peut espérer obtenir un comportement de transmission saturable autour de 620 nm.

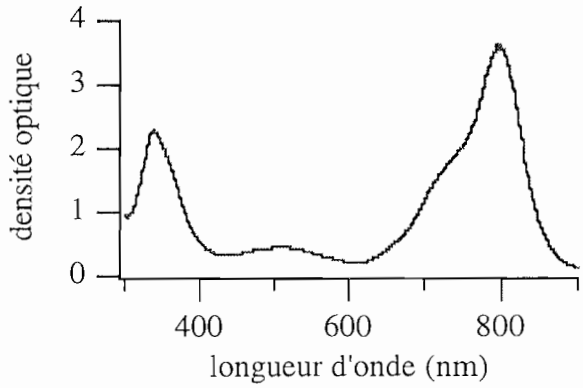


Figure 79. Spectre d'absorption de la matrice MTEOS dopée avec des VPPc.

On peut remarquer que cette molécule possède des substituants en positions 6 (ou 3) et 4 favorisant un décalage de la zone d'absorption vers l'infrarouge, comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent.

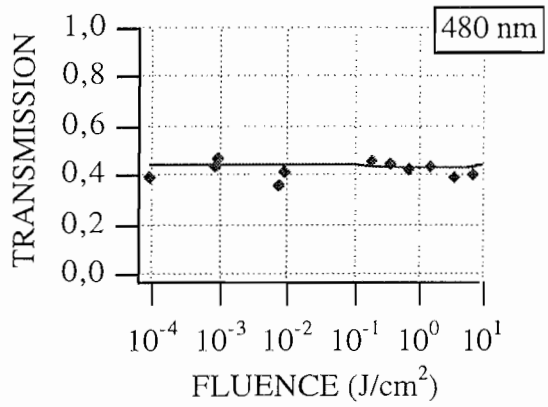
Nous avons synthétisé deux échantillons, l'un avec une matrice MTEOS et l'autre avec une matrice VTEOS. La concentration en VPPc dans les mélanges de précurseurs intiaux était de 10^{-4} mol/l. Nous ne présenterons ici que les résultats obtenus avec la matrice MTEOS, ainsi que les extrapolations que nous en avons pu en tirer pour obtenir les valeurs des différentes sections efficaces d'absorption. Incorporées dans la matrice VTEOS, les molécules de VPPc ont présenté un comportement identique.

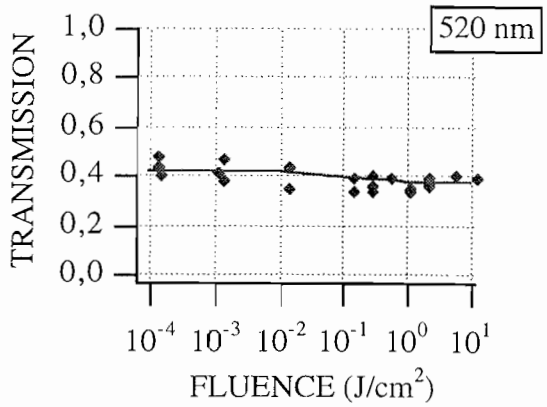
V.4.2.2 - Résultats expérimentaux à différentes longueurs d'onde.

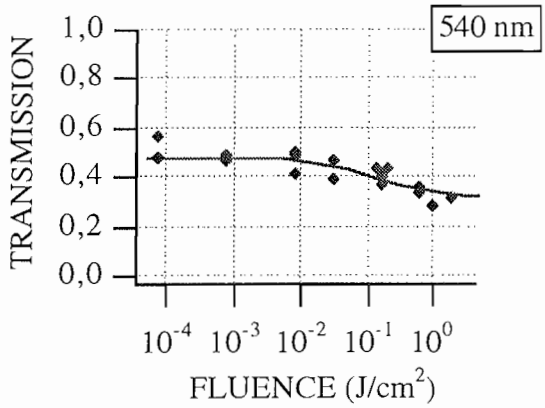
Les résultats expérimentaux obtenus aux différentes longueurs d'onde sont présentés sur les différents graphes de la figure 80. Ils sont indiqués sous forme de losanges, les traits continus représentant les extrapolations effectuées. Nous reviendrons dessus au paragraphe suivant. Nous avons récapitulé les densités optiques qui ont pu être induites aux différentes longueurs d'onde dans le tableau 12. De nouveau il faut être prudent si l'on veut comparer le comportement aux différentes longueurs d'onde: les fluences maximales disponibles n'étaient pas toujours les mêmes.

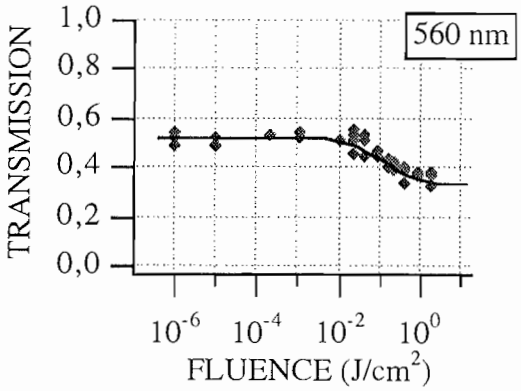
λ (nm)	480	520	540	560	570	580	590	600	610	620	630
T_{lin}	0,45	0,42	0,48	0,52	0,58	0,59	0,60	0,68	0,72	0,70	0,62
D_{eq}	0	0,04	0,14	0,20	0,31	0,40	0,39	0,45	0,46	0,54	0,42

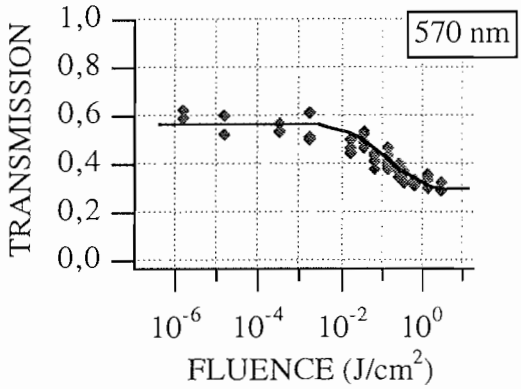
Tableau 12. Transmission linéaire et densité induite avec la matrice MTEOS dopée avec des vanadyl-phtalocyanines aux différentes longueurs d'onde d'étude.

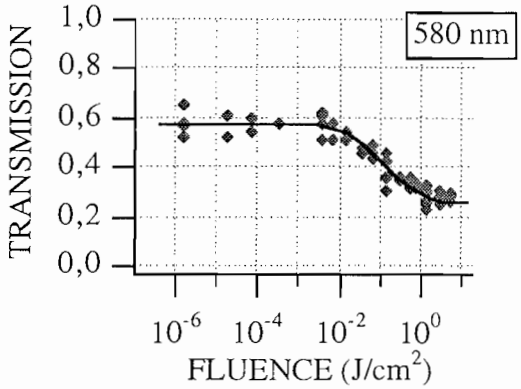

480 nm
TRANSMISSION
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^{0} 10^{1}
FLUENCE (J/cm^2)

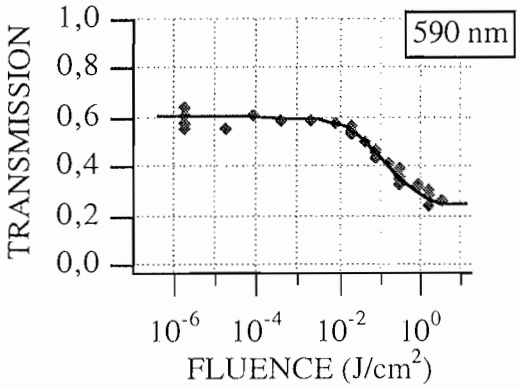

520 nm
TRANSMISSION
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^{0} 10^{1}
FLUENCE (J/cm^2)

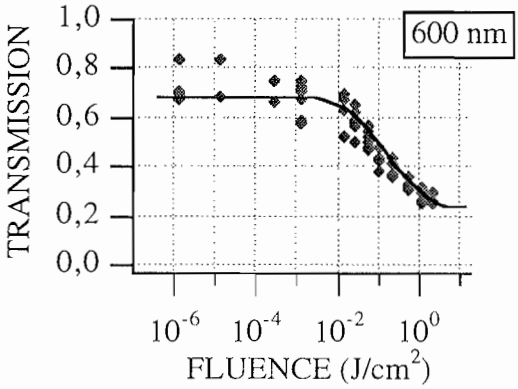

540 nm
TRANSMISSION
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^{0}
FLUENCE (J/cm^2)


560 nm
TRANSMISSION
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
10^{-6} 10^{-4} 10^{-2} 10^{0}
FLUENCE (J/cm^2)


570 nm
TRANSMISSION
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
10^{-6} 10^{-4} 10^{-2} 10^{0}
FLUENCE (J/cm^2)


580 nm
TRANSMISSION
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
10^{-6} 10^{-4} 10^{-2} 10^{0}
FLUENCE (J/cm^2)


590 nm
TRANSMISSION
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
10^{-6} 10^{-4} 10^{-2} 10^{0}
FLUENCE (J/cm^2)


600 nm
TRANSMISSION
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
10^{-6} 10^{-4} 10^{-2} 10^{0}
FLUENCE (J/cm^2)

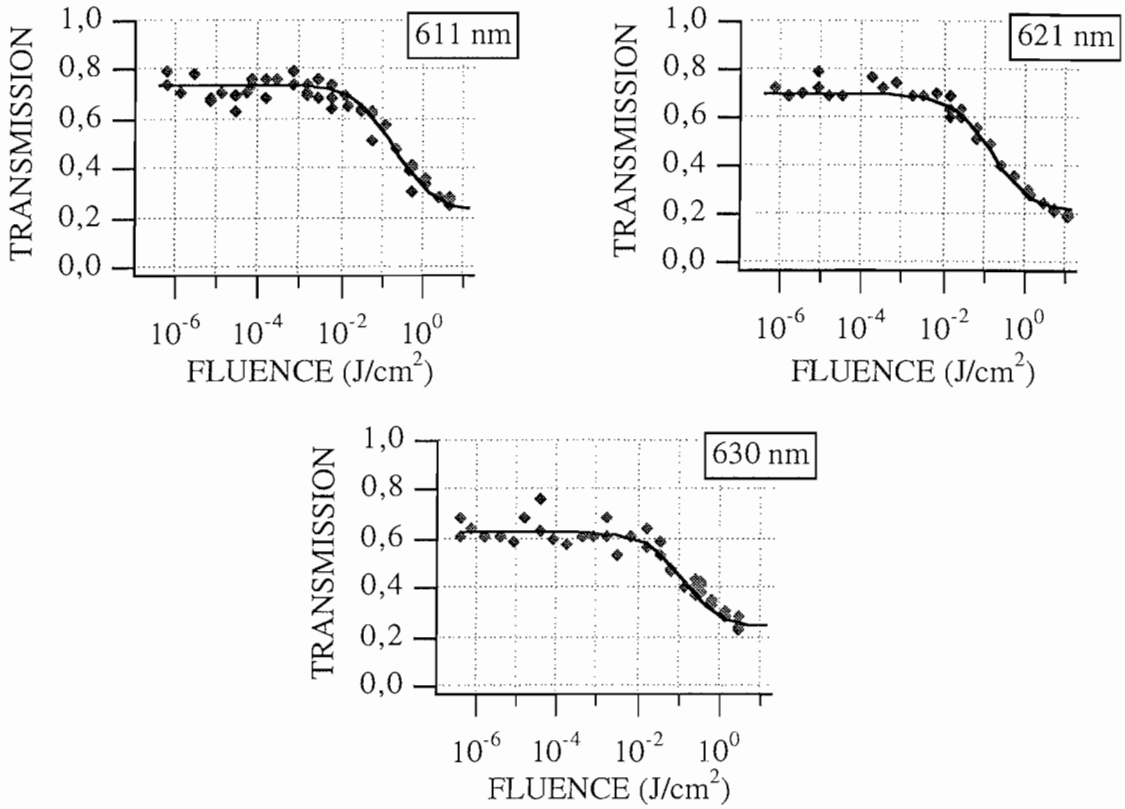


Figure 80. Résultats expérimentaux obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des vanadyl-phtalocyanines et simulations numériques faites avec un modèle à 4 niveaux (traits continus) aux différentes longueurs d'onde d'étude.

V.4.2.3 - Extrapolations des résultats expérimentaux avec un modèle à quatre niveaux.

Comme aux paragraphes V.2 et V.3, nous avons extrapolé ces différents résultats expérimentaux à l'aide du modèle à quatre niveaux. Les courbes théoriques sont représentées sur les graphes de la figure 80 en traits continus. Ces différentes courbes ont été obtenues pour les paramètres indiqués dans le tableau 13.

λ (nm)	480	520	540	560	570	580	590	600	610	620	630
σ_{01} (10^{-22} m^2)	36	38	32	28	24	23	21	14,5	11	14	19
σ_{12} (10^{-22} m^2)	37	44	52	51	58	65	68	71	71	74	68
τ_1 (ns)	1										
τ_2 (ps)	0,1										

Tableau 13. Coefficients issus des simulations des résultats expérimentaux obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des vanadyl-phtalocyanines aux différentes longueurs d'onde d'étude.

La valeur de τ_2 a été prise très faible, mais nous avons vu au paragraphe III.4.1.4 qu'elle modifie peu les extrapolations en régime nanoseconde. Dans le cas de cet échantillon, nous avons également tenté de mesurer la durée de vie de la fluorescence après excitation par une impulsion de 30 ps de durée environ, à la longueur d'onde 532 nm, issue d'un laser Nd:YAG. Mais pour cet échantillon, ce temps mesuré est plus court que le temps de réponse de notre système de mesure. Dans le cas présent, nous sommes limités par la bande passante de l'oscilloscope utilisé. Elle est de 500 MHz, ce qui donne un temps de réponse de 2 x 0,35 = 0,7 ns. Pour les extrapolations effectuées, nous avons pris une valeur de τ_1 égale à 1 ns pas trop faible et qui semble raisonnable pour une molécule de la famille des phtalocyanines. Nous devons toutefois souligner que le modèle à quatre niveaux peut paraître trop simpliste dans ce cas. Cette mesure effectuée en régime picoseconde indique que le niveau S_{1b} se dépeuple beaucoup plus rapidement que la durée de l'impulsion (de l'ordre de 10 ns). Cette désexcitation ne se fait pas nécessairement intégralement vers S_0, mais peut-être aussi vers les états triplets dont les durées de vie sont très longues (µs - ms). Nous pouvons toutefois constater que cette modélisation à 4 niveaux permet encore de faire des extrapolations en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Pour avoir un résumé plus visuel, nous avons représenté sur la figure 81 les valeurs des sections efficaces d'absorption de S_0 vers S_{1h} et de S_{1b} vers S_2 obtenues par le calcul aux différentes longueurs d'onde. Nous avons également reporté le spectre d'absorption de notre échantillon sous une forme homogène à des mètres au carré pour pouvoir comparer aux valeurs de σ_{01} calculées.

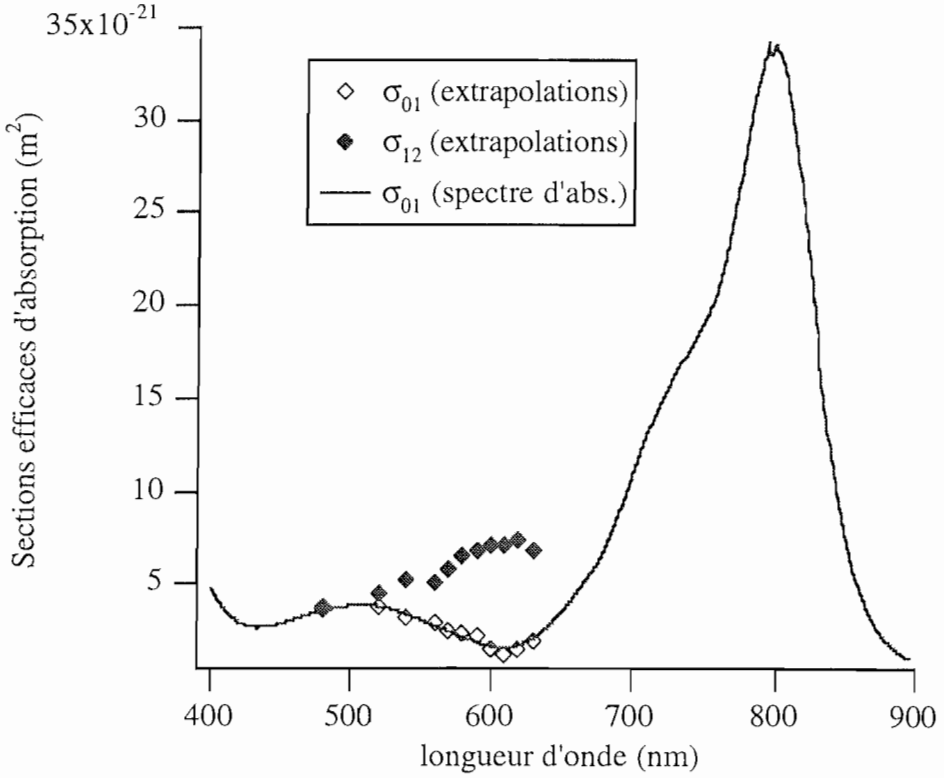


Figure 81. Valeurs des coefficients σ_{01} (losanges vides), et σ_{12} (losanges pleins) issues des simulations, et spectre d'absorption (trait continu) converti dans une unité homogène à des m^2 pour la matrice MTEOS dopée avec des vanadyl-phtalocyanines.

Pour résumer "l'accordabilité" de l'échantillon, la courbe représentant $\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}}$ en fonction de la longueur d'onde est représentée sur la figure 82. La droite représentant la valeur limite d'efficacité d'un ASI ($\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}} = 1$) a également été tracée.

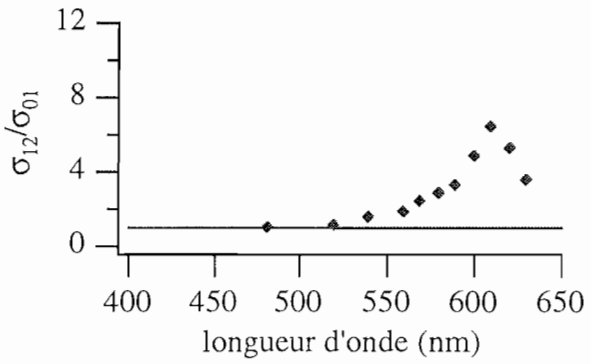


Figure 82. "Accordabilité" de la matrice MTEOS dopée avec des molécules VPPc: valeur de $\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}}$ en fonction de la longueur d'onde.

V.4.2.4 - Incorporation d'autres molécules de la famille des vanadyl-phtalocyanines

V.4.2.4.1 - Introduction

Avec la VPPc, nous disposons d'une molécule que l'on peut insérer dans des matrices xérogels et qui permet d'obtenir des échantillons présentant un comportement très intéressant de saturation de la transmission dans un domaine de longueur d'onde centré autour de 620 nm. De plus, nous avons pu synthétiser un échantillon qui a ensuite été poli dans l'atelier de polissage de l'Institut d'Optique. De très bonne qualité optique, il serait tout à fait utilisable dans un système optique.

Toutefois, ces échantillons introduisent une faible absorption autour de 500 nm, et présentent par conséquent à l'oeil une légère teinte rouge. Il serait intéressant de voir si l'on peut disposer de molécules de cette famille pour lesquelles ce handicap est éliminé. Il est justement possible de trouver dans le commerce une naphtalocyanine de vanadium qui présente une bande d'absorption décalée encore un peu plus vers le proche infrarouge. Nous avons donc essayé de synthétiser des xérogels dopés avec cette molécule: la VTPNPc : Vanadyl 5,14,23,32-tétraphényl-2, 3, naphtalocyanine. Son λ_{max} est 846 nm. Malheureusement, nous nous sommes de nouveau heurtés à la faible solubilité de ces molécules dans nos solvants usuels.

Pour voir si elle était toutefois intéressante avant de nous lancer dans de nouvelles tentatives de synthèse, nous l'avons étudiée en solution à une concentration suffisamment forte pour faire apparaître un éventuel comportement de transmission saturable. C'est cette étude que je vais présenter dans le paragraphe suivant.

V.4.2.4.2 - Étude en solution d'une naphtalocyanine de vanadium

Le spectre d'absorption de cette solution est reporté sur la figure 83. Si l'on se réfère à l'étude menée avec la VPPc, on peut s'attendre à observer un comportement de transmission saturable autour de 600 nm.

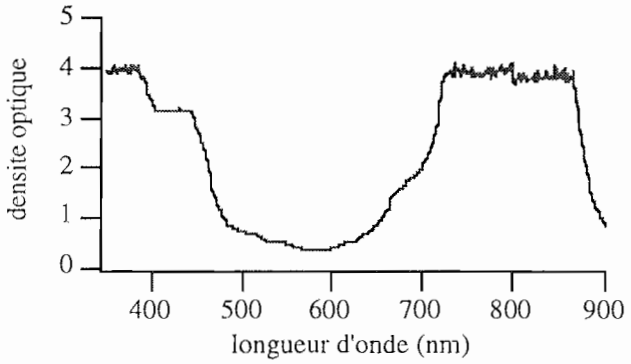


Figure 83. Spectre d'absorption de la solution de VTPNPc.

L'étude de la transmission en fonction de la fluence incidente a été effectuée en régime impulsionnel nanoseconde aux longueurs d'onde 532 nm, 580 nm, 615 nm et 625 nm. Les résultats sont présentés sur la figure 84. Nous avons récapitulé les densités optiques qui ont pu être induites à ces différentes longueurs d'onde dans le tableau 14. De nouveau il faut être prudent si l'on veut comparer le comportement aux différentes longueurs d'onde: les fluences maximales disponibles n'étaient pas toujours les mêmes.

λ (nm)	532	580	615	625
T_{lin}	0,31	0,49	0,37	0,36
D_{eq}	0,89	0,61	0,49	0,65

Tableau 14. Transmission linéaire et densité induite avec la cuve dopée avec des molécules de VTPNPc aux différentes longueurs d'onde d'étude.

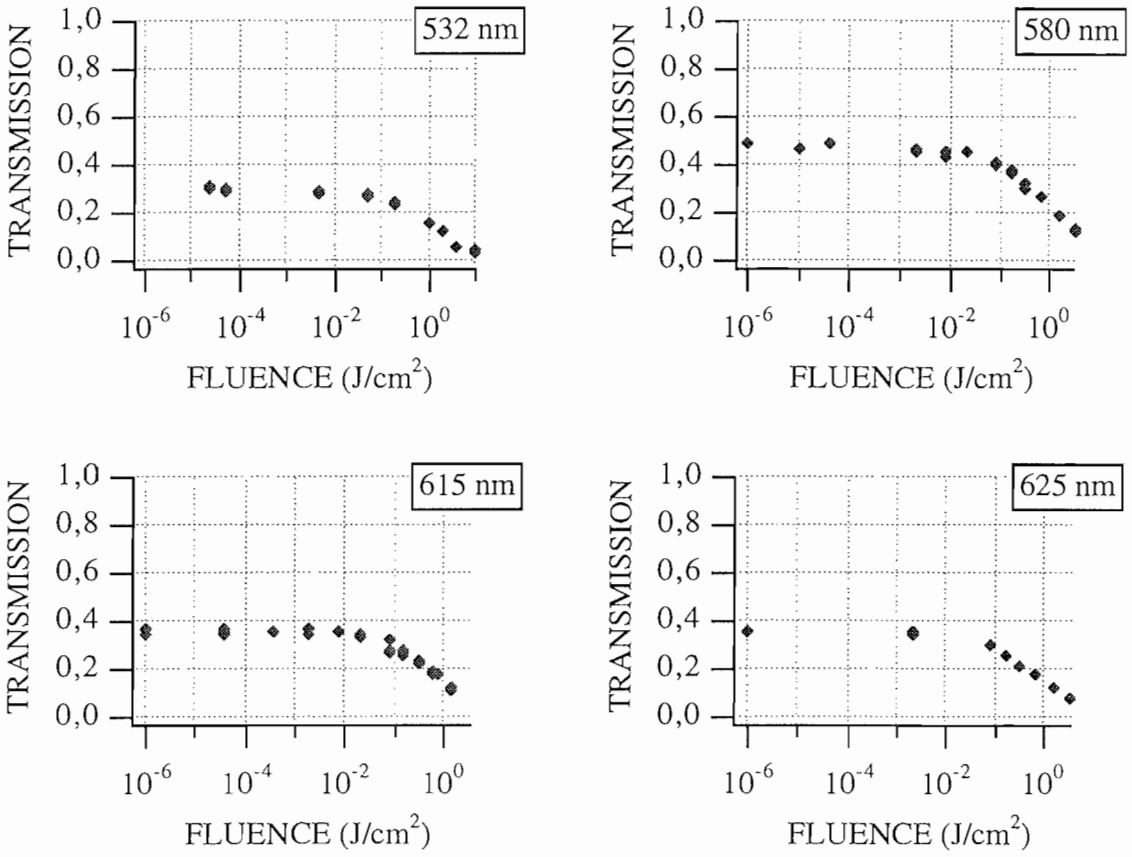


Figure 84. Résultats expérimentaux obtenus avec la solution de VTPNPc aux différentes longueurs d'onde d'étude.

Tout comme la VPPc, cette molécule est intéressante, d'autant plus que sa valeur de λ_{max} est complètement repoussée dans le proche infrarouge. Nous essayons actuellement de surmonter les problèmes de solubilité pour l'incorporer dans une matrice xérogel.

V.4.2.4.3 - Substitutions d'une phtalocyanine et domaine d'absorption

On peut essayer de faire un résumé très approximatif mais facile à retenir concernant l'influence des substituants d'une phtalocyanine sur sa bande d'absorption Q:

- phtalocyanine non-substituée: $\lambda_{max} = 700$ nm,
- phtalocyanine fortement substituée à sa périphérie: $\lambda_{max} \approx 700 + 100$ nm,
- naphtalocyanine non substituée: $\lambda_{max} \approx 700 + 100$ nm,
- naphtalocyanine fortement substituée: $\lambda_{max} \approx 700 + 200$ nm (tiré de la thèse de V. Duflos [79], voir au paragraphe V.4.3).

V.4.2.5 - Conclusion

Avec la molécule VPPc, nous disposons d'un matériau efficace dans "la partie rouge" du spectre visible et dont la zone d'absorption a été décalée vers l'infrarouge. Si l'on veut concevoir un échantillon efficace dans le visible mais dont la zone d'absorption est projetée complètement dans l'infrarouge pour que cet échantillon ne soit pas teinté, ce type de molécule est évidemment très intéressant.

Dans la même famille, on peut trouver d'autres molécules disponibles dans le commerce, en particulier celle que nous avons notée la VTPNPc, pour laquelle λ_{max} est voisin de 850 nm. En solution, cette molécule présente également un comportement de transmission saturable. Cependant le problème de sa faible solubilité dans nos solvants usuels est encore l'obstacle à surmonter pour l'incorporer dans une matrice sol-gel.

V.4.3 - Étude d'un échantillon, ASI dans le visible dont la zone d'absorption a été repoussée vers le proche infrarouge, dopé avec des molécules de naphtalocyanine de silicium.

V.4.3.1 - Généralités sur les naphtalocyanines.

V.4.3.1.1 - Introduction.

L'Institut Charles Sadron se consacre depuis des années à la synthèse et à l'étude de molécules de la famille des naphtalocyanines en collaboration avec Mme Lafonta à l'ETCA pour effectuer de la limitation optique. Le schéma général de cette molécule est rappelé sur la figure 85. Je vais me contenter de présenter quelques résultats qui ont fait l'objet de la thèse de Vincent Duflos [79]. Nous verrons que l'on retrouve des ressemblances très nettes avec les phtalocyanines.

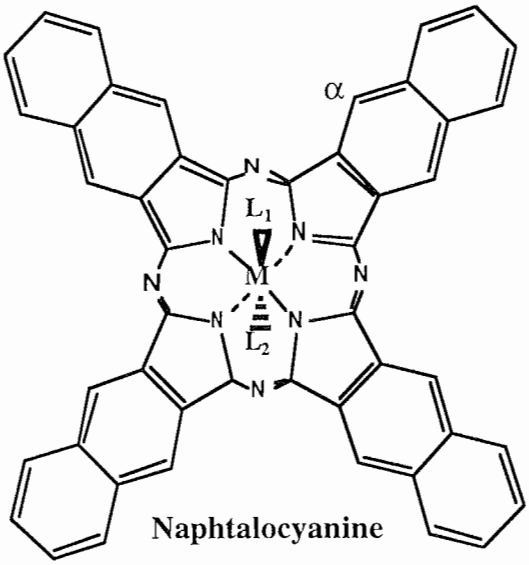


Figure 85. Schéma d'une molécule de la famille des naphtalocyanines.

Comme dans le cas des phtalocyanines, le spectre d'absorption présente la bande Q dans le domaine visible et la bande de Soret dans le proche ultra-violet, caractéristiques du macrocycle de la molécule. Par contre pour ces molécules, la bande Q est fortement décalée vers le proche infrarouge. Elle se trouve généralement entre 750 nm et 800 nm. Le spectre d'une naphtalocyanine de silicium incorporée dans une matrice xérogel MTEOS est représenté sur la figure 86 au paragraphe V.4.3.2.

V.4.3.1.2 - Principaux résultats sur l'influence de l'atome central, des substituants, et des ligands axiaux sur le spectre d'absorption de naphtalocyanines.

L'un des buts de l'équipe de l'Institut Charles Sadron consistait à synthétiser des naphtalocyanines dont la bande Q est décalée au dessus de 800 nm pour disposer de matériaux très peu absorbants sur tout le spectre visible. Nous pouvons résumer les principaux résultats qu'ils en ont tiré.

Influence du métal central:

L'augmentation de la masse du métal au centre du macrocycle (Si-Ge-Sn) s'accompagne d'un fort effet bathochrome. Ceci provient d'un déplacement de la charge au centre du cycle dû à la diminution de l'électronégativité du métal central.

Influence du ligand axial:

Pour un ligand de type siloxy (-O-Si$(C_2H_5)_3$ par exemple), on ne note pas d'effet si l'on modifie la longueur de la chaine carbonée. Par contre, si cette chaîne siloxy est remplacée par un atome très électronégatif (le chlore par exemple), on note un effet bathochrome de 5 à 30 nm suivant le métal central.

Influence des substituants:

La présence de substituants de type alkoxy en position α provoque un fort déplacement du spectre d'absorption vers les fortes longueurs d'onde. L'influence est plus faible pour d'autres positions. L'effet est indépendant de la taille des substituants. Enfin on observe une corrélation très forte entre le nombre de substituants et la valeur de λ_{max}. L'effet bathochrome observé est une fontion croissante du nombre de substituants.

Nous pouvons rapprocher immédiatement ces considérations des résultats obtenus avec la phtalocyanine de vanadium (VPPc). Elle possède un grand nombre de substituants en positions 3 et 4, et son λ_{max} est effectivement très décalé vers l'infrarouge par rapport à une phtalocyanine classique ($\lambda_{max(VPPc)}$ = 810 nm; $\lambda_{max(Pc\ classique)} \approx$ 700 nm).

V.4.3.2 - Présentation de l'échantillon étudié.

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont un prolongement de l'étude de l'Institut Charles Sadron.

L'échantillon dont nous présentons les résultats est une matrice MTEOS dopée avec des naphtalocyanines de silicium synthétisées par Vincent Duflos. Le spectre d'absorption de l'échantillon est représenté sur la figure 86. La bande Q d'absorption située autour de 600 nm dans le cas des chloro-alumino-phtalocyanines est clairement décalée vers l'infrarouge pour cet échantillon. De plus il est très peu absorbant sur le spectre visible et n'est par conséquent que peu teinté à l'oeil. Dans la suite nous allons caractériser son comportement de transmission saturable à différentes longueurs d'onde couvrant le spectre visible.

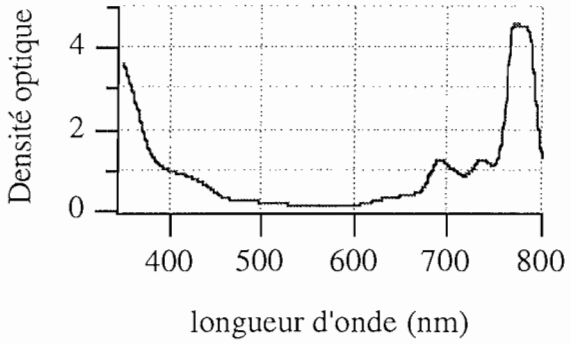


Figure 86. Spectre d'absorption de la matrice MTEOS dopée avec des naphtalocyanines de silicium.

V.4.3.3 - Résultats expérimentaux en régime impulsionnel nanoseconde

Nous avons mesuré la transmission de cet échantillon à différentes longueurs d'onde du spectre visible en fonction de la fluence incidente. Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure 87. Nous avons récapitulé les densités optiques qui ont pu être induites à ces différentes longueurs d'onde dans le tableau 15. De nouveau il faut être prudent si l'on veut comparer le comportement aux différentes longueurs d'onde: les fluences maximales disponibles n'étaient pas toujours les mêmes.

λ (nm)	490	532	540	570	585	618
T_{lin}	0,62	0,74	0,79	0,80	0,80	0,65
D_{eq}	0,39	0,47	0,42	0,43	0,38	0,34

Tableau 15. Transmission linéaire et densité induite avec la matrice MTEOS dopée avec des molécules de naphtalocyanines de silicium aux différentes longueurs d'onde d'étude.

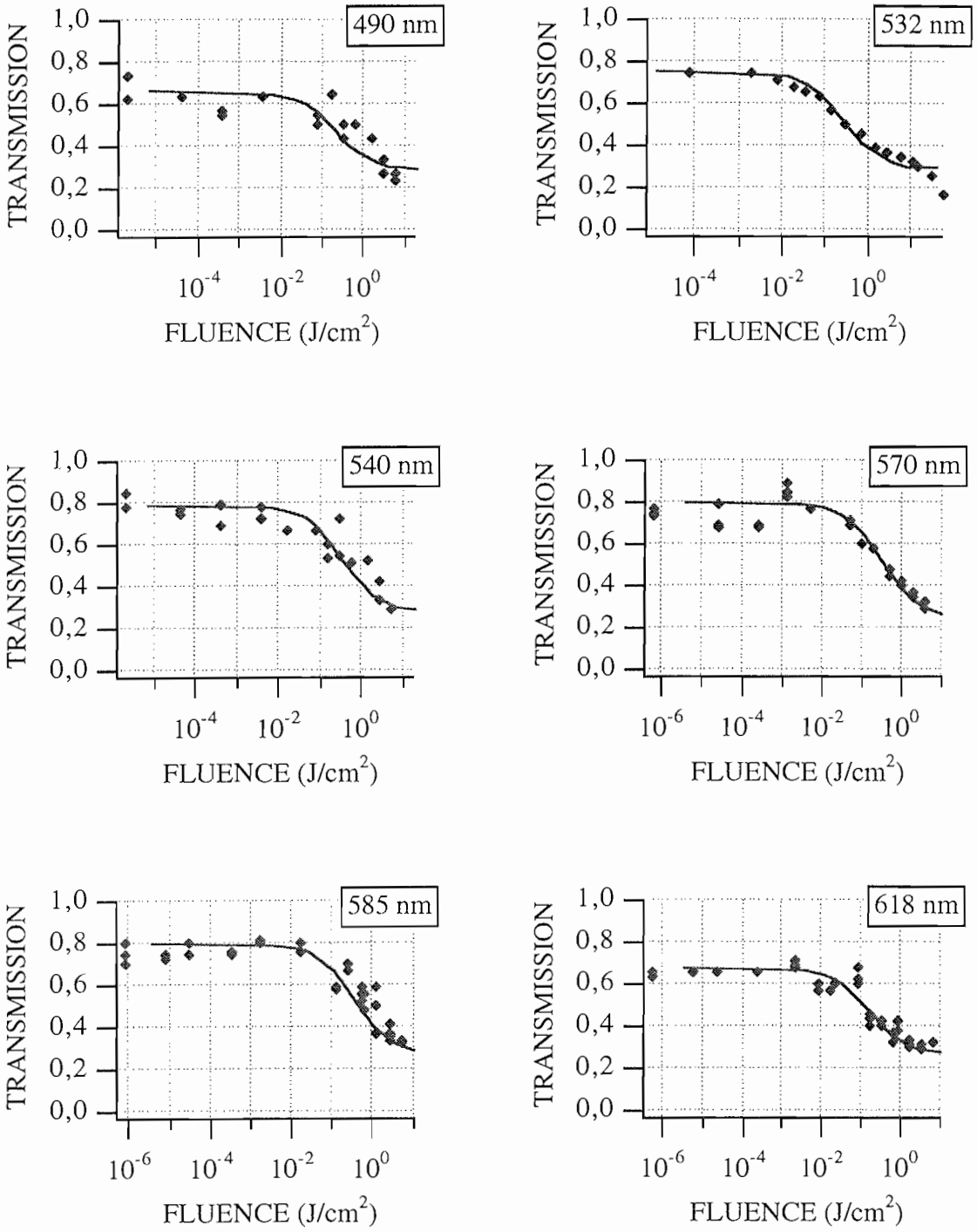


Figure 87. Résultats expérimentaux obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des molécules de la famille des naphtalocyanines de silicium et simulations numériques faites avec un modèle à 4 niveaux (traits continus) aux différentes longueurs d'onde d'étude.

V.4.3.4 - Extrapolations des résultats expérimentaux avec un modèle à quatre niveaux.

Ces différents résultats expérimentaux ont également été interprétés à l'aide du modèle à quatre niveaux. Les courbes théoriques sont représentées sur les graphes de la figure 87 en traits continus. Ces différentes courbes ont été obtenues pour les paramètres indiqués dans le tableau 16.

λ (nm)	490	532	540	570	585	618
σ_{01} (10^{-22} m^2)	6.8	4.2	3.2	3	3	6.4
σ_{12} (10^{-22} m^2)	24	24	25	27	25	25
τ_1 (ns)	3					
τ_2 (ps)	0,1					

Tableau 16. Coefficients issus des simulations des résultats expérimentaux obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des naphtalocyanines de silicium aux différentes longueurs d'onde d'étude.

Pour avoir un résumé plus visuel, nous avons représenté à la figure 88 les valeurs des sections efficaces d'absorption de S_0 vers S_{1h} et de S_{1b} vers S_2 obtenues par le calcul aux différentes longueurs d'onde. Nous avons également reporté le spectre d'absorption de notre échantillon sous une forme homogène à des mètres au carré pour pouvoir comparer aux valeurs de σ_{01} calculées.

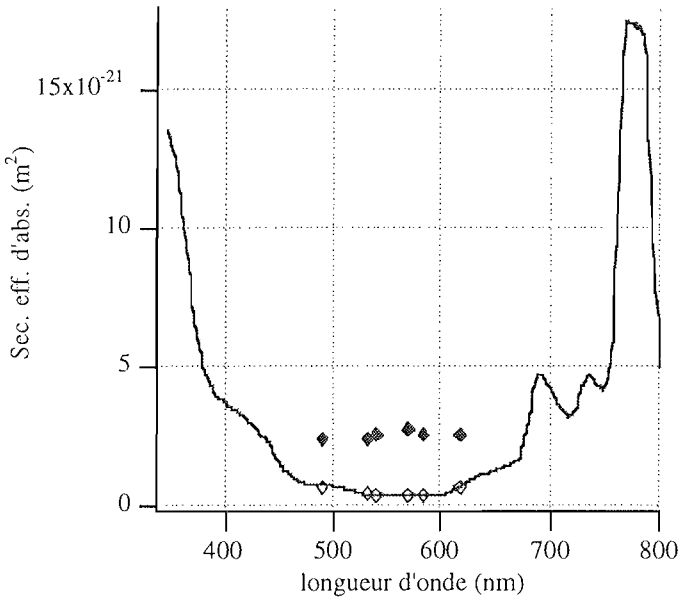


Figure 88. Valeurs des coefficients σ_{01} (losanges vides), et σ_{12} (losanges pleins) issues des simulations, et spectre d'absorption (trait continu) converti dans une unté homogène à des m^2 pour la matrice MTEOS dopée avec des molécules de la famille des naphtalocyanines de silicium.

Pour résumer "l'accordabilité" de l'échantillon, la courbe représentant $\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}}$ en fonction de la longueur d'onde est représentée sur la figure 89. La droite représentant la valeur limite d'efficacité d'un ASI ($\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}} = 1$) a également été tracée.

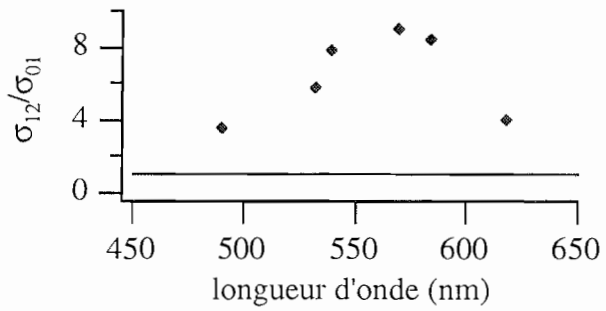


Figure 89. "Accordabilité" de la matrice MTEOS dopée avec des molécules de la famille des naphtalocyanines de silicium: valeur de $\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{01}}$ en fonction de la longueur d'onde.

V.4.3.5 - Commentaires.

Il apparaît clairement que cet échantillon présente un comportement de transmission saturable très intéressant entre 500 nm et 650 nm. Il l'est d'autant plus que sa zone d'absorption est repoussée dans le proche-infrarouge et que nous disposons ainsi d'un échantillon peu absorbant sur l'ensemble du spectre visible. Malheureusement, son efficacité est encore insuffisante: les densités qui ont pu être induites sont assez faibles. Si l'on regarde plus en détail les résultats expérimentaux, on s'aperçoit toutefois que la transmission linéaire est voisine de 80% et peut encore être abaissée. Si l'on se réfère au paragraphe VII.3 que nous traiterons plus tard, il serait possible d'obtenir des échantillons plus efficaces en augmentant la concentration en molécule dopante. Cela n'a pas encore été possible étant donnée la faible solubilité de ces molécules dans nos solvants usuels. Cependant, cette voie d'étude reste très prometteuse puisque depuis la synthèse de ces premiers échantillons, les deux laboratoires effectuant la synthèse des naphtalocyanines, et celle des xérogels ont fait de gros progrès et augmenté la souplesse de leurs procédés.

V.5 - CONCLUSION.

En conclusion, nous avons étudié le comportement de transmission saturable d'échantillons dopés avec des chloro-alumino-phtalocyanines à différentes longueurs d'onde du spectre visible. Le phénomène a été observé de 430 nm à 560 nm (au-dessus de cette valeur, l'échantillon était trop absorbant pour pouvoir parler de transmetteur à faible fluence incidente). Nous n'avons pas noté d'influence notable de la nature de la matrice hôte. La même propriété a été étudiée avec des molécules HITCI dans différentes matrices. Dans ce cas, la nature des interactions entre les molécules dopantes et la matrice hôte s'est révélée primordiale. Dans le cas le plus favorable, nous avons observé une saturation de la transmission entre 450 nm et 560 nm.

Malheureusement, pour la conception de systèmes limiteurs optiques peu absorbants sur l'ensemble du spectre visible, ces systèmes ne sont pas adaptés: ils présentent une très forte zone d'absorption de leur état fondamental autour de 600 nm (dans le rouge). Une étude bibliographique a permis de cerner les modifications à apporter aux molécules dopantes qui sont susceptibles de modifier la zone d'absorption des molécules de la famille des phtalocyanines. En nous basant sur ces critères, nous avons pu nous procurer des molécules de vanadyl-phtalocyanine commerciales, qui ont pu être incorporées dans des matrices xérogels, et qui ont présenté un comportement de saturation de la transmission dans la partie rouge du spectre visible, entre 560 nm et 630 nm. Il a également été possible de synthétiser des xérogels dopés avec des molécules de la famille des naphtalocyanines de silicium synthétisées à l'Institut Charles Sadron. Ils sont peu absorbants sur le spectre visible et actifs entre 490 nm et 630 nm.

Nous avons montré au chapitre II que des échantillons dopés avec des phtalocyanines d'aluminium avaient un temps de réponse que nous appellerons parfois également temps d'activation inférieur ou égal à une échelle de temps picoseconde. Il serait intéressant d'étudier le temps d'activation des derniers composés synthétisés, dont nous venons de présenter le comportement en régime d'excitation nanoseconde, pour voir s'ils réagissent avec la même rapidité. Dans cette optique, les échantillons dopés avec des phtalocyanines de vanadium et des naphtalocyanines de silicium nous intéressent tout particulièrement car ils se sont avérés d'excellents ASI à 620 nm en régime nanoseconde. Or nous disposons au laboratoire d'une source laser délivrant des impulsions femtosecondes à cette longueur d'onde. L'étude du temps d'activation de ces échantillons que nous avons menée en régimes d'excitation picoseconde puis femtoseconde fait l'objet du chapitre VI qui suit.

Chapitre VI

Temps d'activation des échantillons ASI.

VI.1 - INTRODUCTION

Nous avons présenté dans le chapitre d'introduction les principales caractéristiques que doit avoir un système limiteur. Nous pouvons les rappeler brièvement:

- seuil d'activation,
- efficacité,
- plage "d'accordabilité",
- matériau solide,
- temps de réponse ou temps d'activation.

Nous avons vu que le procédé solgel permet d'obtenir des composés solides efficaces. Le seuil, l'efficacité et "l'accordabilité" des matériaux synthétisés ont été étudiés dans les chapitres précédents. En ce qui concerne le temps d'activation, de premières mesures ont été présentées au chapitre II avec des impulsions de quelques picosecondes de durée à la longueur d'onde 532 nm. Cette étude du temps d'activation est en fait rendue plus délicate car elle nécessite d'avoir des sources émettant des impulsions très courtes, qui ne sont pas toujours accessibles, et à une longueur d'onde bien déterminée. Toutefois, maintenant que nous disposons de matériaux actifs sur différents domaines du spectre visible (bleu, rouge), nous allons pouvoir nous intéresser aux temps d'activation de nos différents échantillons en régimes impulsionnels picoseconde et femtoseconde.

VI.2 - COMPORTEMENT DE COMPOSÉS ASI EN RÉGIME IMPULSIONNEL PICOSECONDE

VI.2.1 - Introduction

Les mesures effectuées en régime picoseconde et qui sont présentées dans les paragraphes suivants ont été effectuées en utilisant un laser Nd:YAG. Il émet initialement des impulsions picosecondes à la longueur d'onde 1,06 µm, et peut être doublé en fréquence à la longueur d'onde 532 nm. Nous avons étudié nos échantillons à 532 nm avec ces impulsions de 30 ps de durée environ.

VI.2.2 - Matrices dopées avec des chloro-alumino-phtalocyanines

Afin de mieux comprendre les processus électroniques mis en jeu dans le processus de transmission saturable, nous avons présenté au chapitre II le comportement de transmission saturable de nos différents échantillons dopés avec des phtalocyanines d'aluminium en régime impulsionnel picoseconde à la longueur d'onde 532 nm. Une courbe expérimentale typique, celle obtenue avec la matrice VTEOS* par exemple, est rappelée sur la figure 90. Le comportement observé montre que nos échantillons dopés avec des phtalocyanines d'aluminium sont capables de "s'opacifier" pour de fortes fluences incidentes en moins de 30 picosecondes (durée des impulsions dont nous mesurons l'énergie en sortie de l'échantillon).

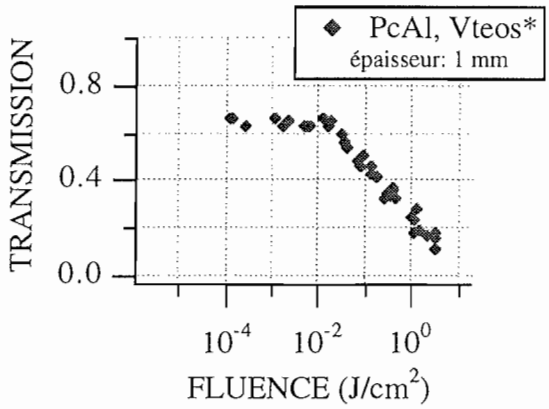


Figure 90. Mesure de la transmission d'une matrice VTEOS* dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de 30 ps de durée environ à la longueur d'onde 532 nm.

Dans le chapitre V, qui concernait l'étude en longueur d'onde d'échantillons ASI, nous avons étudié l'efficacité d'échantillons dopés avec des molécules des familles des phtalocyanines de vanadium et des naphtalocyanines de silicium. Nous avons pu en particulier déterminer leur domaine spectral d'efficacité, et montré qu'ils constituent une étape importante pour l'obtention future de composés solides peu absorbants et efficaces sur l'ensemble du spectre visible. Il est maintenant important de mesurer si le temps d'activation de ces composés est de l'ordre de la picoseconde ou plus court. Nous nous sommes donc intéressés à leur comportement de transmission saturable en régime impulsionnel picoseconde à la longueur d'onde dont nous disposons dans ce régime temporel: 532 nm.

VI.2.3 - Matrices dopées avec des naphtalocyanines de silicium

Nous avons vu que cet échantillon est efficace en régime impulsionnel nanoseconde sur une grande plage du spectre visible et en particulier à 532 nm. Ce genre de matériaux pour lesquels l'absorption est rejetée vers le proche infrarouge fait partie de ceux vers lesquels l'étude est amenée à se diriger pour concevoir des ASI actifs sur tout le visible. Nous avons mesuré la transmission de cet échantillon en fonction de la fluence incidente pour les impulsions de 30 ps de durée environ à la longueur d'onde 532 nm. La courbe expérimentale obtenue est reportée sur la figure 91. Les mesures ont été effectuées sur une partie de l'échantillon légèrement moins épaisse que lors des mesures en régime impulsionnel nanoseconde. Ceci se traduit sur la courbe expérimentale par une absorption linéaire un peu plus faible qu'en régime nanoseconde.

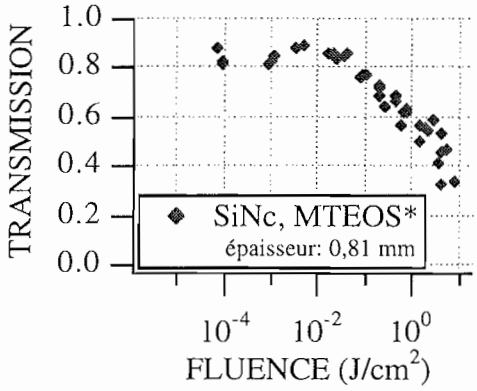


Figure 91. Mesure de la transmission d'une matrice MTEOS dopée avec des molécules de la famille des naphtalocyanines de silicium en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de durée 30 ps environ à la longueur d'onde 532 nm.

Commentaires:

Ces mesures indiquent clairement que la vitesse du mécanisme est toujours inférieure à une échelle de temps picoseconde.

VI.2.4 - Matrices dopées avec des vanadyl-phtalocyanines

Nous avons vu que les molécules de VPPc permettent de synthétiser des échantillons efficaces en régime impulsionnel nanoseconde sur une grande plage du spectre visible autour de 600 nm. Ce genre de matériaux pour lesquels l'absorption est rejetée vers le proche infrarouge nous intéresse tout particulièrement. Malheureusement la longueur d'onde dont nous disposons dans une échelle de temps picoseconde est fixe et

égale à 532 nm. Dans ce domaine du spectre, ces échantillons sont très peu efficaces. Nous avons tout de même mesuré la transmission de l'échantillon VTEOS en fonction de la fluence incidente pour des impulsions issues du laser Nd:YAG émettant des impulsions doublées en fréquence à la longueur d'onde 532 nm de 30 ps de durée environ. La courbe expérimentale obtenue est reportée sur la figure 92.

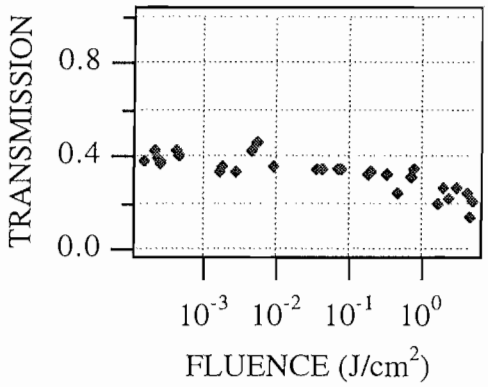


Figure 92. Mesure de la transmission d'une matrice VTEOS dopée avec des phtalocyanines de vanadium (notées VPPc) en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de durée 30 ps environ à la longueur d'onde 532 nm.

Conclusion:

Bien que l'effet soit peu important, il semble encore présent, indiquant une vitesse du mécanisme toujours inférieure à une échelle de temps picoseconde.

VI.2.5 - Conclusion

Il apparaît que les différents échantillons synthétisés répondent avec une vitesse inférieure ou égale à la picoseconde et sont très rapides. Dans le but de poursuivre cette étude, les deux types d'échantillons dopés avec des phtalocyanines de vanadium et des naphtalocyanines de silicium nous intéressent tout particulièrement car ils sont efficaces à la longueur d'onde 620 nm. Or, nous disposons au laboratoire d'une source laser impulsionnelle femtoseconde à cette longueur d'onde. Elle va donc nous permettre d'etudier ces composés dans cette échelle de temps.

VI.3 - COMPORTEMENT DE COMPOSÉS ASI EN RÉGIME FEMTOSECONDE

VI.3.1 - Introduction

Dans les chapitres précédents (II et V), nous avons présenté le comportement de transmission saturable d'échantillons dopés avec différents types de phtalocyanines. Nous n'avons pas enregistré de modification notable du comportement, que ce soit en régimes impulsionnels nanoseconde ou picoseconde. En régime impulsionnel femtoseconde il pourrait en être tout autrement. Pour mieux appréhender le problème, nous pouvons revenir à notre modélisation simple utilisant quatre niveaux d'énergie. Elle est rappelée sur la figure 93.

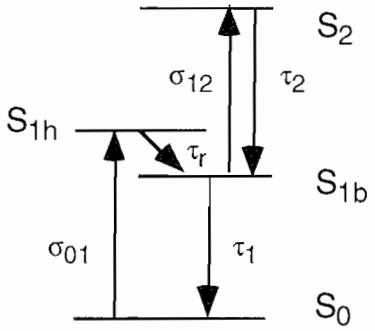


Figure 93. Modèle simple à quatre niveaux d'énergie pour expliquer le processus de transmission saturable.

Sous l'action d'impulsions lumineuses de forte fluence, les molécules ASI sont excitées vers un niveau vibrationnel excité de S_1 (S_{1h}) d'où elles se désexcitent très rapidement vers S_{1b} qui est très absorbant à la longueur d'onde d'étude. La durée de vie de S_{1h} (τ_r) est généralement "estimée" de l'ordre de la picoseconde ou subpicoseconde. Pour des impulsions incidentes de durée 200 fs, Il n'est pas certain que la désexcitation S_{1h}-S_{1b} ait le temps d'intervenir. Ceci pourrait modifier le comportement observé et se traduire par l'absence du comportement de transmission saturable dans une échelle de temps femtoseconde. Pour voir ce qu'il en est, nous nous sommes intéressés au comportement de nos deux matrices MTEOS dopées avec des phtalocyanines de vanadium (VPPc) et des naphtalocyanines de silicium dont les résultats ont été présentés précédemment en régimes impulsionnels nanoseconde (chapitre V) et picoseconde (VI.2).

Toutefois, avant de présenter les résultats qui ont été obtenus, il est important de décrire la chaîne laser femtoseconde utilisée. Nous verrons en effet que de par sa nature, il faudra dépouiller les résultats avec quelques précautions.

VI.3.2 - Montage expérimental

VI.3.2.1 - Description de la chaîne laser femtoseconde

Le laser utilisé est un laser à colorant émettant des impulsions de 200 fs de durée environ, d'énergie de quelques centaines de microjoules, à la longueur d'onde 620 nm. Il se compose de deux éléments distincts:

- la cavité laser où sont créées les impulsions femtosecondes,
- les étages d'amplification où ces impulsions faiblement énergétiques sont amplifiées.

On peut expliquer succintement la formation des impulsions puis leur amplification [82].

La cavité laser est une cavité en anneau comprenant un milieu amplificateur (jet de colorant pompé par un laser argon), un absorbant saturable et un système de prismes à dispersion de vitesse de groupe négative ("système où le trajet optique des longueurs d'ondes bleues est plus court que celui des longueurs d'ondes rouges"). Lorsqu'une impulsion traverse le milieu amplificateur, elle est amplifiée par émission stimulée tant que l'inversion de population due au pompage est présente. Si la concentration en colorant est bien ajustée, le début de l'impulsion est amplifié tant qu'il y a du gain, au détriment de la fin. Lorsque cette impulsion traverse ensuite l'absorbant saturable, le début est absorbé jusqu'à ce que le milieu absorbant se sature et devienne transparent pour la suite de l'impulsion. Après passage dans le milieu amplificateur puis dans l'absorbant saturable, on a donc tronqué la fin et le début de l'impulsion: elle est raccourcie. Cependant, si elle se raccourcie, son spectre s'élargit. On se trouve alors confronté à des phénomènes de dispersion de vitesse de groupe lors du passage à travers les différents éléments optiques de la cavité. À partir d'une certaine durée d'impulsion, ce phénomène empêche son raccourcissement. Il est alors nécessaire d'introduire dans la cavité un système à dispersion de vitesse de groupe négative composé de prismes (ou de réseaux), qui égalise le trajet optique des différentes composantes spectrales de l'impulsion et ne s'oppose plus à son raccourcissement. En sortie de la cavité, on obtient alors des impulsions de 80 fs de durée environ, d'énergie 0,5 nJ, à la longueur d'onde 620 nm imposée par le choix des deux colorants. La fréquence de répétition est imposée par la longueur de la cavité et est voisine de 80 MHz.

Pour obtenir des impulsions plus énergétiques, elles sont alors amplifiées par émission stimulée dans quatre étages amplificateurs successifs: il s'agit de quatre cuves de colorant dans lesquelles l'inversion de population est engendrée par des impulsions de

pompe d'énergie 300 mJ environ issues d'un laser Nd:YAG doublé en fréquence à la longueur d'onde de 532 nm. À la sortie de cet étage amplificateur, on obtient des impulsions un peu rallongées de 300 fs de durée environ, d'énergie de quelques centaines de microjoules, à la longueur d'onde de 620 nm. La fréquence de répétition est maintenant celle du faisceau de pompe de l'étage amplificateur (fréquence du laser Nd:YAG égale à 10 Hz dans notre cas). Pour raccourcir les impulsions, elles passent dans un autre système compresseur à prisme. Finalement, on obtient des impulsions de 200 fs de durée environ.

Le schéma du laser est décrit sur la figure 94.

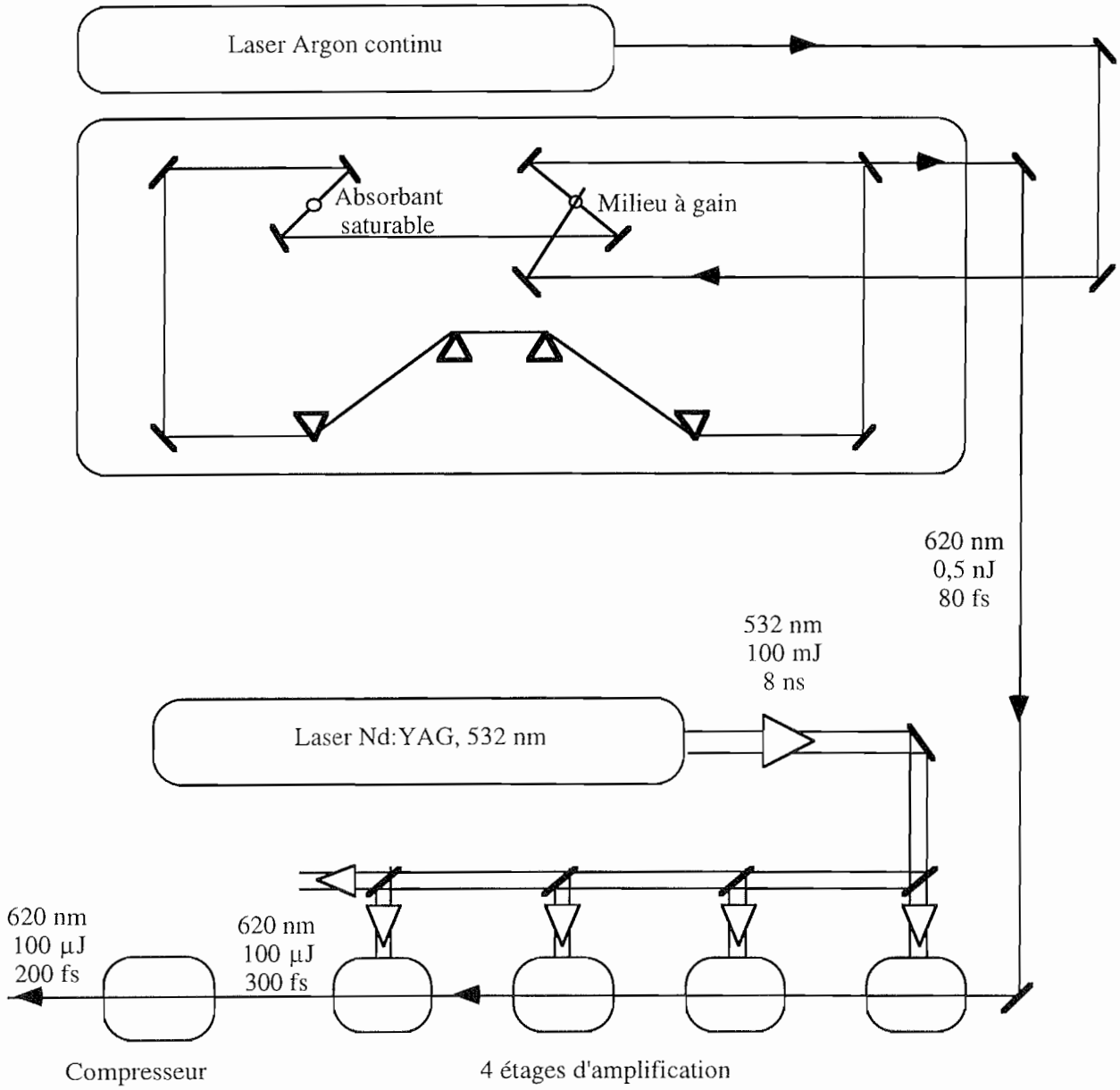


Figure 94. Chaîne laser femtoseconde utilisée pour tester les échantillons ASI.

VI.3.2.2 - Difficultés d'interprétation des mesures effectuées

Il était important de bien décrire la chaîne laser car nous allons voir son importance sur l'interprétation des mesures que nous serons amenés à faire dans le cas de nos échantillons ASI. Les impulsions de pompe des quatre étages amplificateurs ont une durée de 8 ns environ. Après passage et amplification par émission stimulée d'une impulsion femtoseconde dans une de ces cuves, les molécules de colorant peuvent être à nouveau excitées par les impulsions de pompe nanosecondes. Elles engendrent alors un signal d'"amplification par émission spontanée", de durée 8 ns environ, qui accompagne les impulsions femtosecondes. Les mesures que l'on pourrait faire sont alors dues à la superposition des réponses à un signal femtoseconde et à un signal nanoseconde. Par conséquent, il faut être très prudent sur leur interprétation.

En fait, si l'on modifie la géométrie du pompage du premier étage amplificateur, il est possible de réduire ce signal nanoseconde. Par contre l'énergie des impulsions femtosecondes est également réduite, mais d'un facteur moindre.

Pour tester le comportement de transmission saturable en régime femtoseconde, nous avons d'abord privilégié la "propreté" des impulsions femtosecondes au détriment de leur énergie. Les impulsons utilisées avaient une énergie de 50 μJ environ. Pour tester nos échantillons, nous avons systématiquement fait une mesure avec les impulsions femtosecondes (à laquelle est superposée "une queue nanoseconde") et une mesure avec la "queue nanoseconde" uniquement. Dans la configuration expérimentale choisie, l'énergie mesurée en l'absence des impulsions femtosecondes était dix fois inférieure à celle mesurée en présence des impulsions. L'énergie de sortie du laser fluctuant beaucoup, les mesures ont été effectuées avec une voie de référence comme dans le cas des expériences réalisées avec le laser picoseconde ou l'oscillateur paramétrique optique.

VI.3.3 - Étude du comportement de transmission saturable des vanadyl-phtalocyanines (VPPc) incorporées dans des matrices solgel, en régime impulsionnel femtoseconde

VI.3.3.1 - Matrice MTEOS dopée avec des vanadyl-phtalocyanines

Dans ce paragraphe sont présentés les résultats obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des molécules VPPc. Il s'agit de l'échantillon dont le comportement en régime

d'excitation nanoseconde a été décrit en détails au chapitre V. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 95.

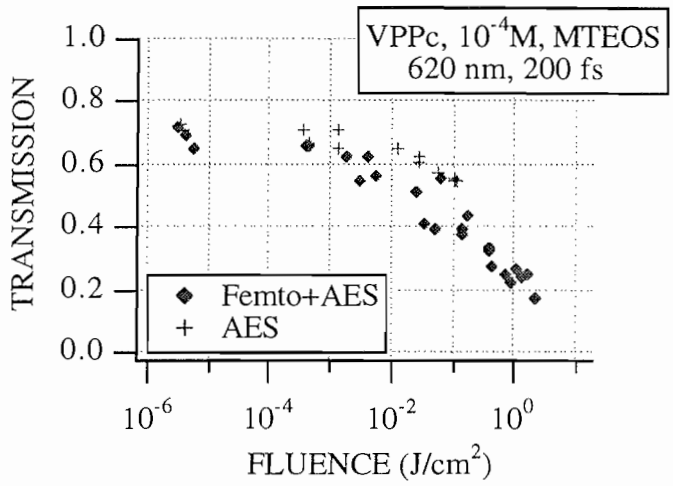


Figure 95. Mesure de la transmission d'une matrice MTEOS dopée avec des molécules de la famille des vanadyl-phtalocyanines (VPPc) en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de durée 200 fs environ à la longueur d'onde 620 nm et pour des impulsions dues uniquement à de l'amplification par émission spontanée.

Le comportement de transmission saturable apparaît très nettement sous l'action d'impulsions femtosecondes accompagnées d'une queue nanoseconde, et plus légèrement sous l'action de la queue nanoseconde uniquement. Comme va nous le montrer un raisonnement simple, ces résultats mettent en évidence le comportement de transmission saturable en régime d'excitation femtoseconde.

Supposons que l'on éclaire l'échantillon uniquement avec la "queue nanoseconde". Pour 100 photons, on peut imaginer que $0{,}3 \times 100 = 30$ sont absorbés par absorption linéaire et $0{,}66 \times 30 = 20$ par absorption non-linéaire. La transmission globale serait égale à 50% dans ce cas.

Supposons maintenant que l'on éclaire l'échantillon avec la même énergie (100 photons) mais en superposant le faisceau femtoseconde et la queue nanoseconde. Dans la configuration expérimentale choisie, cela représenterait "10 photons nanosecondes" et "90 photons femtosecondes". Le nombre de photons absorbés par absorption linéaire, aussi bien les "photons femtosecondes" que les "photons nanosecondes", serait égal à: $0{,}3 \times 90 + 0{,}3 \times 10 = 30$. Par contre, si l'absorption non-linéaire n'intervenait que pour les photons nanosecondes, le nombre de photons absorbés par absorption non-linéaire serait égal à $0{,}66 \times 3 = 2$. La transmission globale serait égale à 68%.

Ce commentaire n'est toutefois pas encore satisfaisant. Il faut envisager le cas où la pompe femtoseconde peuplerait l'état absorbant S_{1b} de manière trop lente pour que ce

soit visible sur les "photons femtosecondes" mais de telle sorte que tous les photons nanosecondes soient ensuite absorbés. Mais alors, dans le pire des cas, le nombre total de photons absorbés serait égal à $0,3 \times 90 + 1 \times 10 = 37$. La transmission globale serait encore égale à 63%.

Or, pour une énergie incidente donnée, on n'observe manifestement pas une transmission inférieure lorsque la "queue nanoseconde" est seule présente. Ces résultats mettent bien en évidence un comportement de transmission saturable en régime impulsionnel femtoseconde.

Le comportement de transmission saturable enregistré en régime femtoseconde est évidemment très enthousiasmant. Néanmoins, il amène bien des commentaires et soulève de nombreuses questions concernant les processus mis en jeu comme nous allons le voir.

VI.3.3.2 - Commentaires

VI.3.3.2.1 - Seuil d'activation du matériau en régime impulsionnel femtoseconde

La figure 95 fait apparaître un résultat a priori très étonnant: le seuil d'activation n'est pas le même pour des impulsions nanosecondes et pour des impulsions femtoscondes (accompagnées d'un faisceau parasite nanoseconde). En fait, ceci se comprend bien si l'on revient sur les considérations du paragraphe III.4.1.3 concernant l'influence du paramètre τ_1 sur le comportement de transmission saturable.

En régime impulsionnel femtoseconde, les molécules qui ont été excitées vers S_1 n'ont pas le temps de se désexciter vers un autre niveau avant la fin du passage de l'impulsion.

Par contre, en régime impulsionnel nanoseconde (impulsions de durée 8 ns), les molécules qui ont été excitées vers S_1 pourraient avoir le temps de se désexciter vers un autre niveau avant la fin du passage de l'impulsion. Or justement, je rappelle que pour l'échantillon étudié ici, nous avons mesuré un temps de fluorescence inférieur à 2 ns. Lors du passage d'une impulsion de 8 nanosecondes de durée, les premières molécules excitées par l'impulsion ont donc le temps de se désexciter vers un état moins absorbant que S_1 (sûrement une partie vers l'état triplet T_1 et une autre vers l'état singulet S_0) génant ainsi le comportement de transmission saturable et tout particulièrement son seuil d'activation.

VI.3.3.2.2 - Désexcitation intrabande S_{1h}-S_{1b}

Les résultats que nous venons de présenter mettent en évidence l'existence du processus de transmission saturable sur une échelle de temps femtoseconde ultrarapide. Si l'on se fie aux estimations des durées de vie, de l'ordre de la picoseconde, de l'état S_{1h} avant qu'il ne se désexcite vers S_{1b}, on voit qu'il est préférable d'utiliser un schéma de principe du fonctionnement de ASI tel que celui représenté sur la figure 96.

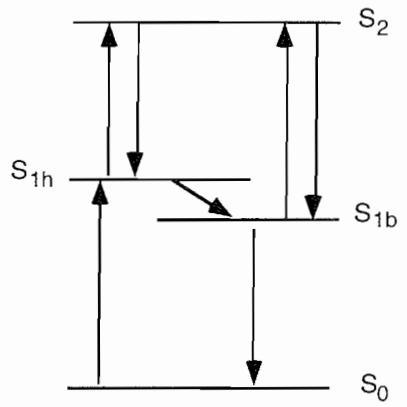


Figure 96. Schéma de principe d'un ASI adapté au comportement observé en régime impulsionnel femtoseconde.

Dans un tel schéma, S_{1h} est supposé très absorbant. Dès que des molécules sont dans l'état S_{1h}, elles peuvent donc être instantanément réexcitées vers l'état S_2, sans attendre de s'être désexcitées vers S_{1b}.

Si S_{1h} n'était pas supposé absorbant, les molécules ne seraient très absorbantes qu'une fois dans S_{1b}. Le temps de désexcitation $S_{1h} \rightarrow S_{1b}$ étant estimé de l'ordre de la picoseconde, les molécules ne deviendraient jamais très absorbantes durant la traversée d'impulsions femtosecondes, et l'on n'observerait pas de saturation de la transmission. Le schéma de la figure 96 permet donc de comprendre le comportement enregistré avec des impulsions excitatrices ultrarapides.

VI.3.3.2.3 - Durée de vie de l'état S_2

La rapidité du processus pose également un problème de fond sur le principe de base du fonctionnement des ASI.

Il ne peut y avoir saturation de la transmission que s'il y a absorption entre S_1 et S_2. De plus l'effet ne sera important que si S_2 a une durée de vie suffisamment courte par rapport à la durée de l'impulsion pour ne pas saturer la transition S_1-S_2. (voir le paragraphe III.4.1.4 concernant l'influence de τ_2). Quelle doit donc être le temps de vie de S_2 pour expliquer que cela puisse fonctionner en régime impulsionnel femtoseconde ?

Dans les paragraphes suivants, nous allons essayer de mieux comprendre les différents problèmes que nous venons de soulever, concernant le seuil d'activation des échantillons, l'influence des désexcitations intrabandes S_{1h}-S_{1b}, et la durée de vie de l'état S_2.

VI.3.3.3 - Seuil d'activation en régime impulsionnel femtoseconde

Pour compléter l'observation faite au paragraphe VI.3.3.2.1, les résultats expérimentaux obtenus en régimes impulsionnels nanoseconde (tirés du chapitre V) et femtoseconde ont été reportés sur la figure 97. Nous y avons représenté la transmission de la matrice MTEOS dopée avec des phtalocyanines de vanadium (molécules VPPc) en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de 200 fs de durée et des impulsions de durée 8 ns. On retrouve la différence enregistrée précédemment sur le seuil d'activation. due au temps de vie de S_{1b}, largement supérieur à la durée des impulsions femtosecondes, mais légèrement inférieur à la durée des impulsions nanosecondes.

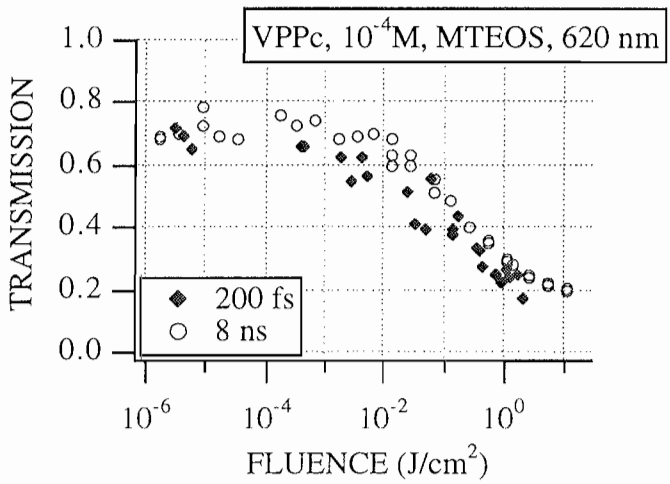


Figure 97. Mesure de la transmission d'une matrice MTEOS dopée avec des molécules de la famille des vanadyl-phtalocyanines (VPPc) en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de durée 200 fs environ et des impulsions de durée 8 ns, à la longueur d'onde 620 nm.

VI.3.3.4 - Influence de la matrice hôte (MTEOS ou VTEOS) sur le comportement de transmission saturable dans le cas de xérogels dopés avec des phtalocyanines de vanadium (VPPc)

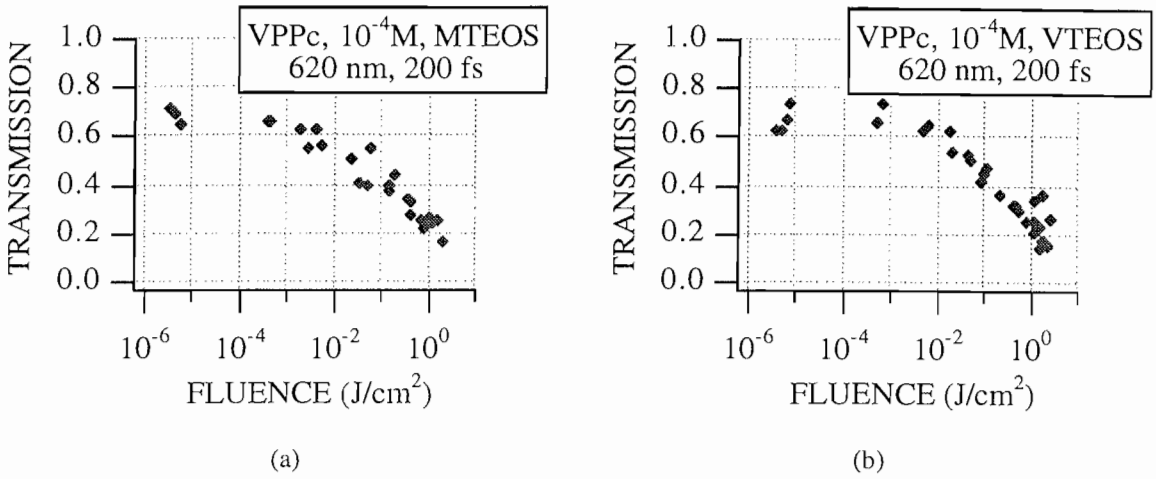
VI.3.3.4.1 - Introduction

En régimes impulsionnels nanoseconde ou picoseconde les études des chapitres précédents (II et V) n'ont pas mis en évidence de modification notable du comportement de transmission saturable lorsque les molécules de la famille des phtalocyanines sont encagées dans des matrices de nature différente (MTEOS, ou VTEOS). On peut se demander s'il en est de même en régime impulsionnel femtoseconde.

Nous avons vu que la durée de vie de S_{1h} (τ_r) est généralement "estimée" de l'ordre de la picoseconde ou subpicoseconde pour des molécules organiques, l'utilisation d'impulsions lumineuses incidentes de 200 fs de durée permet donc d'accéder à des temps caractéristiques de désexcitations intrabandes. Or ces désexcitations, de type vibrationnel et rotationnel dépendent énormément de l'environnement de la molécule. Dans le cas des xérogels, la nature de la matrice hôte pourrait avoir une grande influence. Nous nous sommes intéressés au comportement de deux échantillons dopés avec des phtalocyanines de vanadium (VPPc) à la même concentration: le premier est une matrice MTEOS; l'autre une matrice VTEOS.

VI.3.3.4.2 - Résultats expérimentaux obtenus avec des matrices MTEOS et VTEOS dopées avec des vanadyl-phtalocyanines

Nous avons mesuré la transmission de deux matrices MTEOS et VTEOS en fonction de la fluence incidente. Les impulsions excitatrices étaient issues du laser femtoseconde réglé pour minimiser la "queue nanoseconde" et n'observer que le comportement dû aux impulsions ultracourtes. Les résultats sont présentés sur la figure 98.



(a) (b)

Figure 98. Mesure de la transmission d'une matrice MTEOS (a) et d'une matrice VTEOS (b) dopées avec des molécules de la famille des vanadyl-phtalocyanines (VPPc) en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de 200 fs de durée environ à la longueur d'onde 620 nm.

À part une légère modification de la valeur de la transmisssion linéaire des échantillons, due à des différences de rétreint lors de la gélification, on n'observe pas de différence entre les deux échantillons. On peut donc supposer que ces deux matrices jouent un rôle assez identique sur les processus de désexcitation intrabande, ou bien que l'état S_1 est un état globalement absorbant à la longueur d'onde d'étude, indépendemment de S_{1h} et S_{1b} comme nous l'avons supposé au paragraphe VI.3.3.2.2.

VI.3.3.5 - Temps de vie de l'état S_2 ?

VI.3.3.5.1 - Position du problème

Quel doit être le temps de vie de S_2 pour expliquer que cela puisse fonctionner en régime impulsionnel femtoseconde ? Pour bien comprendre la discussion, nous allons revenir sur le modèle à 4 niveaux qui a été présenté en détail au chapitre III et essayer de simuler un comportement de transmission saturable en régime femtoseconde.

Je suis conscient que l'utilisation de simulations basées sur les équations de débit ("Rate Equations") est hasardeuse dans des régimes impulsionnels ultrarapides où les puissances crêtes sont aussi élevées. Nous sommes en effet peut-être dans des cas où l'excitation électrique créée par l'impulsion est si forte qu'il peut apparaître des phénomènes d'oscillation de Rabi entre deux niveaux électroniques. C'est pour cette raison que je ne présente pas de simulation des résultats obtenus en régime impulsionnel

femtoseconde. Toutefois, dans le cas présent, la discussion permettra de mettre en évidence le problème soulevé par le comportement ultra-rapide d'ASI.

En utilisant le modèle à 4 niveaux, nous avons simulé le comportement d'un échantillon ASI dont les différentes sections efficaces d'absorption et le temps de vie de S_{1b} seraient les suivants:

$$\sigma_{01} = 1{,}4.10^{-21}\ m^2,\ \sigma_{12} = 7{,}4.10^{-21}\ m^2,\ \tau_1 = 1ns.$$

Ces paramètres sont ceux issus des simulations effectuées en régime impulsionnel nanoseconde au chapitre V dans le cas de la matrice MTEOS dopée avec des VPPc.

Nous avons alors calculé la transmission d'un tel échantillon en fonction de la fluence incidente pour différentes valeurs de τ_2 en régime impulsionnel femtoseconde. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 99. Nous avons également tracé les points obtenus expérimentalement en régime impulsionnel femtoseconde, représentant la transmission de la matrice MTEOS dopée avec des VPPc en fonction de la fluence incidente.

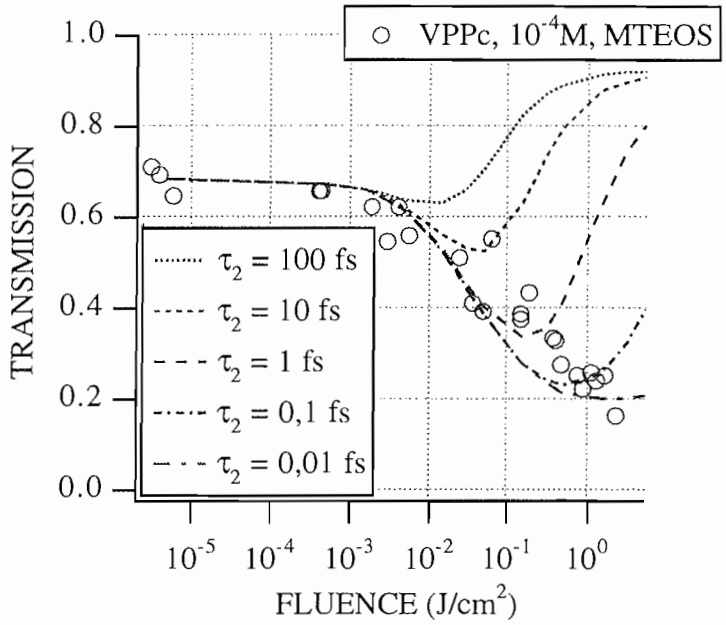


Figure 99. Influence du paramètre τ_2 sur le comportement d'un ASI face à des impulsions de durée 200 fs à la longueur d'onde 620 nm. Simulations théoriques (courbes en traits pointillés), et résultats expérimentaux obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des VPPc (cercles).

Il apparaît clairement que les résultats expérimentaux que nous avons obtenus ne se comprennent avec un modèle à 4 niveaux que si l'on choisit une valeur de τ_2 inférieure ou égale à 0,1 fs. Sinon, on devrait observer expérimentalement une remontée de la transmission, ce qui n'est pas le cas. Une telle valeur de 0,1 fs est-elle bien raisonnable?

Avant d'essayer de conclure, nous avons modifié le réglage de la source laser pour avoir des impulsions femtosecondes encore plus énergétiques (entre 2 et 3 fois plus) et donc pour pouvoir observer le comportement à très fortes fluences incidentes. Par contre ce nouveau réglage s'accompagne d'un signal parasite d'amplification par émission spontanée de 8 ns de durée plus intense que précédemment. Pour connaître l'influence de ce faisceau parasite lors des mesures effectuées, nous avons systématiquement étudié nos échantillons sous l'action des impulsions femtosecondes (accompagnées du signal parasite nanoseconde), puis en présence du faisceau parasite nanoseconde uniquement.

VI.3.3.5.2 - Mesures effectuées en privilégiant l'énergie des impulsions femtosecondes

La mesure de la transmission en fonction de la fluence incidente a d'abord été faite avec la matrice MTEOS dopée avec des VPPc. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 100. Pour des fluences incidentes de 5 J/cm^2, il y a destruction du matériau.

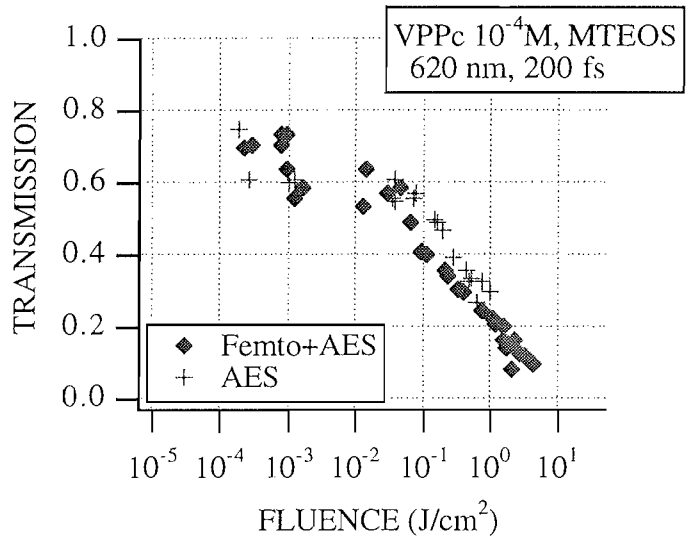


Figure 100. Mesure de la transmission d'une matrice MTEOS dopée avec des molécules de la famille des vanadyl-phtalocyanines en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de durée 100 fs environ à la longueur d'onde 620 nm, et pour des impulsions dues uniquement à de l'amplification par émission spontanée (AES).

Le point le plus remarquable que montre cette étude est l'efficacité du phénomène à cette échelle de temps femtoseconde. Il a été possible d'induire une densité optique de 0,8 (70%-10%). On aurait pu penser que la transmission se stabiliserait vers une valeur

limite à forte fluence. Pourtant, ce n'est pas le cas. **On n'observe aucune stabilisation ou remontée de la transmission à très forte fluence.**

VI.3.3.5.3 - Conclusion

Si l'on veut expliquer le comportement observé en régime femtoseconde à très forte fluence en utilisant un modèle à 4 niveaux, il faut donc supposer que la durée de vie de S_2 est de l'ordre de 0,1 fs. Ceci paraît bien peu physique. Il faut donc chercher où notre modèle aurait pu s'avérer insuffisant. Il y aurait en fait différentes explications possibles.

- Certaines études d'absorption saturée ont été effectuées en régime femtoseconde avec des phtalocyanines de vanadium [83]. Pour pouvoir interpréter leurs résultats, les auteurs doivent supposer qu'interviennent des processus de désexcitation biexcitonique après le passage de l'impulsion de pompe femtoseconde: deux excitons créés par absorption de la pompe se couplent pour se désexciter. D'un point de vue calculatoire, cela reviendrait dans notre cas à rajouter à notre terme de désexcitation de S_2 vers S_1: $\frac{n_2}{\tau_2}$, un terme en $K.n_2^2$. Ceci permet en effet de dépeupler le niveau S_2 plus rapidement. Toutefois, ceci paraît insuffisant pour expliquer une valeur si faible de τ_2.

- On peut également supposer que S_2 est lui-même absorbant vers un niveau plus élevé S_x, absorption dont il n'est pas tenu compte dans un modèle à 4 niveaux [10].

- Enfin, il ne faut pas oublier des raisons plus terre à terre mais fort probables: à forte fluence, on peut assister à des processus de diffusion très importants, que l'on mesure en même temps que les processus d'absorption, bien que la lentille collectant l'énergie à la sortie de l'échantillon ait une grande ouverture.

VI.3.3.6 - Perspectives d'études en régime femtoseconde: étude de la dynamique du processus de transmission saturable.

Ces premières études effectuées en régime femtoseconde mettent en évidence le temps d'activation ultrarapide de nos matériaux ASI. Toutefois nous avons vu qu'elles posent quelques questions concernant la compréhension des processus mis en jeu au niveau des états excités. Pour y voir plus clair, et en particulier pour voir s'il existe des désexcitations de type biexcitoniques, il devient impératif de mener des expériences de

"transmission saturable résolue en temps" en régime femtoseconde, de type pompe-sonde. Ces dernières devraient nous permettre de mieux comprendre les processus électroniques mis en jeu avec nos échantillons dopés avec des phtalocyanines de vanadium et des naphtalocyanines de silicium.

VI.3.4 - Étude du comportement de transmission saturable des naphtalocyanines de silicium incorporées dans des matrices solgel, en régime impulsionnel femtoseconde

Nous nous sommes également intéressés au comportement de la matrice MTEOS dopée avec des naphtalocyanines de silicium.

Dans ce paragraphe sont présentés les résultats obtenus en privilégiant l'énergie des impulsions femtosecondes. Le comportement de cet échantillon en régime d'excitation nanoseconde a été décrit en détails au chapitre V. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 101.

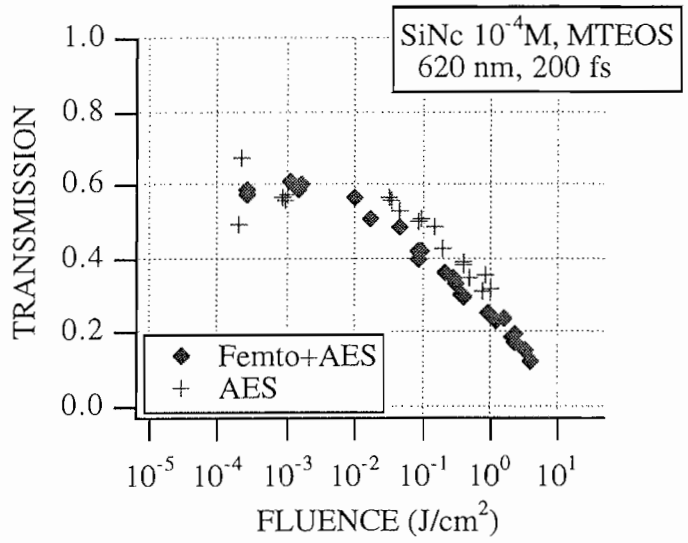


Figure 101. Mesure de la transmission d'une matrice MTEOS dopée avec des molécules de la famille des naphtalocyanines de silicium en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de 200 fs de durée environ à la longueur d'onde 620 nm, et pour des impulsions dues uniquement à de l'amplification par émission spontanée (AES).

Comme avec les molécules de VPPc, on observe un comportement de transmission saturable en régime impulsionnel femtoseconde. Avec cet échantillon, la densité optique qui a pu être induite est encore importante. Elle est égale à 0,6

(60%→15%). Le matrice se détériore également pour des impulsions correspondant à des fluences incidentes de 5 J/cm^2.

On n'observe aucune stabilisation ou remontée de la transmission à très forte fluence. Ici aussi se pose la question des processus mis en jeu lorsque les molécules se trouvent dans l'état S_2.

VI.4 - CONCLUSION

Nous pouvons faire un résumé des études qui ont été menées jusqu'à présent et présentées dans les chapitres précédents:

- il est possible de synthétiser des échantillons solides présentant un comportement de transmission saturable en utilisant le procédé de synthèse sol-gel. Nous avons pu mesurer leur fluence d'activation et leur efficacité,
- si les xérogels sont dopés avec des phtalocyanines d'aluminium, différents types de porphyrines, des molécules de HITCI, ou du C_{60}, le matériau obtenu sera efficace dans la partie bleue-verte du spectre visible, mais absorbant dans la partie rouge,
- des études bibliographiques nous ont amené à synthétiser des échantillons dopés avec des phtalocyanines ou naphtalocyanines modifiées, efficaces dans d'autres domaines du spectre visible, et dont la zone d'absorption est décalée vers le proche infrarouge,
- avec ces nouveaux matériaux nous avons pu mettre en évidence que leur temps d'activation est inférieur à 200 fs.

Si l'on veut réaliser un système limiteur optique en utilisant ces composés, le paramètre qui semble limiter les performances des matériaux est leur fluence d'activation. Elle est manifestement beaucoup plus élevée que le seuil de dommage d'un détecteur tel que l'oeil. Or nous avons vu au chapitre I que ce problème peut être en partie contourné si l'on place les échantillons dans le plan focal intermédiaire d'un système optique. Il serait intéressant d'étudier le comportement de nos échantillons insérés dans un système limiteur optique, et plus seulement d'étudier leurs performances intrinsèques. Le chapitre VII fait l'objet d'une telle étude.

Chapitre VII

Vers le système limiteur optique: influence de la nature des échantillons ASI, et du système environnant.

VII.1 - INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les caractéristiques intrinsèques de nos échantillons sol-gel dopés avec des molécules organiques présentant un comportement de transmission saturable: nous pouvons les résumer rapidement en faisant une présentation simplifiée de ces principales caractéristiques:

- seuil de non-linéarité: 150 mJ/cm^2,
- seuil de dommage: 10 J/cm^2,
- densité optique induite: 1 pour une transmission linéaire de 70%,
- "accordabilité": plus de 150 nanomètres.

Si nous voulons utiliser ces matériaux en tant que limiteurs optiques, il est possible d'améliorer ces performances intrinsèques en plaçant l'échantillon de manière judicieuse dans un système limiteur optique [68,69]. Nous allons maintenant présenter comment ces différentes caractéristiques peuvent être modifiées à notre avantage de manière à améliorer les performances d'un système limiteur optique.

VII.2 - ABAISSEMENT DU SEUIL DE LA NON-LINÉARITÉ

Si l'on veut utiliser des ASI en tant que limiteurs optiques, l'un des éléments primordiaux est le seuil à partir duquel apparaît la saturation de la transmission. Les différents résultats expérimentaux obtenus nous montrent que les seuils sont voisins de 150 mJ/cm^2 aussi bien en régime nanoseconde que picoseconde. On voit en fait que le paramètre clef n'est pas l'énergie incidente sur l'échantillon mais l'énergie incidente par unité de surface. Utilisé seul, sans aucune optique de focalisation, un échantillon ASI de 1 cm^2 ne commencera à être protecteur qu'avec des impulsions d'énergie 150 millijoules environ. Par contre, placé judicieusement dans un système optique (au point où serait focalisé le faisceau laser par une lentille d'entrée par exemple, une lentille de sortie rendant le faisceau de sortie à nouveau collimaté), le système deviendrait actif pour des impulsions d'énergie beaucoup plus faible. Par exemple, si la surface de focalisation du laser avait un diamètre de 80 µm, le système limiteur commencerait à être actif pour des énergies de 7,5 microjoules. Le seuil serait alors fixé par la dimension de la tâche de

focalisation sur l'échantillon rapportée à la surface d'entrée du système optique. Il pourrait donc être contrôlé par le choix de la lentille d'entrée.

Nous pouvons représenter sur la figure 102 le système le plus simple permettant de faire de la limitation optique.

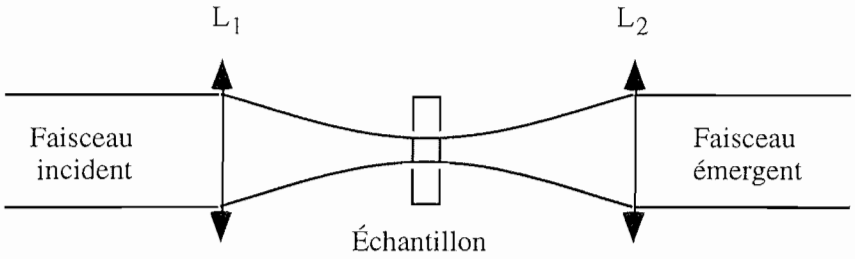


Figure 102. Système pour faire de la limitation optique.

Dans la suite je désignerai sous le nom de système limiteur optique l'ensemble des deux lentilles (L_1) et (L_2) et des éléments qui sont placés entre elles (dans le cas de la figure précédente, il n'y a que l'échantillon).

Ce système simple permet de baisser très sensiblement le seuil d'efficacité de notre matériau et rend envisageable de l'utiliser pour faire de la limitation optique. Hélas, le seuil de dommage du matériau est lui aussi sensible aux joules par centimètre carré. Si l'on focalise le faisceau laser dans un plan intermédiaire où est localisé l'échantillon, en baissant la valeur du seuil de non-linéarité, on baisse également le seuil de dommage du système. Si l'on reprend le même exemple, utilisé seul, sans aucune optique de focalisation, un échantillon ASI de 1 cm^2 commencera à être endommagé avec des impulsions d'énergie 10 joules environ. Placé dans un système où la surface de focalisation du laser aurait un diamètre de 80 µm, le système limiteur commencerait à être endommagé pour des énergies de 0,5 millijoule. Il sera donc nécessaire de trouver un moyen permettant d'augmenter la plage en fluence d'utilisation du système, c'est ce que nous verrons dans le paragraphe VII.4.

En résumé, pour réduire la valeur du seuil d'activation de nos échantillons ASI, il est possible de les utiliser dans un système optique possédant un plan focal intermédiaire . La réduction se fait alors dans le rapport $\left(\frac{\Phi_e}{\Phi_f}\right)^2$, où Φ_e est la surface éclairée sur la face d'entrée du système et Φ_f la surface éclairée au point de focalisation sur l'échantillon. En contrepartie, le seuil de dommage est abaissé du même facteur.

VII.3 - MODIFICATION DU SEUIL ET DE LA DENSITÉ INDUITE: INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN DOPANT

VII.3.1 - Étude théorique

Nous avons mentionné dans les chapitres précédents qu'il est possible d'induire des densités plus ou moins fortes en modifiant simplement la concentration en dopant. Il peut paraître surprenant qu'un échantillon préparé a priori dans des conditions expérimentales semblables aux précédents permette d'obtenir de meilleurs résultats (seuil d'activation plus faible, densité induite plus forte) quand la seule différence est la concentration en dopant. Pourtant une explication simple permet de donner une bonne interprétation. Dans un milieu 1 d'épaisseur d où l'absorption α est linéaire, on peut écrire la transmission T_1 sous la forme: $T_1 = I/I_0 = e^{-\alpha d}$, où I_0 est l'intensité incidente et I l'intensité transmise. Si le milieu était deux fois plus concentré (milieu 2), on aurait $T_2 = I/I_0 = e^{-2\alpha d} = (T_1)^2$. Soit un milieu 1 dont la transmission à faible fluence est T_{1i}, et T_{1f} à forte fluence. La densité optique induite est $D_1 = \log(T_{1i}) - \log(T_{1f})$. Pour un milieu 2 deux fois plus concentré, on aura $D_2 = \log(T_{2i}) - \log(T_{2f}) = \log((T_{1i})^2) - \log((T_{1f})^2) = 2 \times D_1$. Ce raisonnement est évidemment une approche très simplifiée. En particulier, à travers un milieu épais, une impulsion de forte intensité est rapidement absorbé par le début de l'échantillon de telle sorte que la fin de l'échantillon voit arriver une impulsion d'intensité beaucoup plus faible pour laquelle la transmission sera plus élevée. Mais il permet de se faire une idée du phénomène observé.

Nous allons essayer d'avoir une approche plus quantitative en utilisant les programmes de simulation qui ont été écrits.

Soit un dopant que l'on peut modéliser par un système à 4 niveaux et de sections efficaces d'absorption $\sigma_{01} = 10^{-22}$ cm^2 et $\sigma_{12} = 1{,}5.10^{-21}$ cm^2, et de temps de vie $\tau_1 = 10$ ns et $\tau_2 = 0{,}1$ ps. Soit un échantillon de 1 mm d'épaisseur dont la concentration en dopant est $1{,}5.10^{-3}$ mol/l. Pour cette concentration on peut tracer les points, calculés à partir du modèle, représentant la transmission pour différentes fluences incidentes (figure 103). Les valeurs des paramètres utilisés sont issues des simulations du chapitre V effectuées à partir des résultats expérimentaux obtenus avec la matrice MTEOS dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines. Elles correspondent donc bien à un échantillon que l'on peut fabriquer. Considérons maintenant des échantillons de même épaisseur mais de concentrations différentes $0{,}5.10^{-3}$ mol/l, $2{,}5.10^{-3}$ mol/l,

3,5.10^{-3} mol/l et 5.10^{-3} mol/l. Dans des conditions expérimentales d'éclairement des échantillons identiques, les points représentant la transmission calculée pour différentes fluences incidentes avec ces nouvelles concentrations en dopant sont tracés sur la même figure.

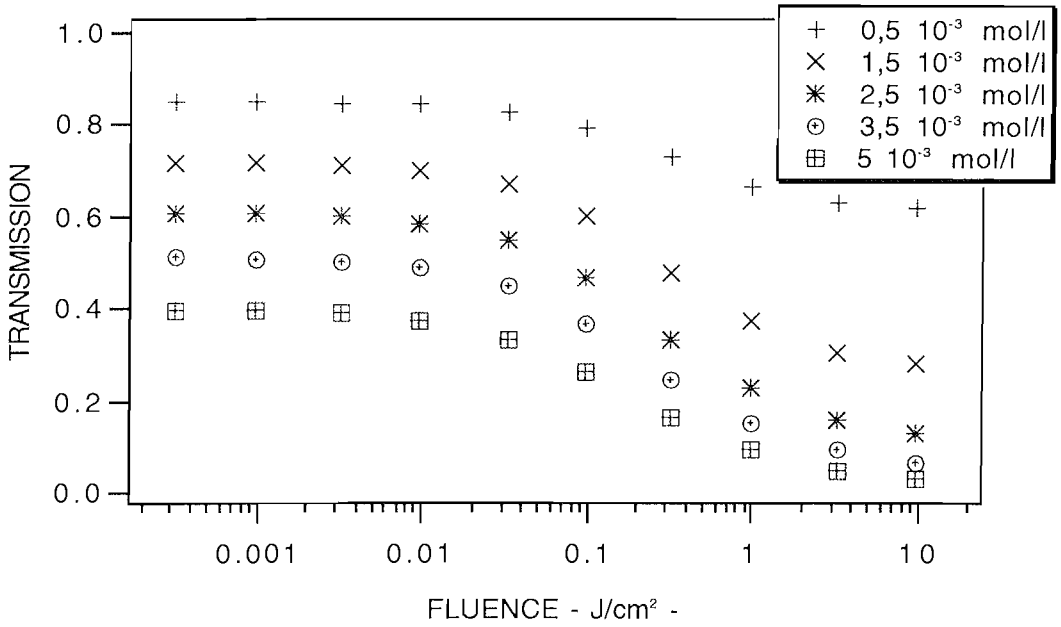


Figure 103. Transmission théorique en fonction de la fluence incidente pour des échantillons de différentes concentrations.

Concentration	$T_{linéaire}$	$D_{induite}$
0,5.10^{-3} mol/l	0,85	0,14
1,5.10^{-3} mol/l	0,71	0,42
2,5.10^{-3} mol/l	0,60	0,70
3,5.10^{-3} mol/l	0,51	0,97
5.10^{-3} mol/l	0,39	1,31

Tableau 17. Transmission linéaire théorique et densité induite pour des échantillons de différentes concentrations.

Lorsque la concentration est trop faible, il n'y a pas assez de molécules pour induire de fortes densités optiques. Par contre, lorsque la concentration augmente, il devient possible d'induire des densités de plus en plus fortes. De plus, cela se fait pour des fluences légèrement plus faibles. En contrepartie, la transmission linéaire baisse également.

Si l'on compare les échantillons dont les transmissions linéaires sont respectivement 71 % et 39 % (tableau 17), on s'aperçoit que la densité que l'on peut induire est beaucoup plus importante avec le deuxième. Il apparaît clairement qu'il faut savoir que l'on peut privilégier d'induire des densités plus fortes si l'on accepte de réduire la transmission linéaire. En fait, l'absorption saturable inverse est un phénomène qu'il faut amorcer, mais jusqu'à quel point veut-on ou peut-on se le permettre ?

VII.3.2 - Vérification expérimentale

Nous avons présenté au chapitre II le comportement de xérogels dopés avec des phtalocyanines d'aluminium, de transmission linéaire 70% environ. Pour ces échantillons, le seuil de transmission non-linéaire se trouve typiquement autour de 120 mJ/cm^2, la densité induite est voisine de 0,85 lorsque la fluence incidente est de 10 J/cm^2, et voisine de 1 lorsque la fluence est de 16 J/cm^2. Cette dernière valeur correspond au seuil de dommage de l'échantillon.

Pour étudier l'effet d'une augmentation de concentration, nous avons caractérisé un échantillon plus concentré, de transmission linéaire 40 % à 532 nm: il s'agit d'une matrice MTEOS dopée avec des chloro-alumino-phtalocyanines (concentration de la solution initiale: 10^{-3} mol/l, épaisseur: 0,9 mm). C'est l'échantillon que nous avons étudié dans l'étude en longueur d'onde du chapitre V. Les résultats expérimentaux qui ont été obtenus en régime impulsionnel nanoseconde sont rappelés sur la figure 104.a.

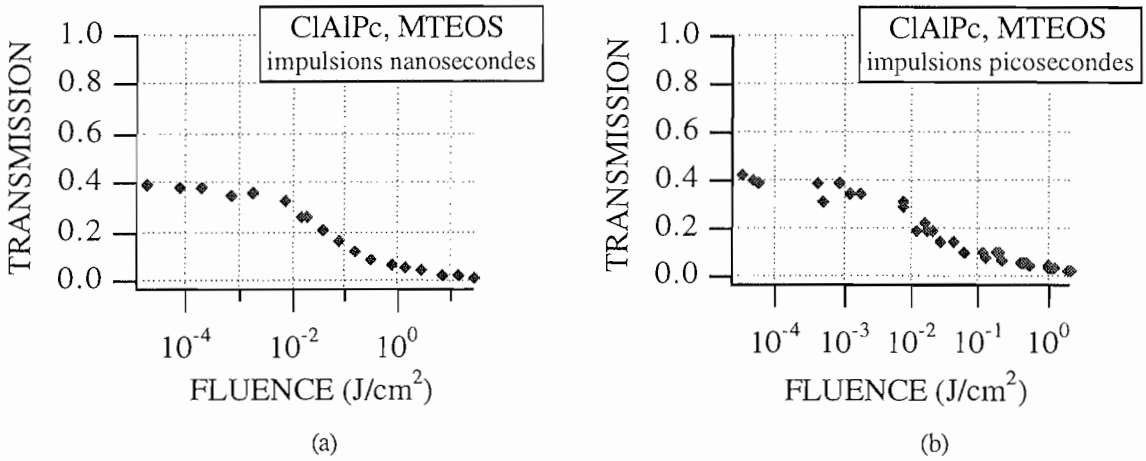


Figure 104. Points expérimentaux représentant la transmission d'une matrice MTEOS dopée avec des ClAlPc en fonction de la fluence incidente pour des impulsions de durée 4 ns (a) et 30 ps (b) (concentration en dopant de la solution initiale: c = 10^{-3} mol/l, épaisseur de l'échantillon: e = 0,9 mm)

En régime impulsionnel nanoseconde, à partir d'une transmission linéaire de 40 % (Fluence < quelques mJ/cm^2), nous sommes parvenus à une transmission d'à peu

près 1,5 % pour une fluence incidente de 10 J/cm^2 (sans avoir atteint le seuil de dommage de l'échantillon). Ceci correspond à une densité optique induite D = 1,43, beaucoup plus importante que celle induite par un échantillon de transmission linéaire 70 % (D = 0,85).

Utiliser un échantillon plus concentré permet donc effectivement d'induire une densité optique plus forte. De plus le seuil d'activation est plus faible: 50 mJ/cm^2 dans le cas de l'échantillon de transmission linéaire 40 %, au lieu de 120 mJ/cm^2 dans le cas de l'échantillon de transmission linéaire 70 %.

Cet échantillon ayant présenté les meilleurs résultats en terme de densité induite [71], il est intéressant de résumer ses caractéristiques principales:

- le seuil de saturation de la transmission apparaît pour une fluence de 50 mJ/cm^2,
- nous avons pu induire une densité de 1,6 en régime impulsionnel nanoseconde avant d'atteindre le seuil de dommage du matériau (figure 104.a),
- nous avons pu induire une densité de 1,2 en régime impulsionnel picoseconde avant d'atteindre le seuil de dommage du matériau (figure 104.b).

VII.4 - AMÉLIORATION DU SEUIL DE DOMMAGE

VII.4.1 - Principe

Supposons que l'on utilise un ASI en tant que limiteur dans un système optique. Un tel système est d'autant plus intéressant qu'on l'utilise dans le domaine dans lequel il est le plus efficace, c'est-à-dire dans la zone où la transmission est la plus faible. Or, c'est justement pour des fluences correspondantes que l'on observe un début d'endommagement des échantillons. Il serait donc intéressant de pouvoir augmenter la plage d'utilisation par rapport à la fluence. Une solution envisageable pour y parvenir est de placer un deuxième échantillon "de protection" légèrement devant le premier qui est situé au point de focalisation de la lentille d'entrée du système (voir la figure 105). On peut supposer par exemple que la surface éclairée a un diamètre de 100 µm sur le premier échantillon et de 50 µm sur le deuxième.

- **Pour de faibles énergies incidentes**, les deux échantillons sont dans leur domaine de réponse linéaire (fluences faibles pour les deux). Le système se comporte comme une simple densité optique.

- **Pour des énergies plus élevées**, le premier échantillon est toujours dans son domaine de réponse linéaire (fluence faible car la surface éclairée est grande), mais l'autre est dans son domaine de réponse non-linéaire (fluence forte car la surface éclairée est faible). Le système commence à jouer son rôle de limiteur optique.
- **Pour des énergies très élevées**, le premier échantillon est dans son domaine de réponse non-linéaire (fluence forte car, bien que la surface éclairée soit grande, l'énergie est forte). Il joue donc son rôle de limiteur optique. Les impulsions à la sortie du premier échantillon ont donc une énergie moins élevée qu'à l'entrée, supportable par le deuxième échantillon, et pour lesquelles il est tout de même dans son domaine de réponse non-linéaire. Il joue également son rôle de limiteur.

VII.4.2 - Vérification expérimentale

Nous présentons dans ce paragraphe l'étude de la transmission d'un tel système limiteur optique utilisant deux échantillons ASI en fonction de l'énergie incidente.

Le schéma du système étudié est représenté sur la figure 105. Les échantillons utilisés sont les matrices VTEOS* de 1mm d'épaisseur dopées avec des chloro-alumino-phthalocyanines. Les impulsions de 30 ps de durée environ, étaient issues d'un laser Nd:YAG doublé à la longueur d'onde 532 nm. La surface éclairée au point de focalisation de la lentille avait un diamètre de 70 µm . Nous avons mesuré, pour le système complet et pour un système réduit ne contenant que le deuxième échantillon, la transmission du système en fonction de l'énergie des impulsions incidentes (comprise entre quelques nanojoules et quelques centaines de microjoules). Les résultats sont reportés sur la figure 106. Pour tester notre modèle nous avons extrapolé les valeurs de la courbe expérimentale obtenue en présence d'un seul échantillon. Avec les paramètres théoriques obtenus, le programme de modélisation calcule le comportement que devrait avoir le système avec les deux échantillons. Le programme place les deux échantillons à leur position respective, suppose que la géométrie du faisceau est un cône à la sortie de la première lentille et fait correspondre à une position fixée par rapport au point de focalisation un diamètre de surface éclairée par l'impulsion, puis calcule la propagation d'une impulsion à travers les échantillons successifs. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 106 et comparés aux résultats expérimentaux. On s'aperçoit qu'ils sont en bon accord avec la simulation.

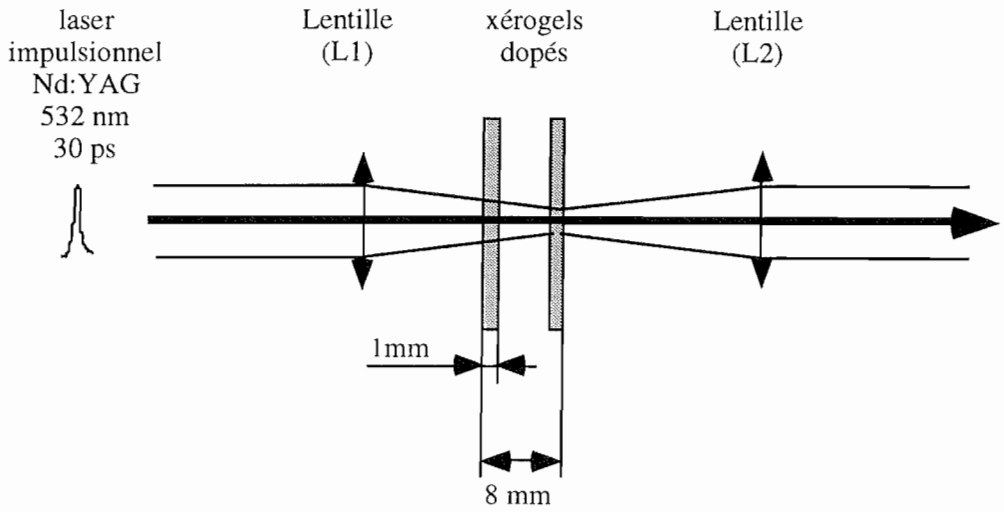


Figure 105. Schéma représentant l'étude d'un système optique limiteur utilisant deux échantillons ASI placés l'un un peu avant le point de focalisation de la lentille, l'autre au point de focalisation.

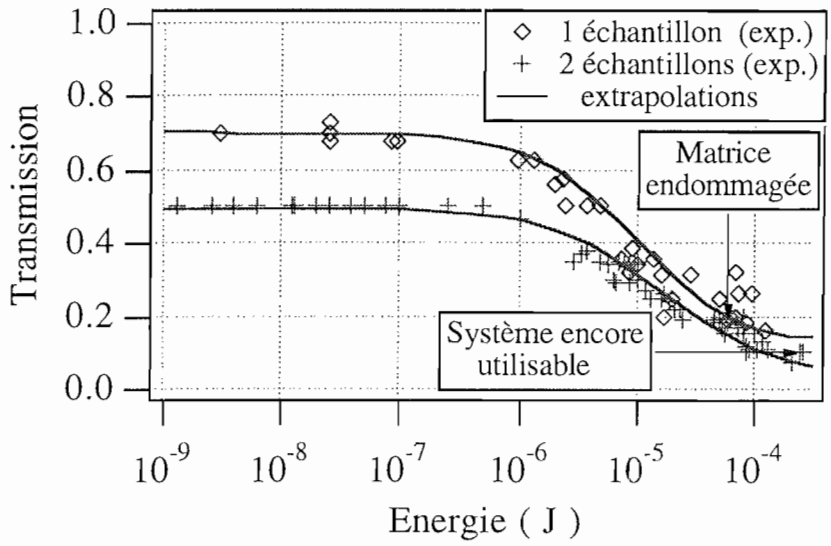


Figure 106. Mesures de la transmission d'un système limiteur contenant un ou deux échantillons ASI en fonction de l'énergie incidente d'impulsions de durée 30 ps environ issues d'un laser Nd:YAG doublé à 532 nm, et extrapolations effectuées.

Nous pouvons voir que le système de la figure 105 permet effectivement d'augmenter la plage d'utilisation d'échantillons ASI: il est encore actif pour des impulsions susceptibles d'endommager un échantillon utilisé seul et placé au point de focalisation du laser. En contrepartie, la transmission linéaire est abaissée. Pour remédier à cet inconvénient il semble possible d'utiliser un système constitué de deux échantillons mais moins concentrés. Essayons d'imaginer la concentration que devraient avoir ces

deux échantillons pour que le système soit le plus efficace possible. Pour y parvenir revenons au rôle de chacun d'eux:

- l'échantillon placé avant le point de focalisation du laser sert à protéger le suivant. Il détermine l'énergie maximale que peut supporter le système,
- l'échantillon placé au point de focalisation du laser détermine le seuil de saturation de la transmission.

Si nous voulons obtenir un système dont le seuil d'activation est le plus bas possible, il faut s'intéresser en premier lieu au deuxième échantillon. Nous avons vu dans le paragraphe concernant l'influence de la concentration qu'un échantillon plus concentré a un seuil légèrement plus faible qu'un échantillon moins concentré. Pour obtenir un système dont le seuil est le plus faible possible, il semble donc préférable d'utiliser un deuxième échantillon assez concentré. En contrepartie, pour conserver une transmission linéaire de 70%, le premier échantillon doit être moins concentré. Si l'on se reporte à nouveau au paragraphe concernant l'influence de la concentration, cela signifie qu'il est capable d'induire une densité plus faible. Il ne pourra donc protéger le deuxième échantillon que sur une plage restreinte d'énergies incidentes.

En conclusion, il apparaît clairement que la construction d'un système limiteur passe par une phase d'optimisation de la géométrie d'un tel système: nombre d'échantillons, concentration et position de ces échantillons. De plus la discussion précédente était simplifiée pour comprendre la nature des phénomènes mis en jeu. Mais le nombre de paramètres est plus grand: on peut également s'intéresser à l'épaisseur des échantillons, ou à l'éventuelle utilisation d'échantillons à gradient de concentration [68]. Nous pouvons aborder ce point tout de suite. La fabrication de tels échantillons massifs semble improbable étant donné la technique de fabrication sol-gel. Toutefois, la fabrication d'échantillons qui seraient constitués d'un empilement de couches minces de différentes concentrations semble tout à fait possible. On peut également penser à l'utilisation de diaphragmes pour éliminer une partie de la lumière diffusée à forte fluence.

Il s'agit donc d'une étude à part entière passant par de nombreux compromis à trouver. Mais nous avons l'outil permettant de la faire. Si l'extrapolation de résultats expérimentaux à l'aide du modèle à 4 niveaux peut parfois être délicate pour les raisons que nous avons exposées au chapitre III, en revanche le modèle peut tout à fait être utilisé pour effectuer une telle optimisation. On comprend alors tout son intérêt.

Nous allons maintenant rentrer plus dans le détail pour bien comprendre l'influence de certains paramètres clefs tels que le nombre d'échantillons et leur épaisseur.

VII.5 - ÉBAUCHE D'UNE ÉTUDE THÉORIQUE DE SYSTÈMES COMPRENANT PLUSIEURS ÉCHANTILLONS ASI.

VII.5.1 - Échantillon épais peu concentré / échantillon mince concentré?

VII.5.1.1 - Introduction

Nous avons déjà soulevé la question dans un chapitre précédent: à partir d'un même matériau, fabriquera-t-on un système limiteur plus efficace si l'échantillon utilisé est épais et peu concentré, ou au contraire mince et plus concentré, à moins que ce ne soit indifférent? Nous allons voir que la géométrie du système peut intervenir dans la réponse à cette question. Dans les deux configurations présentées dans la suite, nous comparerons un système utilisant un échantillon noté 1 d'épaisseur 1 mm et de concentration 0,003 mol/l et un système utilisant un échantillon noté 2 d'épaisseur 0,1 mm et de concentration 0,03 mol/l. Ils sont placés selon la description des figures 107 et 109 respectivement.

VII.5.1.2 - Configuration grande focale

Dans le cas où le système utiliserait une lentille de grande focale, l'impact du faisceau laser aura une taille identique sur toute la longueur des échantillons comme on peut le représenter sur la figure 107.

Figure 107. Configuration grande focale.

Dans un tel cas de figure, on s'aperçoit sur la figure 108 où les deux courbes de transmission se superposent qu'il est indifférent d'utiliser l'un ou l'autre des deux systèmes.

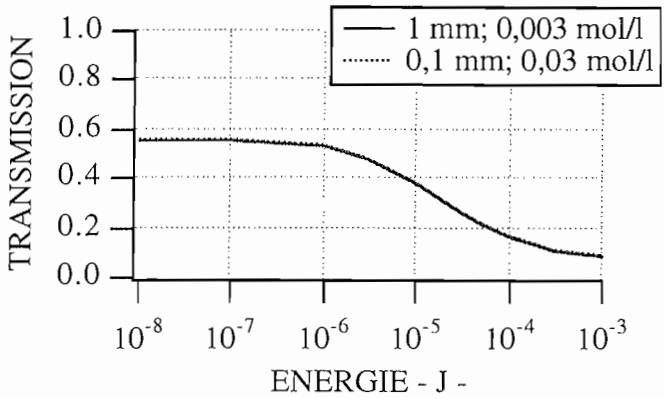


Figure 108. Comparaison entre un système 1 utilisant un échantillon épais (1 mm) peu concentré (0,003 mol/l), et un système 2 utilisant un échantillon mince (0,1 mm) concentré (0,03 mol/l) dans le cas d'une grande focale.

VII.5.1.3 - Configuration courte focale

Dans le cas où le système utiliserait une lentille de courte focale, l'impact du faisceau laser pourra être représenté schématiquement par un cône comme indiqué sur la figure 109.

Figure 109. Configuration courte focale.

Dans cette configuration, on peut noter sur la figure 110 représentant la transmission des deux systèmes étudiés en fonction de l'énergie incidente, une très légère différence entre ces deux systèmes qui mérite d'être signalée. Le système utilisant un échantillon plus mince a un seuil de non-linéarité plus faible: dans les deux cas, il y a un même nombre de molécules actives. Mais dans le cas du système utilisant l'échantillon mince, les molécules actives voient en moyenne une fluence incidente plus forte puisque la surface éclairée moyenne est plus petite que dans le cas de l'échantillon plus épais.

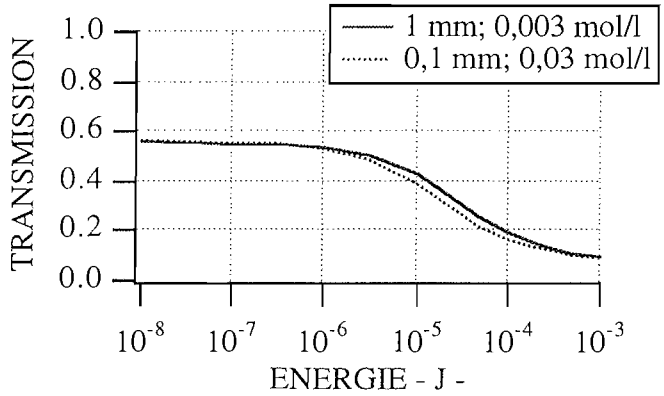


Figure 110. Comparaison entre un système 1 utilisant un échantillon épais (1 mm) peu concentré (0,003 mol/l), et un système 2 utilisant un échantillon mince (0,1 mm) concentré (0,03 mol/l) dans le cas d'une courte focale.

Ces simulations mettent également en évidence la nécessité de positionner l'échantillon avec précision au point de focalisation du laser pour éviter un léger déplacement qui serait préjudiciable au seuil de non-linéarité. Se déplacer légèrement revient à se placer dans une configuration en cône avec des fluences incidentes sur l'échantillon plus faibles.

VII.5.2 - Augmentation de la valeur du seuil de dommage

VII.5.2.1 - Introduction

J'ai abordé dans le paragraphe VII.4 l'intérêt d'utiliser un échantillon protecteur placé devant l'échantillon qui détermine le seuil de non-linéarité du système. Il est important de pouvoir chiffrer l'augmentation de la plage d'utilisation que ce type de système permet.

VII.5.2.2 - Remarque préliminaire

Pour faire cette étude, il est indispensable de disposer d'une valeur de référence déterminant le seuil de dommage de l'échantillon xérogel. Nous avons rappelé en début de chapitre que les échantillons sont endommagés à partir de 10 J/cm^2 environ. C'est cette valeur qui sera prise par la suite. Il faut toutefois noter que la démarche consistant à se référer à cette même valeur dans toutes les configurations est une approximation.

En effet, il est fort probable que le seuil de dommage du matériau varie avec la concentration en molécules dopantes: les molécules ASI absorbent beaucoup à forte

fluence. Leur désexcitation est en grande partie non radiative (nous avons vu au chapitre II que le signal de fluorescence est faible) et se traduit par un échauffement du matériau. Plus les molécules seront nombreuses, plus le matériau va s'échauffer, et risque de s'endommager rapidement.

On s'aperçoit cependant que cet argument est en faveur d'un système comprenant deux échantillons moins concentrés plutôt qu'un système comprenant un seul échantillon plus concentré. Si l'on veut tenir compte de cet effet, les valeurs d'amélioration de la plage d'utilisation que nous allons obtenir ne seront donc pas à revoir à la baisse mais à la hausse.

VII.5.2.3 - Présentation de l'étude

Pour effectuer les simulations, il devient important de tenir compte du véritable profil du faisceau impulsionnel lors de sa propagation. L'approximation consistant à dire que c'est un cône est un peu trop forte. Le programme a donc été modifié et écrit de telle sorte que la surface éclairée dans les différentes tranches des échantillons soit calculée à partir des valeurs caractérisant la taille d'un faisceau gaussien qui se propage. Le waist a été pris égal à 16 µm, taille mesurée lors des études expérimentales réalisées avec notre laser. Par contre, il n'est pas tenu compte des défocalisations induites par d'éventuelles lentilles thermiques !

Le système étudié est composé de deux échantillons identiques d'épaisseur 1 mm, de concentration en molécules ASI: $1{,}5 \times 10^{-3}$ mol/l. Ces molécules peuvent être caractérisées par le multiplet ($\sigma_{01} = 2{,}8 \times 10^{-22}$ m^2, $\sigma_{12} = 1{,}5 \times 10^{-21}$ m^2, $\tau_1 = 7$ ns, $\tau_2 = 0{,}1$ ps) tiré des extrapolations de nos résultats expérimentaux (chapitre V).

L'échantillon à protéger est positionné au niveau du waist. Le seuil de dommage ayant la valeur de 10 J/cm^2, cet échantillon pourra supporter des énergies maximales de 110 µJ (valeur calculée par rapport à la surface éclairée sur la face d'entrée). Si l'on veut augmenter au maximum la plage d'utilisation du système en fonction de la position de l'échantillon protecteur, il faut que celui-ci ait le seuil de dommage le plus élevé possible, tout en ne permettant pas à des impulsions de plus de 110 µJ de sortir. Il faut donc le placer le plus loin devant possible (pour augmenter son seuil de dommage), mais pas trop pour qu'une impulsion, qui détruirait l'autre échantillon s'il était tout seul, soit suffisamment atténuée pour ne pas dépasser 110 µJ en sortant de l'échantillon protecteur.

VII.5.2.4 - Résultats de l'étude

Pour différentes positions de l'échantillon de protection, on obtient les résultats suivants:

- s'il est placé 1,5 mm devant l'autre (distance face arrière du premier - face arrière du second), la valeur maximale de l'énergie que peut supporter le système passe de 110 µJ (sans protection) à 300 µJ. Mais ce n'est pas le cas le plus optimisé,

- s'il est placé 2 mm devant l'autre , la valeur maximale de l'énergie que peut supporter le système passe de 110 µJ (sans protection) à 400 µJ. Ce cas est voisin de l'optimisation,

- s'il est placé 2,5 mm ou 3 mm avant l'autre, il est trop loin et laisse passer des impulsions susceptibles d'endommager le second échantillon.

VII.5.2.5 - Conclusion

Nous avions vu que placer un échantillon de protection conduit à détériorer un peu le seuil de non-linéarité si l'on veut conserver une transmission linéaire suffisamment élevée. Par contre, cette dernière étude montre qu'une telle technique permet d'augmenter sensiblement la plage d'utilisation du système pour des énergies élevées.

J'ai présenté ici un exemple simple d'optimisation, mais le problème devient vite très complexe si l'on veut également optimiser l'épaisseur et la concentration de chaque échantillon...

Enfin, les résultats d'une telle étude sont toujours à rapprocher des conditions expérimentales. Ainsi, l'approximation d'une propagation de type gaussien est acceptable dans le cas d'un laser Nd:YAG. Par contre, elle ne l'est plus pour un oscillateur paramétrique optique, ou pour une impulsion s'étant propagé dans l'air sur de longues distances.

VII.5.3 - Influence du nombre d'échantillons sur le seuil d'activation du système limiteur

Pour comparer efficacement les caractéristiques de systèmes à 1 et 2 échantillons il faut les choisir de telle sorte qu'ils aient une transmission linéaire identique. Nous avons ainsi calculé la transmission de deux systèmes différents en fonction de l'énergie incidente:

- le premier (noté sur la figure 111 "1 éch.") se compose d'un seul échantillon placé au point de focalisation du laser. L'échantillon a une épaisseur de 1 mm et une concentration de 0,003 mol/l,
- le deuxième (noté "2 éch.") se compose de deux échantillons, l'un placé au point de focalisation du laser et l'autre 2 mm devant. Les deux échantillons ont une épaisseur de 1 mm et une concentration de 0,0015 mol/l,

Les simulations représentant la transmission de ces systèmes en fonction de l'énergie incidente sont reportées sur la figure 111. Nous pouvons remarquer immédiatement que le système utilisant deux échantillons, pour permettre de résister à de plus fortes énergies incidentes, présente un gros inconvénient: son seuil de saturation de la transmission est plus élevé que pour le système à un seul échantillon: par rapport à ce dernier système, dans le cas du système à deux échantillons, il n'y a qu'une moitié des molécules ASI placées à l'endroit où se fixe ce seuil de non-linéarité (au point de focalisation du laser). Ce seuil sera donc plus élevé.

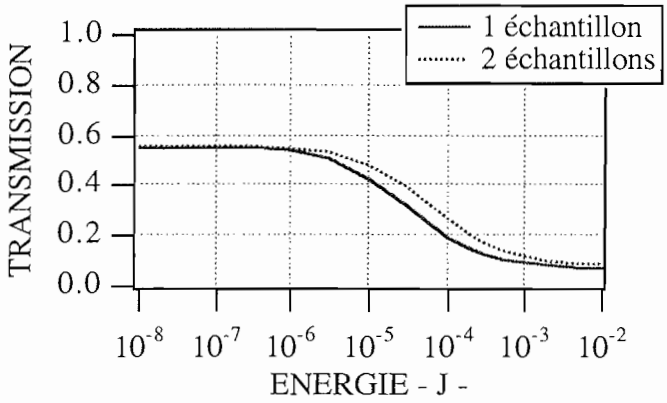


Figure 111. Comparaison entre des systèmes à 1 et 2 échantillons ayant une même transmission linéaire

VII.5.4 - Étude expérimentale pour augmenter la valeur du seuil de dommage

VII.5.4.1 - Introduction

Nous venons de voir certaines possibilités existant pour augmenter la plage énergétique d'utilisation d'un échantillon ASI, et les inconvénients dont elles s'accompagnent. Nous pouvons les résumer brièvement:

- en utilisant un échantillon protecteur on peut augmenter la plage d'utilisation de notre système (VII.4),

- on peut alors chercher la position la meilleure pour cet échantillon (VII.5.2),

- en contrepartie, le seuil de non-linéarité est un peu plus élevé (VII.5.3).

Toutefois, il faut adapter ces considérations au procédé de synthèse de nos échantillons et à leurs conditions d'utilisation:

- nous avons vu au chapitre IV les dangers d'agrégation des phtalocyanines à forte concentration. Il est donc peut-être préférable de concevoir des échantillons de concentration pas trop élevée,

- les échantillons doivent pouvoir être insérés dans un système optique. Ils doivent donc être de très bonne qualité optique. Si le polissage de matériaux massifs paraît possible, il paraît beaucoup plus difficile pour des couches minces.

En tenant compte de ces différentes considérations, nous avons essayé d'élaborer un système répondant aux caractéristiques suivantes:

- avoir un seuil de dommage plus élevé que traditionnellement,
- posséder une transmission linéaire suffisamment élevée,
- être polissable et ainsi de bonne qualité optique,
- ne pas présenter de risques d'agrégation des molécules dopantes.

VII.5.4.2 - Choix du type de système utilisé

Notre choix s'est porté sur la fabrication d'un seul échantillon, mais épais (épaisseur voisine de 7 mm), de concentration en molécules dopantes relativement faible (10^{-4} mol/l dans la solution initiale de précurseurs) pour avoir une transmission linéaire suffisamment élevée malgré l'épaisseur. Cet échantillon, une fois sec, a pu être poli par l'atelier de polissage de l'Institut d'Optique et présente une bonne qualité optique.

Pour augmenter la plage d'utilisation de notre système limiteur, l'échantillon est placé comme je l'ai représenté sur la figure 112.

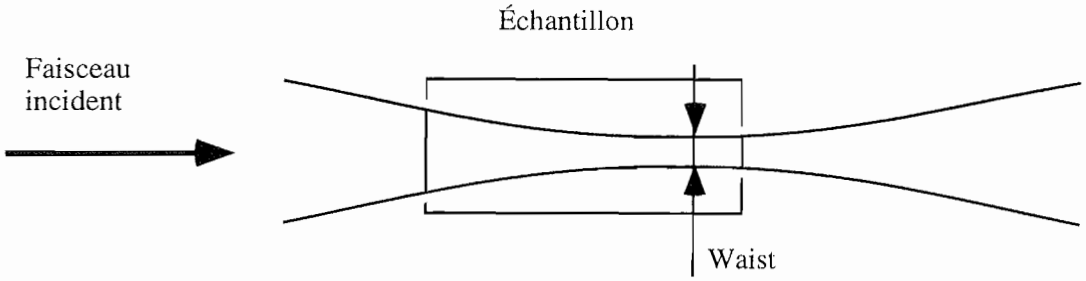


Figure 112. Système limiteur utilisable pour des énergies relativement fortes.

Sur la face avant de l'échantillon, le faisceau incident a une surface grande. L'échantillon peut donc supporter des impulsions assez fortement énergétiques. Ces impulsions sont alors atténuées continûment de telle sorte que lorsqu'elles arrivent sur l'arrière de l'échantillon, là où la surface éclairée est faible et donc où la fluence pourrait être forte, elles ne présentent plus le danger de détruire le matériau.

Pour ne pas trop pénaliser le seuil de non-linéarité, une partie relativement importante de l'échantillon se trouve au niveau du point de focalisation du laser.

VII.5.4.3 - Résultats expérimentaux à 532 nm

Nous avons mesuré la transmission de notre système en fonction de l'énergie incidente pour des impulsions de 8 ns de durée à 532 nm. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 113. Pour pouvoir faire une comparaison, on y voit la transmission d'un système où le limiteur est une cuve d'épaisseur 2 mm remplie avec une solution de chloro-alumino-phtalocyanine, et la transmission du système où le limiteur est l'échantillon synthétisé, décrit précédemment.

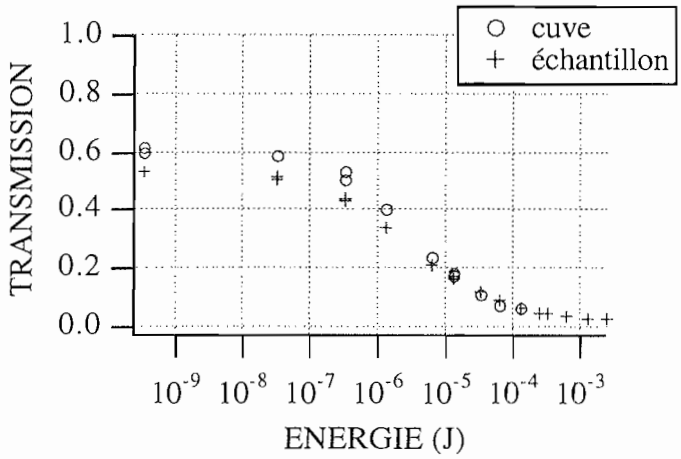


Figure 113. Transmission à 532 nm d'un système comprenant un échantillon épais poli, et d'un système comprenant une cuve. Les deux contiennent des chloro-alumino-phtalocyanines.

La différence fondamentale qui apparaît entre les deux systèmes est l'augmentation du domaine d'énergie sur lequel le système avec l'échantillon est efficace. Alors que la cuve "claque" pour une impulsion d'énergie voisine de 130 µJ, l'échantillon ne "claque" que pour une impulsion d'énergie voisine de 2,5 mJ, soit un gain d'un facteur 20. La densité maximale qui a pu être induite avec le système contenant l'échantillon est égale à 1,3 pour une transmission linéaire de 53 % à 532 nm.

Il faut préciser que si la transmission linéaire n'est pas de 70 %, c'est uniquement parce qu'il est malaisé d'évaluer la concentration initiale en molécules dopantes et la quantité de solution de précurseurs qui seront nécessaires. En effet le problème du rétreint qui peut varier nous incite à travailler de manière parfois empirique. De plus, le séchage d'un échantillon épais de ce type, puis son polissage se font sur une période de 1 mois. On comprend alors l'inertie qui peut exister entre la conception d'un tel échantillon et son étude. Aussi il n'est pas possible d'effectuer une étude systématique de dizaines de systèmes légèrement modifiés les uns par rapport aux autres en quelques jours, une fois l'idée lancée.

VII.5.5 - Conclusion

Nous avons vu que nous pouvons modéliser de façon assez simple le comportement des ASI par un système à quatre niveaux. Il est possible d'obtenir de bonnes extrapolations des résultats expérimentaux. De plus cette modélisation permet raisonnablement de prévoir le comportement d'un système limiteur utilisant plusieurs échantillons. Il devient alors possible de l'utiliser pour effectuer des simulations afin d'étudier l'influence des différents paramètres du système: nombre d'échantillons, épaisseur des échantillons, concentration des échantillons... Quelques résultats simples viennent d'être présentés dans les paragraphes précédents. Ils permettent de voir que la conception d'un système limiteur utilisant plusieurs échantillons ASI passe nécessairement par des compromis à réaliser en fonction des caractéristiques désirées: transmission linéaire, non linéarité, seuil de dommage, densité induite. L'amélioration d'une caractéristique entraîne pratiquement toujours la détérioration d'une autre. Ces simulations permettent cependant de bien comprendre les tendances, et nous ont permis de concevoir un système dont le seuil de dommage a été nettement repoussé vers de fortes énergies.

Il peut paraître surprenant de ne pas poursuivre cette étude en présentant un système limiteur optique optimisé (nombre d'échantillons, concentration, épaisseur). Une première raison, déjà invoquée, est l'inertie existant entre la conception d'un système et sa réalisation. Mais surtout, ceci est également issu d'un choix délibéré. Il ne semble pas opportun de faire cette démarche avant d'avoir caractérisé le comportement de réfraction non-linéaire de nos échantillons. Il est peut-être possible d'induire des processus de défocalisation ou de diffusion d'un faisceau incident de forte énergie avec nos échantillons !

Paradoxalement, c'est une expérience initialement avortée qui me conduit à une telle conclusion. J'ai présenté au paragraphe II.3.2.4 l'expérience effectuée pour mesurer la durée de l'absorption induite par un signal de pompe nanoseconde sur un faisceau sonde. Lors de nos premières expériences, effectuées avec une cuve remplie avec une solution de chloro-alumino-phtalocyanines pour régler l'expérience, nous avions enregistré une chute de la transmission induite par le faisceau pompe, et son retour à la transmission initiale avec une constante de temps de 200 ms, valeur caractéristique d'une durée de vie d'un état triplet. Mais à y regarder de plus près, la baisse de la transmission enregistrée provenait de la déviation du faisceau de sonde légèrement en dehors de la surface du détecteur, car l'impulsion de pompe engendrait ... une lentille thermique !

Ceci se comprend très bien si l'on s'attarde sur le principe de l'absorption saturable inverse: à forte fluence, l'énergie est absorbée. La désexcitation est en partie non-radiative et se traduit par un échauffement du matériau.

On peut donc espérer qu'il se forme également une lentille thermique dans nos matrices solides dopées avec ces molécules. Toutefois, leur caractérisation se fait par des expériences de Z-scan qui demandent une qualité optique du composé étudié particulièrement bonne. Possibles avec des solutions dans des cuves, elles se sont avérées trop bruitées avec nos premiers échantillons dont la qualité était encore insuffisante lors des premières expériences présentées dans ce mémoire. Nous venons de voir que nous avons pu faire polir des échantillons par l'atelier d'optique de l'Institut d'Optique. Ils devraient nous permettre de faire ces caractérisations.

On comprend maintenant mieux pourquoi l'optimisation d'un système limiteur optique n'est pas encore la priorité numéro 1. Si nos échantillons permettent d'utiliser les phénomènes de réfraction non-linéaire ou également ceux de diffusion non-linéaire [84], il y a encore beaucoup à faire pour trouver la forme optimale du xérogel ainsi que son emplacement par rapport au plan focal intermédiaire. Avant de nous lancer dans cette

étude, nous avons essayé de chiffrer ce que l'on pourrait attendre de processus de défocalisation par l'étude simplifiée qui est présentée dans le paragraphe suivant.

VII.6 - EFFET D'UNE LENTILLE PRÈS DU PLAN FOCAL INTERMÉDIAIRE D'UN SYSTÈME LIMITEUR OPTIQUE.

Cette étude est basée sur le système optique présenté au paragraphe I.2.2.3.1. Nous le rappellons brièvement sur la figure 114

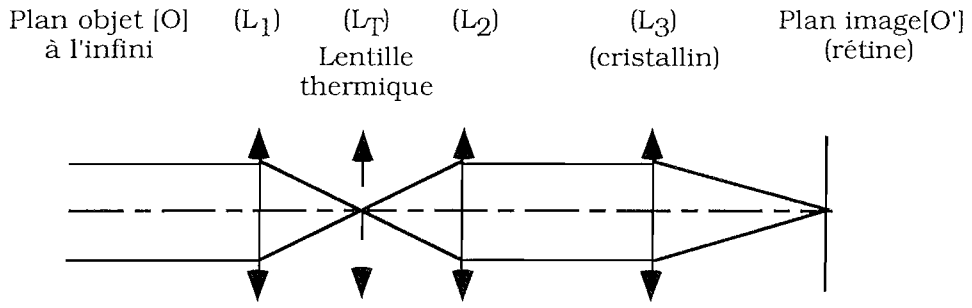


Figure 114. Système limiteur incluant une lentille thermique.

L'étude consiste à calculer le rayon Φ de la tache obtenue sur la rétine (plan [O']) avec ce système, le plan objet étant à l'infini, en modifiant deux paramètres:

- la position de la lentille (L_T) par rapport au plan focal intermédiaire (plan de focalisation de (L_1));
- la vergence de la lentille (L_T) (nous donnerons la valeur de sa distance focale F'_T).

L'axe (z) considéré est l'axe optique. Son origine est prise au niveau du plan focal intermédiaire. Nous avons placé la lentille (L_T) à différentes positions comprises entre z=-1cm et z=+1cm. Nous avons fait le calcul du diamètre de la tache Φ sur la pseudo-rétine pour différentes valeurs de la distance focale F'_T de (L_T). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 115. Étant donné que la valeur du diamètre de la tache n'est pas encore quelque chose de très parlant, nous avons calculé pour chaque configuration la valeur de la densité induite entre un système sans lentille thermique (symbolisant une fluence incidente faible) et un système avec la lentille thermique (symbolisant une fluence incidente forte) en effectuant le rapport:

$$\log_{10}(\text{surface de la tache avec } (L_T) \text{ / surface de la tache sans } (L_T)).$$

La valeur du diamètre de la tache Φ=0 n'étant pas très réaliste (elle conduit à une densité optique induite infinie dès qu'il y a la moindre défocalisation) nous avons considéré que le diamètre de la tache image sans lentille thermique est de 50 µm. Cette valeur peut être considérée comme assez représentative de la taille de la tache de focalisation du laser. Pour les configurations où la surface calculée est plus faible, nous avons considéré que la densité induite est nulle.

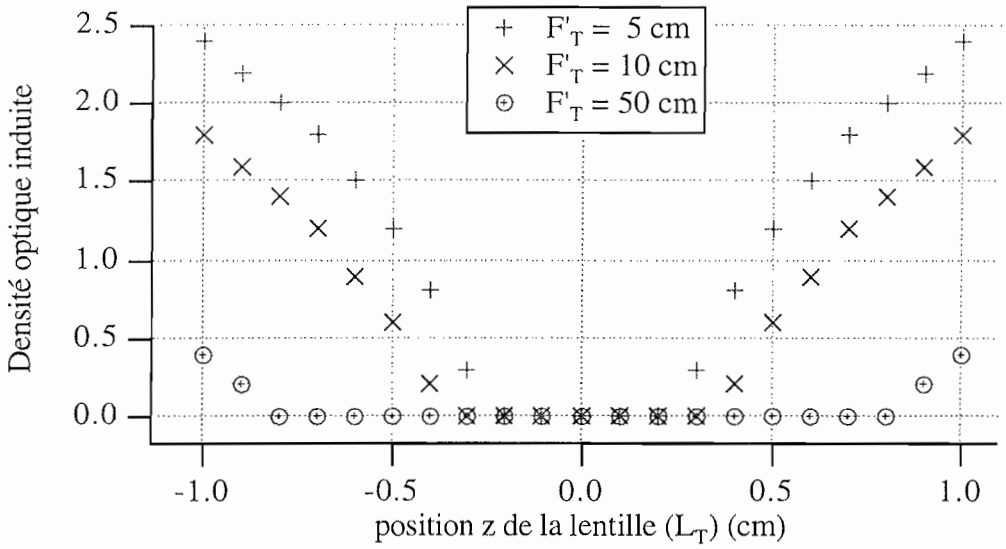


Figure 115. Densité optique induite, pour un système limiteur optique dans lequel a été inséré une lentille (L_T) près du plan focal intermédiaire. La densité induite est indiquée pour différentes valeurs de la distance focale de (L_T) F'_T et pour différentes positions de (L_T) par rapport au plan focal intermédiaire (z).

Cette étude est très simplifiée: en particulier, les valeurs de F'_T n'ont pas de signification réelle. De plus elle n'aborde pas les considérations fondamentales concernant la focalisation du laser par la lentille (L_1). Elle permet cependant de faire une première évaluation du potentiel de ce processus. Il apparaît ainsi qu'avec de fortes lentilles thermiques, il est possible d'induire des densités optiques très importantes.

L'intérêt de caractériser le comportement de réfraction non-linéaire de nos échantillons apparaît maintenant de manière beaucoup plus évidente. Nous pouvons alors revenir sur le choix que nous avons fait d'étudier un système limiteur utilisant un échantillon relativement épais et peu concentré pour augmenter le seuil de dommage du système. Si l'on veut également utiliser des processus de défocalisation, le choix de la matrice hôte devrait être déterminant. De plus, il devrait être très intéressant de disposer d'un matériau suffisamment épais pour pouvoir amplifier le processus. C'est donc un autre argument qui nous a incité à étudier un tel système.

VII.7 - AMÉLIORATION DE LA PLAGE SPECTRALE D'UTILISATION: MÉLANGE DE DEUX DOPANTS ASI SUR DEUX PLAGES SPECTRALES DIFFÉRENTES: ÉTUDE THÉORIQUE.

VII.7.1 - Introduction

L'étude expérimentale en longueur d'onde présentée au chapitre IV montre qu'un échantillon dopé avec un seul type de molécule transparente saturable ne permet pas de couvrir tout le spectre visible. Ce type de molécule ne permet pas de dépasser une plage de 200 nm. Une solution envisageable pour résoudre ce problème est d'utiliser un échantillon dopé par deux types de molécules différentes, chacune active dans une partie spécifique du spectre visible: l'une dans la partie rouge du spectre, l'autre dans la partie bleue du spectre.

Nous allons maintenant essayer de prévoir le comportement d'un échantillon qui serait dopé avec deux molécules différentes ayant ces caractéristiques.

Si l'on rentre dans le détail du choix de ces deux molécules, le problème n'est évidemment pas simple. Par exemple, l'utilisation de la molécule de chloro-alumino-phtalocyanine qui a été étudiée précédemment n'est pas envisageable sous sa forme étudiée actuellement: elle est très absorbante autour de 600 nm. Un mélange comprenant entre autres cette molécule serait donc nécessairement absorbant autour de 600 nm, à faible ou forte fluence incidente. Toutefois, nous avons vu qu'en plaçant des substituants sur les molécules de phtalocyanine, il est possible de déplacer le domaine d'absorption de l'état fondamental vers l'infrarouge. On peut donc supposer qu'il est possible de trouver deux molécules absorbantes dans l'infrarouge et dont les états excités sont absorbants dans le visible, l'une dans la partie bleue du spectre, l'autre dans la partie rouge du spectre. Nous nous placerons dans cette hypothèse tout en étant conscients de la difficulté de disposer de ces deux types de molécules, qui plus est solubles dans les solvants compatibles avec le procédé sol-gel. Toutefois nous verrons que la conclusion de cette rapide étude théorique est intéressante.

VII.7.2 - Étude théorique

VII.7.2.1 - Modélisation

Si l'on suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les deux types de molécules dopantes, on peut représenter le mélange de ces deux espèces par deux systèmes à quatre niveaux n'ayant pas de lien entre eux. Pour distinguer les deux types de molécules, les notations désignant l'un (molécules 1) sont sans prime (S_0) et celles désignant l'autre (molécules 2) ont un prime (S'_0). Le système global est représenté sur la figure 116. Les constantes de temps τ_r et τ'_r seront considérées infiniment courtes et prises égales à zéro dans les calculs.

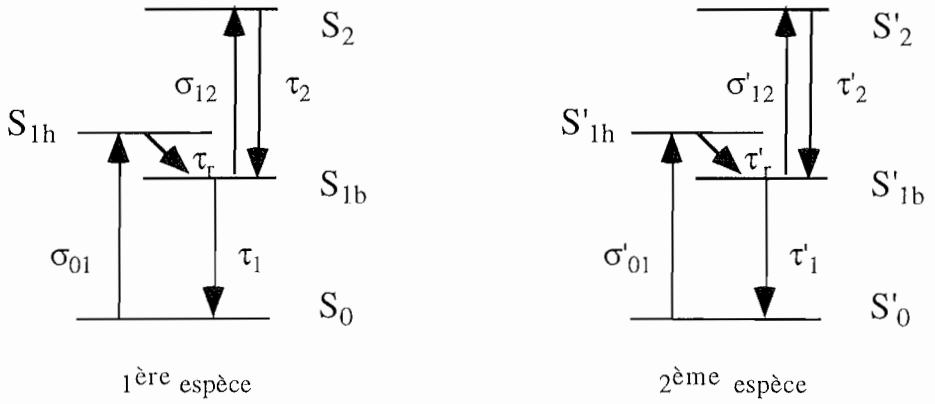


Figure 116. Modélisation pour un mélange de deux dopants ASI d'espèces différentes.

D'un point de vue calculatoire, le système régissant l'évolution des différentes populations peut s'écrire sous la forme matricielle suivante:

$$\frac{\partial}{\partial t}\begin{bmatrix} n_0 \\ n_{1b} \\ n_2 \\ n'_0 \\ n'_{1b} \\ n'_2 \end{bmatrix}_t = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} & & \\ & K & \\ & & \end{bmatrix}_t & \begin{bmatrix} & & \\ & 0 & \\ & & \end{bmatrix}_t \\ \begin{bmatrix} & & \\ & 0 & \\ & & \end{bmatrix}_t & \begin{bmatrix} & & \\ & K' & \\ & & \end{bmatrix}_t \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} n_0 \\ n_{1b} \\ n_2 \\ n'_0 \\ n'_{1b} \\ n'_2 \end{bmatrix}_t ,$$

avec $$[K]_t = \begin{bmatrix} -\sigma_{01}I(t) & \frac{1}{\tau_1} & 0 \\ \sigma_{01}I(t) & -\sigma_{12}I(t) - \frac{1}{\tau_1} & \sigma_{12}I(t) + \frac{1}{\tau_2} \\ 0 & \sigma_{12}I(t) & -\sigma_{12}I(t) - \frac{1}{\tau_2} \end{bmatrix} ,$$

et de manière analogue $$[K']_t = \begin{bmatrix} -\sigma'_{01}I(t) & \frac{1}{\tau'_1} & 0 \\ \sigma'_{01}I(t) & \sigma'_{12}I(t) - \frac{1}{\tau'_1} & \sigma'_{12}I(t) + \frac{1}{\tau'_2} \\ 0 & \sigma'_{12}I(t) & -\sigma'_{12}I(t) - \frac{1}{\tau'_2} \end{bmatrix} .$$

L'équation donnant l'intensité est:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial I}{\partial t} + \frac{\partial I}{\partial z} = -\left[\sigma_{01}(n_0 - n_{1h}) + \sigma_{12}(n_{1b} - n_2) + \sigma'_{01}(n'_0 - n'_{1h}) + \sigma'_{12}(n'_{1b} - n'_2)\right] I(z,t) .$$

VII.7.2.2 - Résultats des simulations

Pour effectuer les simulations, nous avons pris des valeurs de sections efficaces d'absorption à différentes longueurs d'onde, pour les deux types de molécules, voisines de celles obtenues en faisant les extrapolations des résultats expérimentaux obtenus avec des phtalocyanines de vanadium. Elles sont reportées sur la figure 117: pour une longueur d'onde donnée, le carré plein correspond à σ_{01}, le carré vide à σ_{12}, le losange plein à σ'_{01}, et le losange vide à σ'_{12}. Nous nous contentons de quelques longueurs d'onde uniquement, mais les valeurs ont été choisies de telle sorte que nous rencontrions les différents cas de figures possibles:

- à 510 nm, les molécules 1 et 2 sont des ASI, mais l'une est beaucoup moins efficace (molécule 1 pour laquelle σ_{12} est plus faible),
- à 550 nm, les deux molécules sont des ASI efficaces,
- à 590 nm, les deux molécules sont des ASI, mais l'une commence à être absorbante (molécule 2 pour laquelle σ'_{01} est relativement forte),
- à 630 nm, la molécule 1 est un ASI efficace mais la molécule 2 est très absorbante et n'est plus un ASI ($\sigma'_{01}=\sigma'_{12}$).

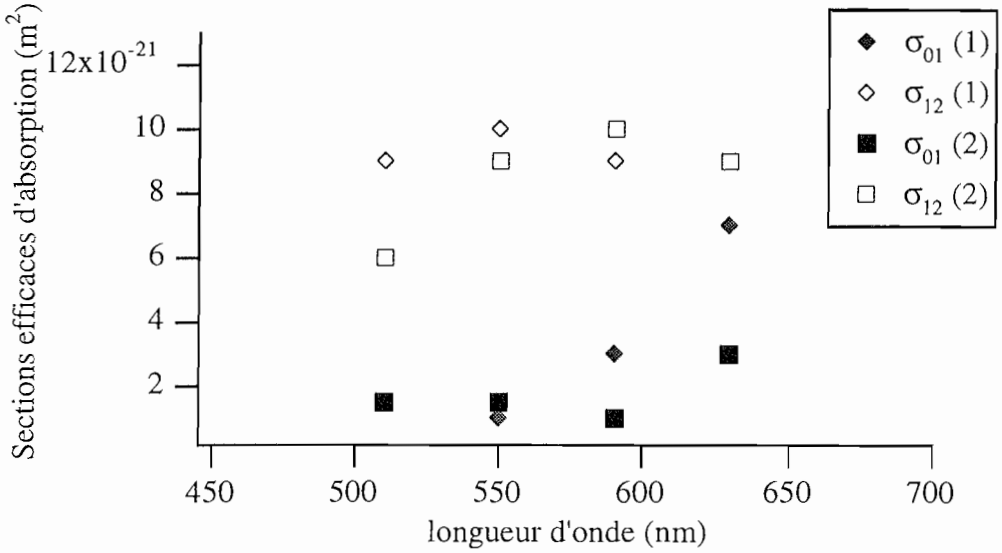


Figure 117. Valeurs choisies pour les coefficients σ_{01} (carrés pleins) et σ_{12} (carrés vides) pour les molécules de type 1, et σ'_{01} (losanges pleins) et σ'_{12} (losanges vides) pour les molécules de type 2, aux différentes longueurs d'onde.

Les résultats des simulations effectuées aux différentes longueurs d'onde avec ces valeurs de sections efficaces d'absorption sont reportés sur la figure 118. Nous avons étudié à chaque fois trois échantillons:

- un échantillon (n°1) d'épaisseur 1 mm dopé uniquement avec des molécules de type 1 à la concentration 4.10^{-4} mol/l,
- un échantillon (n°2) d'épaisseur 1 mm dopé uniquement avec des molécules de type 2 à la même concentration 4.10^{-4} mol/l,
- un échantillon mélange (n°3) d'épaisseur 1 mm dopé avec des molécules de type 1 à la concentration 2.10^{-4} mol/l, et avec des molécules de type 2 à la concentration 2.10^{-4} mol/l. La concentration a été divisée par 2 pour chaque type de molécule pour pouvoir comparer des résultats obtenus avec des échantillons ayant au total un même nombre de molécules Ceci est la condition sine qua non pour pouvoir tirer une quelconque conclusion. Sinon, on aurait un échantillon mélange de transmission linéaire trop basse pour être utilisé dans un système.

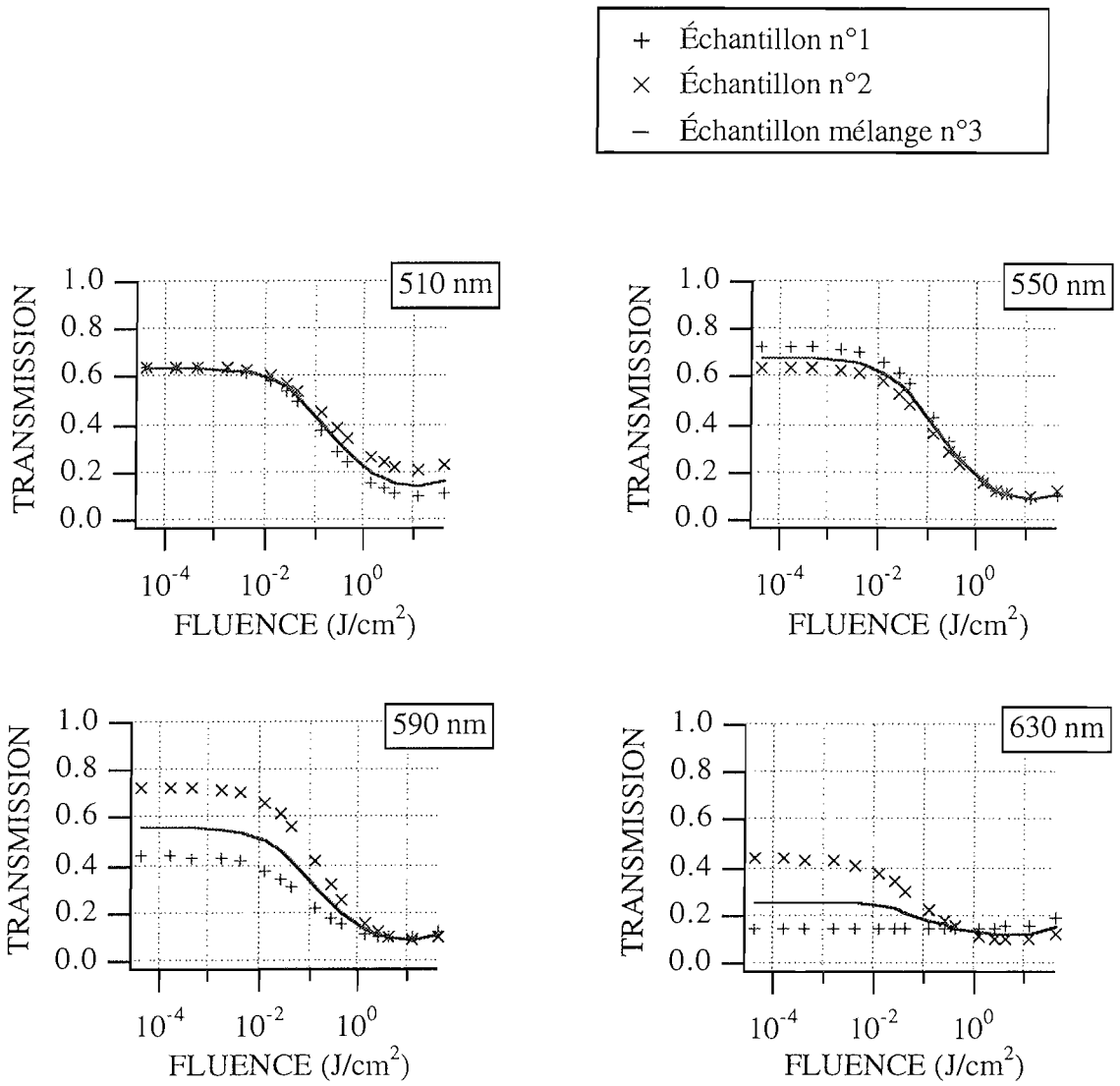


Figure 118. Simulations effectuées pour trois échantillons différents:
- des échantillons (n°1 et 2) dopés respectivement avec des molécules de type 1 et 2 ($c = 4.10^{-4}$ mol/l).
- un échantillon mélange (n°3) dopé avec des molécules de type 1 ($c = 2.10^{-4}$ mol/l), et 2 ($c = 2.10^{-4}$ mol/l).

Suite à ces quelques simulations, nous pouvons faire quelques commentaires:

Graphe à 510 nm: si l'une des molécules est moins efficace (bien qu'étant un ASI), l'échantillon mélange constitué en moitié de ce type de molécule va hériter en partie de cet inconvénient.

Graphe à 550 nm: si les deux molécules sont efficaces, l'échantillon mélange aura la même efficacité.

Graphe à 610 nm: si l'une des molécules est absorbante, l'échantillon mélange va hériter en partie de cet inconvénient.

VII.7.2.3 - Conclusion

L'étude expérimentale en longueur d'onde présentée au chapitre V montre qu'un échantillon dopé avec un seul type de molécule transparente saturable ne permet pas de couvrir tout le spectre visible. On peut espérer résoudre ce problème en utilisant un échantillon dopé par deux types de molécules différentes, chacune active dans une partie spécifique du spectre visible. Toutefois, pour garder une transmission linéaire suffisante, la concentration de chacun de ces dopants devra être réduite par rapport à la concentration d'un échantillon dopé avec un seul type de molécules, et de même transmission linéaire dans la partie du spectre où il est actif. En se plaçant dans une situation simplifiée, on s'aperçoit alors que pour réaliser un échantillon capable d'induire une densité de 1 sur tout le spectre visible avec une transmission linéaire de 70%, il faut disposer de deux types de molécules chacune capable d'induire une densité 2 dans la partie du spectre où elle est active avec une transmission linéaire de 70%, et peu absorbante sur le reste du spectre. L'effet observé avec l'échantillon mélange sera alors à peu près la moyenne des effets observés avec deux échantillons n'ayant chacun qu'un type de dopant.

VII.8 - CONCLUSION

Nous avons abordé dans ce chapitre de manière assez succincte et en général théorique le problème de la conception, à partir d'un matériau de comportement connu donné, d'un système limiteur optique susceptible de répondre à un cahier des charges réaliste. La conclusion que l'on peut tirer est mitigée: il est en général toujours possible d'améliorer l'une des caractéristiques du système, mais cela se fait toujours au détriment d'une autre:

- la densité induite peut être augmentée et le seuil de saturation de la transmission réduit en augmentant la concentration; mais cela se fait au détriment de la transmission linéaire,

- le seuil de dommage peut être augmenté en plaçant un échantillon protecteur; mais cela se fait au détriment de la transmission linéaire, ou du seuil de saturation de la transmission si l'on travaille à transmission linéaire constante,

- la plage d'accordabilité en longueur d'onde peut espérer être augmentée en mélangeant deux types de molécules, mais si l'on travaille à transmission linéaire constante, ce sera au détriment de l'efficacité permise par un seul type de molécules.

Quel que soit le choix effectué, il s'agit donc toujours d'un ensemble de compromis. En nous adaptant aux impératifs de fabrication du procédé sol-gel, nous avons toutefois pu concevoir un système de transmission linéaire relativement élevée, de seuil d'activation peu pénalisé, et dont le seuil de dommage a été largement repoussé vers de fortes énergies. Il s'agit d'un système utilisant un échantillon peu concentré mais assez épais. Il a ainsi pu être poli et présente une excellente qualité optique. De plus, il nous permet d'envisager d'induire des effets de défocalisation ou de diffusion en modifiant la nature de la matrice et d'améliorer la qualité de notre limiteur.

L'utilisation du procédé sol-gel s'avère ainsi être une voie de synthèse très prometteuse pour la conception de systèmes limiteurs optiques. Ceci se traduit d'ailleurs par le nombre d'équipes qui s'y intéressent, en particulier chez Dunn (Los Angeles), King (Manchester), Sanchez (Paris VI).

Conclusion

Le développement rapide de sources impulsionnelles nanosecondes, accordables sur de très vastes domaines de longueur d'onde, représente un danger considérable pour l'oeil et les différents détecteurs utilisés dans les systèmes optroniques. Il existe un grand nombre de processus susceptibles d'être utilisés pour faire de la limitation optique. Toutefois les systèmes de protection futurs devront répondre à des caractéristiques très strictes: en particulier avoir un temps de réponse suffisamment court pour stopper des impulsions de quelques nanosecondes de durée, posséder une plage d'accordabilité en longueur d'onde suffisamment étalée, et bien entendu se présenter sous une forme compacte.

Dans le cadre de la protection oculaire face aux lasers, nous nous sommes intéressés aux processus de transmission saturable que nous avons étudiés à l'état solide avec des matrices sol-gel dopées. Nous avons d'abord synthétisé des échantillons dopés avec des chloro-alumino-phtalocyanines. Il a ainsi été possible d'induire des densités optiques de l'ordre de 1 à l'encontre d'impulsions de 8 ns de durée à la longueur d'onde 532 nm, en utilisant des matériaux présentant une transmission linéaire de 70%. Des expériences effectuées avec des impulsions de 30 ps de durée environ, à la même longueur d'onde, ont mis à jour un comportement similaire, démontrant la rapidité du processus.

Pour mieux comprendre le phénomène, nous avons alors cherché à modéliser le comportement observé. Il existe en fait un très grand nombre de modèles, plus ou moins complexes, susceptibles d'expliquer le comportement de transmission saturable. Leur différence provient principalement du nombre d'états excités qu'ils prennent en compte: 2, 3, 4, voire plus. Face à un tel choix, il nous a paru nécessaire de mieux comprendre les processus électroniques mis en jeu dans le cas de nos xérogels dopés. Des expériences complémentaires ont été menées. Elles ont permis de discerner l'influence relative des différents niveaux électroniques excités (états singulets et triplets) et nous ont amené à utiliser un modèle à quatre niveaux. Le paramètre expérimental que cette modélisation permet alors de dégager, est la section efficace d'absorption moyenne des états excités et réexcités pendant la durée de l'impulsion lumineuse excitatrice. Nous avons présenté un grand nombre de résultats expérimentaux qui ont pu être interprétés avec ce modèle pour différents composés. Il faut cependant garder à l'esprit l'existence de sources d'erreur qui limitent la précision de ces calculs.

Afin d'améliorer les performances de nos matériaux, différentes voies ont été explorées. Dans le cadre des études concernant la famille des phtalocyanines, nous nous sommes fréquemment heurtés à leur faible solubilité pour pouvoir synthétiser des échantillons plus efficaces. C'est en particulier le cas des phtalocyanines de plomb pour ne citer qu'elles. Pour améliorer la stabilité de nos échantillons, des techniques de greffage ont été développées. Ainsi les phtalocyanines de zinc ont pu être greffées sur des matrices xérogels. Peu intéressants pour faire de la limitation optique, ces échantillons ont tout de même soulevé les problèmes d'agrégation des molécules de ce type. Nous avons également observé un comportement de transmission saturable avec des échantillons dopés avec des molécules de structure voisine de celle des phtalocyanines: des tetrabenzoporphyrines. Dans un autre domaine, des molécules de carbone 60 (C_{60}) ont pu être incorporées dans des matrices xérogels qui ont alors exhibé un comportement de transmission saturable à la longueur d'onde 532 nm. Pour améliorer leur stabillité, nous avons synthétisé de nouveaux échantillons où ces molécules étaient greffées sur la matrice, malgré le risque évident de briser la délocalisation des électrons π. Cet échantillon a encore exhibé un comportement de limiteur optique, mais avec un seuil plus élevé à la même longueur d'onde. Enfin des échantillons dopés avec des molécules HITCI ont été synthétisés.

Afin de déterminer les plages d'accordabilité en longueur d'onde de nos échantillons, nous avons ensuite étudié leur comportement de transmission saturable à différentes longueurs d'onde du spectre visible. Le phénomène a été observé de 430 nm à 560 nm avec des chloro-alumino-phtalocyanines. Dans le cas des molécules HITCI, la nature des interactions entre les molécules dopantes et la matrice hôte s'est révélée primordiale. Dans le cas le plus favorable, nous avons observé une saturation de la transmission entre 450 nm et 560 nm. Pour la conception de systèmes limiteurs optiques peu absorbants sur l'ensemble du spectre visible, ces systèmes très absorbants autour de 600 nm ne sont pas adaptés. Une étude bibliographique nous a permis de cerner les modifications à apporter aux molécules dopantes qui sont susceptibles de modifier la zone d'absorption des molécules de la famille des phtalocyanines. En nous basant sur ces critères, nous avons pu synthétiser des xérogels dopés avec des phtalocyanines de vanadium diversement substituées. Ils ont présenté un comportement de saturation de la transmission dans la partie rouge du spectre visible, effet particulièrement visible entre 560 nm et 630 nm. Il a également été possible de synthétiser des xérogels dopés avec des molécules de la famille des naphtalocyanines de silicium synthétisées à l'Institut Charles Sadron. Peu absorbants sur le spectre visible, ils sont actifs entre 490 nm et 630 nm. Des études effectuées en régime impulsionnel femtoseconde à la longueur

d'onde 620 nm ont alors montré que ces nouveaux composés ont un temps de réponse ultrarapide inférieur à 200 fs.

Ces différents résultats nous ont permis d'envisager de concevoir un système limiteur optique actif sur tout le spectre visible. À l'aide des programmes de simulation développés, qui ne tiennent compte que des seuls processus d'absorption non-linéaire, nous avons abordé le problème de la conception, à partir d'un matériau de comportement connu donné, d'un tel système limiteur, et qui serait susceptible de répondre à un cahier des charges réaliste. La conclusion que nous avons pu en tirer est la suivante: il est en général toujours possible d'améliorer l'une des caractéristiques d'un tel système, mais cela se fait toujours au détriment d'une autre. Quel que soit le choix effectué, il s'agira toujours d'un ensemble de compromis entre seuil de non-linéarité, efficacité, transmission linéaire, largeur d'efficacité spectrale et seuil de dommage. En utilisant un échantillon épais, il a tout de même été possible de concevoir un système limiteur optique dont le seuil de dommage est nettement repoussé vers les fortes énergies, qui présente un seuil d'activation faible et une bonne efficacité, et dont la transmission linéaire est toujours relativement élévée.

Bien que nous ayons réalisé un grand nombre d'études, nous n'avons pas présenté de système final optimisé (nombre d'échantillons, concentration, épaisseur...). Cette démarche nous a en effet paru prématurée avant d'avoir caractérisé les possibilités d'induire des effets de réfraction non-linéaire avec nos échantillons. Nous sommes en effet en droit d'espérer qu'il est possible de créer des lentilles thermiques et peut-être également des effets de diffusion non-linéaire dans nos échantillons sous l'action de fortes énergies excitatrices. Ceci pourrait augmenter très sensiblement l'efficacité de nos systèmes limiteurs. Ces caractérisations, qui constituent une étude à part entière, n'ont pas encore pu être effectuées car elles nécessitent de disposer de matériaux dont la qualité optique est irréprochable. Grâce à l'expérience accumulée depuis ces dernières années, nous sommes maintenant capables de polir nos échantillons et de leur donner une très bonne qualité optique. Les prochains développements de cette éude devraient par conséquent nous dévoiler l'ensemble des possibilités offertes par nos matériaux.

Pour conclure, je me contenterai de dire que nous pouvons être raisonnablement très optimistes quant à l'utilisation de ces matériaux dans les systèmes limiteurs optiques de demain.

Références bibliographiques

[1] L.W. Tutt, T. F. Boggess
"A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials"
Prog. Quant. Electr. Vol 17, 299-338 (1993)

[2] D.J. Harter, M.L. Shand, Y. B. Shand
"Power/energy limiter using reverse saturable absorption"
J. Appl. Phys. 56 (3), 865-868 (1984)

[3] C. R. Giuliano, L. D. Hess
"Nonlinear Absorption of Light: Optical Saturation of Electronic Transitions in Organic Molecules with High Intensity Laser Radiation"
IEEE J. Quantum Electron. QE-3, 338 (1967)

[4] M.L. Shand, J.C. Walling, R.C. Morris
"Excited-state absorption in the pump region of alexandrite"
J. Appl. Phys. 52 (2), 953 (1981)

[5] W. Blau, H. Byrne, W. M. Dennis, J. M. Kelly
"Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins"
Optics Communications Vol. 56, No. 1, 25-29 (1985)

[6] R. C. Hoffman, K. A. Stetyick, R. S. Potember, D. G. McLean
"Reverse saturable absorbers: indanthrone and its derivatives"
J. Opt. Soc. A. B 6, 772-777 (1989)

[7] D. R. Coulter, V. M. Miskowski, J. Perry, T.H. Wei, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan
"Optical limiting in solutions of metallo-phtalocyanines and naphtalocyanines"
SPIE Vol. 1105 Materials for Optical Switches, Isolators, and Limiters 42-51 (1989)

[8] G.R. Allan, S.J. Rychnovsky, A.L. Smirl, T.F. Boggess, L. Tutt, A. Kost, M.B. Klein,
SPIE, 1962, 170 (1992)

[9] L. Tutt, A. Kost
"Optical limiting performance of C_{60} and C_{70} solutions"
Nature, Vol. 356, 225-226 (1992)

[10] S. Hughes, G. Spruce, B.S. Wherrett, K.R. Welford, A.D. Lloyd,
"The saturation limit to picosecond, induced absorption in dyes"
Opt. Comm. Vol. 100, 113-117 (1993)

[11] J. W. Perry, L. R. Khundkar, D. R. Coulter, D. Alvarez, S. R. Marder, T. H. Wei, M. J. Sence, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan
"Excited State Absorption and Optical Limiting in Solutions of Metallophtalocyanines"
J. Messier et al. (Eds) Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics, 369-382 (1991)

[12] T.H. Wei, D. J. Hagan, M. J. Sence, E. W. Van Stryland, J. W. Perry, D. R. Coulter,
"Direct Measurements of Nonlinear Absorption and Refraction in Solutions of phtalocyanines"
Appl. Phys. B 54, 46-51 (1992)

[13] K. Mansour, D. Alvarez, J. P. Kelly, I. Choong, S. Marder, J. W. Perry
"Dynamics of Optical Limiting in Heavy-Atom Substituted Phtalocyanines"
Proc. SPIE, "Organic and Biological Optoelectronics", 1853 (1993)

[14] J. S. Shirk, R. G. S. Pong, F. J. Bartoli, A. W. Snow
"Optical limiter using a lead phtalocyanine"
Appl. Phys. Lett. 63 (14), 1880-1882, (1993)

[15] J. W. Perry, K. Mansour, S. Marder, K.J. Perry, D. Alvarez, I. Choong
"Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom substituted phtalocyanines"
Opt. Lett. Vol. 19, No. 9, 625-627 (1994)

[16] C. Li, L. Zhang, M. Yang, H. Wang, Y. Wang
"Dynamic and steady-state behaviors of reverse saturable absorption in metallophtalocyanine"
Phys. Rev. A, Vol. 49, No 2, 1149, (1994)

[17] J. S. Shirk, R. G. S. Pong, S. R. Flom, M. E. Boyle, A. W. Snow,
"Wavelength dependence of reverse-saturable-absorption optical limiters"
CLEO'95, Vol. 15, 334 (1995)

[18] H. Fei, L. Han, X. Ai, R. Yin, J. Shen,
"Reverse saturable absorption and third-order optical nonlinearity in porphyrin"
Chinese Science Bulletin Vol. 37, No. 4, 298-301 (1992)

[19] A.A. Said, A. Dogariu, T. Xia, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, J. F. Roach, M. Nakashima, D. M. Alabran,
"Nonlinear optical characterization of zinc tetra(p-methoxyphenyl) tetrabenzporphyrin"
CLEO'95, Vol. 15, 333 (1995)

[20] W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton
"Large Infrared Nonlinear Optical Response of C_{60}"
Physical Review Letters, Vol. 67, No. 11, 1423-1425, (1991)

[21] A. Kost, L. Tutt, M. B. Klein, T. K. Dougherty, W. E. Elias
"Optical limiting with C_{60} in polymethyl methacrylate"
Optics Letters, Vol. 18, No. 5, 334-336, (1993)

[22] D.G. McLean, R.L. Sutherland, M.C. Brant, D.M. Brandelik, P.A. Fleitz, T. Pottenger
"Nonlinear absorption study of a C_{60}-toluene solution"
Optics Letters, Vol. 18, No. 11, 858-860, (1993)

[23] C. Li, Lei Zhang, R. Wang, Y. Song, Y. Wang,
"Dynamics of reverse saturable absorption and all-optical switching in C_{60}"
J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 11, No. 8, 1356-1360 (1994)

[24] J. R. Helfin, D. Marciu, S. Wang, C. Figura, R. Yordanov,
"Wavelength dependence of optical limiting in C_{60}, C_{60}-charge-transfer complexes, and phtalocyanines"
CLEO'95, Vol. 15, 336 (1995)

[25] S. Swatton, K. Welford, C. Ray, S. Till,
"Nonlinear transmission measurements of an organic dye HITCI using the Z-scan technique"
Material Research Symposium, Boston (1994) (à paraître)

[26] G.R. Allan, D.R. Labergerie, S.J. Rychnovsky, T.F. Boggess, A.L. Smirl, L. Tutt
"Picosecond reverse saturable absorption in King's complex $[C_5H_5(CO)]_4$"
J. Phys. Chem. 96, 6313-6317 (1992)

[27] T.F. Boggess, G.R. Allan, S.J. Rychnovsky, D.R. Labergerie, C.H. Venzke, A.L. Smirl, L. Tutt, A.R. Kost, S.W. McCahon, M.B. Klein
"Picosecond investigations of optical limiting mechanisms in King's complex"
Opt Eng. Vol. 32, No. 5, 1063-1067 (1993)

[28] L. W. Tutt, S. W. McCahon
"Reverse saturable absorption in metal cluster compounds"
Optics Letters Vol. 15, No. 12, 700-702 (1990)

[29] S. Shi, W. Ji, S. H. Tang, J. P. Lang, X. Q. Xin
"Synthesis and Optical Limiting Capability of Cubane-like Mixed Metal Clusters $(n\text{-}Bu_4N)_3[MoAg_3BrX_3S_4]$ (X=Cl and I)"
J. Am. Chem. Soc. 116, 3615-3616 (1994)

[30] S. Shi, W. Ji, J. P. Lang, X. Q. Xin
"New Nonlinear Optical Chromophore: Synthesis, and Optical Limiting Effect of Transition-Metal Clusters $(n\text{-}Bu_4N)_3[WM_3Br_4S_4]$ (M=Cu and Ag)"
Journal of Physical Chemistry 98 (1994)

[31] Hong-wei Hou, Xin-quan Xin, Jie Liu, Ming-qin Chen, Shi Shu
"Synthesis, Crystal Structure and Non-linear Optical Properties of $[NEt_4]_4[CuMo_2S_6O_2Br_2I_4]$"
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 3211-3214 (1994)

[32] S. Shi, W. Ji, X. Q. Xin
"Synthesis and Superior Third-Order Nonlinear Optical Properties of the Cluster $(n\text{-}Bu_4N)_4[Mo_8Cu_{12}O_8S_{24}]$"
J. Phys. Chem. 99, 894-898 (1995)

[33] W. Ji, H.J. Du, S.H. Tang, S. Shi
"Nanosecond reverse saturable absorption in cubane like transition metal clusters"
J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 12, No. 5 (1995)

[34] J. M. Ralston, K. R. Chang
"Optical limiting in semiconductors"
Appl. Phys. Lett. 15, 164 (1969)

[35] E.W. Van Stryland, H. Vanherzeele, M.A. Woodall, M.J. Soileau, A.L. Smirl, S. Guha, T.F. Bogess,
"Two-photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors"
Opt. Eng. Vol. 14, No. 4, 613-623 (1985)

[36] E. W. Van Stryland, Y. Y. Wu, D. J. Hagan, M. J. Soileau, K. Mansour
"Optical limiting with semiconductors"
J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 5, No. 9, 1980-1988 (1988)

[37] M. Sheik-Bahae, D. C. Hutchings, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland
"Dispersion of bound Electronic Nonlinear Refraction in Solids"
IEEE J. of Quantum Electronics, Vol. 27, No. 6 1296-1309 (1991)

[38] A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young, E. W. Van Stryland
"Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe"
J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 9, No. 3, 405-414 (1992)

[39] J. Kleinschmidt, S. Rentsch, W. Tottleben, B. Wilhelmi
"Measurement of strong nonlinear absorption in stilbene-chloroform solutions, explained by the superposition of two-photon absorption and one-photon absorption from the excited state."
Chemical Physics Letters Vol. 24, No. 1, 133-135 (1974)

[40] Guang S. He, Gen C. Xu, Paras N. Prasad, Bruce A. Reinhardt, Jay C. Bhatt, Ann G. Dillard
"Two-photon absorption and optical-limiting properties of novel organic compounds."
Optics Letters Vol. 20, No. 5, 435-437 (1995)

[41] Guang S. He, Raz Cvishi, Paras N. Prasad, Bruce A. Reinhardt
"Two-photon absorption based optical limiting and stabilization in organic molecule-doped solid materials"
Optics Communications 117 (1995) 133-136

[42] K. Mansour, M. J. Soileau, E. W. Van Stryland
"Nonlinear optical properties of carbon-black suspensions (ink)"
J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 9, No. 7, 1100-1109 (1992)

[43] A. Fein, Z. Kotler, J. Bar-Sagi, S. Jackel, P. Shaier, B. Zinger,
"Nonlinear transmission characteristics of Carbon-Black suspensions"
Nonlin. Opt., Vol. 11, 277-288 (1995)

[44] A. Fein, P. Shaier, B. Zinger, Z. Kotler,
"Non linear transmission in suspensions of Poly(Isothianaphthene)"
SPIE, Vol. 2285, 394 (1994)

[45] R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, P. C. Damen
"The thermal lens effect as a power limiting device"
Appl. Phys. Lett. 10, 100 (1967)

[46] M. J. Soileau, W. E. Williams, E. W. Van Stryland
"Optical power limiting with picosecond response time"
IEEE J. Quantum Electron. QE-19 731 (1983)

[47] W. E. Williams, M. J. Soileau, E. W. Van Stryland
"Optical switching and n_2 measurements in CS_2"
Opt. Comm. 50, 256 (1984)

[48] B. L. Justus, A. J. Campillo, A. L. Huston
"Thermal-defocusing/scattering optical limiter"
CLEO'94, Vol. 8, 419, Anaheim (1994)

[49] Pascale Brochard
"Réfraction non-linéaire d'origine thermique en solution: étude du régime transitoire"
Thèse de doctorat, université de Paris-Sud (1995)

[50] M. Becker, P. Buckman, R. Walser, T. Lépine, P. Georges, A. Brun
"Femtosecond switching of the solid-state phase transition in the smart system material VO_2"
SPIE Proceedings, 2189: Smart Structures and Material : 1994 : Smart Materials.

[51] I.C. Khoo, Y.R. Shen,
"Liquid crystals: nonlinear optical properties and processes"
Opt. Eng. Vol. 24, No. 4, 579-585 (1985)

[52] I.C. Khoo, P. Zhou, R.R. Michael, R.G. Lindquist, R. Mansfield,
"Optical Switching by a Dielectric-Cladded Nematic Film"
IEEE J. Quantum Electron. Vol. 25, No. 8, 1755-1759 (1989)

[53] M. Ozaki, A. Tagawa, T. Hatai, Y. Sadohara, Y. Ohmori, K. Yoshino,
"Non-linear Optical Response in Ferroelectric Liquid Crystals"
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 199, 213-221 (1991)

[54] M. J. Soileau, S. Guha, W. E. Williams, E. W. Van Stryland, H. Vanherzeele, J. L. W. Pohlmann, E. J. Sharp, G. Wood
"Studies of the non-linear switching properties of liquid crystals with picosecond pulses"
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 127, 321 (1985)

[55] P. D. Fuqua, K. Mansour, D. Alvarez, S. R. Marder, J. W. Perry, B. Dunn
"Synthesis and Nonlinear optical Properties of Sol-Gel Materials Containing Phtalocyanines"
SPIE, Conference Sol-Gel Optics II, 1758, (1992)

[56] F. Bentivegna, M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput, L. Malier, J.P. Boilot
"Reverse saturable absorption in solid xerogel matrices"
Appl. Phys. Lett. 52 (15), (1993)

[57] K. Mansour, P. Fuqua, S. Marder, B. Dunn, J. W. Perry
"Solid State Optical Limiting Materials based on Phtalocyanine Containing Polymers and Organically-Modified Sol-Gels"
SPIE, Vol. 2143, 239 (1994)

[58] M. Canva, F. Bentivegna, M. Brunel, F. Le Luyer, J.F. Perelgritz, A. Brun, F. Chaput, J.P. Boilot
"Dye doped xerogel: from tunable laser to optical memory, and fast optical switches."
First European Workshop on hybrid organic-inorganic materials, Bierville, (1993).

[59] J.P. Boilot
"Gels hybrides "organiques-inorganiques": élaboration et applications en optique."
COLOQ 4, Quatrième Colloque sur les Lasers et l'Optique Quantique, École Polytechnique (6-8 nov. 1995).

[60] J. B. Birks
"Photophysics of aromatic molecules"
Editor Wiley

[61] S. Gaspard
"Equilibres acido-basiques de phtalocyanines en solution acide concentrée: Etude spectroscopique et influence de la protonation sur les propriétés catalytiques"
Thèse d'état, université de Paris VII (1978).

[62] Valérie Joudrier,
"Étude de particules d'encre de chine pour faire de la limitation optique"
Soutenance de stage de DEA "Optique et Photonique", université de Paris-Sud (juin 1995).

[63] M. Brunel, F. Le Luyer, M. Canva, A. Brun, F. Chaput, L. Malier, J.P. Boilot
"Reverse Saturable Absorption in Aluminophthalocyanine Doped Xerogels."
Appl. Phys. B 58, 443-445 (1994)

[64] W. F. Kosonocky, S. F. Harrison, R. Stander
"Observations of the Triplet State in Phtalocyanines"
The Journal of Chemical Physics, 43 (3) 831-833 (1965)

[65] W. F. Kosonocky, S. F. Harrison
"Saturation of Absorption and Fluorescence in Solutions of phtalocyanines"
Journal of Applied Physics, 37 (13), 4789-4797 (1966)

[66] P. S. Vincett, E. M. Voigt, K. E. Rieckhoff
"Phosphorescence and Fluorescence of phtalocyanines"
The Journal of Chemical Physics, 33 (8), 4131-4140 (1971)

[67] Mme Julien,
"Spectroscopie"
Cours de Supoptique, 3ème année.

[68] P. A. Miles
"Bottleneck optical limiters: the optimal use of excited-state absorbers"
Applied Optics, Vol. 33, No. 30, 6965-6979 (1994)

[69] P. A. Miles
"Material figures of merit for saturated excited state absorptive limiters"
SPIE, Vol. 2143, 251-262 (1994)

[70] M. Brunel, M. Canva, A. Brun, F. Chaput, J. P. Boilot
"Reverse saturable absorption behavior of aluminophtalocyanine doped xerogels"
CLEO'94, Vol. 8, 419, Anaheim (1994)

[71] M. Brunel, M. Canva, A. Brun, F. Chaput, L. Malier and J.P. Boilot
"Doped gels for optical limiting applications"
Material Research Symposium, Boston (1994) (à paraître)

[72] M. Brunel, M. Canva, A. Brun, F. Chaput, J.P. Boilot
"Reverse Saturable Absorption and Saturable Absorption in Doped Xerogels."
CLEO Europe'94, Amsterdam, (1994)

[73] K. Mansour, D. Alvarez, I. Choong, K. J. Perry, S. Marder, J. W. Perry
"Nonlinear absorption in metallophtalocyanines"
CLEO'93, Vol. 11, 614, 2-7 november 1993, Baltimore

[74] C. Zickendraht and E.J. Koller,
"New phthalocyanine dyestuffs"
US patent no 2.897.207, Patent July 28, 1959.

[75] P.D. Fuqua, B. Dunn, J.I. Zink,
"Dimer formation in phtalocyanine-doped sol-gel materials"
SPIE, Vol. 2288, Sol-Gel Optics III, 239-247, (1994)

[76] A. Hirsh, Q. Li and F. Wudl,
Ang. Chem. Int. Ed. Engl. 30, 1309 (1991) .

[77] D. Li and B.I. Swanson,
Langmuir 9, 3341 (1993).

[78] X.R. Zhu, J.M. Harris,
"Studies of excited-state absorption and photoisomerization of cyanine dyes by using laser-induced anharmonic thermal gratings"
Chemical Physics, Vol. 142, 301-309 (1990)

[79] Vincent Duflos
"Dopage de matrices polymères par des transmetteurs saturables à base de nouvelles métallonaphtalocyanines et de fullérène C_{60}"
Thèse de doctorat, université Louis Pasteur de Strasbourg (1994)

[80] A. B. P. Lever
"The phtalocyanines"
Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 7, 65-89 (1965)

[81] S. Gaspard, M. Verdaguer, R. Viovy
"Etude des phtalocyanines en solution dans l'acide sulfurique"
J. Chem. Phys., Physicochim. Biol. 69 (11-12), 1740-1747 (1972)

[82] François Salin
"Étude et réalisation d'une chaîne laser femtoseconde. Rôle des phénomènes solitons dans les lasers femtosecondes à dispersion contrôlée"
Thèse de doctorat en sciences, Université de Paris-Sud (1987)

[83] A. Terasaki, M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, H. Sasabe, A. F. Garito, T. Kobayashi
"Femtosecond Spectroscopy of Phase II Vanadyl Phtalocyanine Thin Films"
Mol. Cryst. Liq. Sci. Technol., Nonlinear optics, 3, 161-168 (1992)

[84] T. Xia, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland
"Low threshold tandem optical limiters with large dynamic range"
CLEO'93, Vol. 11, 616, 2-7 november, Baltimore