N° d'ordre : 5691

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THÈSE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR
EN SCIENCES PHYSIQUES

par

Benjamin CAMPAGNE

Non linéarités optiques dans les matériaux xérogels et polymères dopés. Application à la protection passive de senseurs contre les impulsions laser.

Soutenue le 11 mars 1999 devant la commission d'examen

MM.	J.-P. BOILOT	
	A. BRUN	Directeur de thèse
	J.-P. GOURE	Rapporteur
	C. JURCZAK	
	F. KAJZAR	Président
	F. MICHERON	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Monsieur A. Brun, professeur à l'Institut d'Optique et directeur de la thèse pour m'avoir accueilli au sein du groupe d'Optique Non Linéaire et pour m'avoir confié ces travaux de recherche. J'ai beaucoup apprécié sa patience, son attention et l'aide qu'il m'a apporté dans les moments difficiles.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait les membres du jury en ayant accepté de lire et de juger le mémoire : le professeur J. P. Goure de la Faculté des Sciences et Techniques (LTSI) de Saint-Étienne, Monsieur F. Micheron Directeur Scientifique de Thomson-CSF-Optronique, Monsieur C. Jurczak de la DGA, et je remercie vivement Monsieur F. Kajzar, du LETI du CEA de Saclay pour avoir accepté d'être président du Jury.

Je remercie Monsieur J.-P. Boilot, professeur à L'École Polytechnique et responsable du groupe de Chimie du solide du laboratoire de Physique de la Matière Condensée pour nos nombreuses discussions, son sérieux et sa disponibilité.

Ce travail de thèse n'aurait pu se faire sans les nombreuses compétences de F. Chaput, qui m'a toujours consacré du temps pour répondre à mes questions ou pour satisfaire à mes exigences d'opticien : " Il me faudrait un xérogel d'épaisseur 500 µm dopé avec une porphyrine de platine dont la transmission linéaire à 532 nm est égale à 70 %, pour la semaine prochaine évidemment... ".

Je remercie également M. Canva, qui de près ou de loin a suivi le travail de thèse.

Une partie du travail n'aurait pu se faire sans le talent de Monsieur G. Collas, de Monsieur J.-Y. Clotaire de l'atelier du verre de l'Institut d'Optique avec qui j'ai eu plaisir à discuter.

Je tiens à remercier les personnes de Thomson-CSF-Optronique et Thomson-CSF-LCR avec lesquelles nous avons collaboré. Tout particulièrement P. Brochard, V. Grolier-Mazza, P. Robin, V. Dentan, P. Feneyrou, P. Lebarny, F. Soyer.

Je remercie Madame M. Blanchard du Laboratoire de Chimie de L'École Normale Supérieure avec qui nous avons également collaboré.

Je remercie chaleureusement Marc Brunel pour m'avoir encadré pendant les premiers mois de la thèse. J'ai beaucoup apprécié ses nombreux conseils, sa disponibilité et ses qualités de pédagogue.

Je remercie Sylvain Barbay avec qui j'ai partagé de bons moments, aussi bien à l'Institut d'Optique qu'à Vizzavona...

Les amateurs de musique électronique diront que BPM signifie Beat Per Minute, mais ici dans le contexte de la thèse, il s'agirait plutôt de Beam Propagation Method. Je remercie Alexandre Bresson pour avoir fait avancer à grand pas les simulations. Son extraordinaire implication et sa gentillesse ont été bénéfiques pour le travail de thèse.

Le passage de la BPM 1 dimension à 2 dimensions a été franchi avec l'aide précieuse d'Antoine Courjaud. J'ai eu un réel plaisir à discuter de nos observations expérimentales et

à comprendre les phénomènes physiques. Je le remercie également pour ses nombreuses interventions et sa forte participation.

La vie menée au laboratoire fut très agréable et le travail s'est effectué dans de très bonnes conditions. L'ambiance fut surtout chaleureuse grâce aux compétences et aux qualités humaines des différentes personnes qui m'ont entourées. Je remercie Gisèle Roger pour s'être impliqué dans les nombreuses expériences effectuées avec le laser picoseconde. Je la remercie pour sa patience, son sérieux et la précision avec laquelle elle a su monter, démonter, modifier et optimiser les multiples bancs de caractérisation. Les très grandes compétences de Patrick Georges associées à une profonde sympathie m'ont apporté beaucoup de joie.

Je tiens à remercier " le gros bat " Christian Malouin pour nos multiples discussions. Je le remercie également pour avoir été présent et pour m'avoir soutenu dans les moments difficiles. Je remercie vivement Vénéranda Garces Chavez pour son dynamisme, sa gentillesse et l'aide qu'elle m'a apporté (cf la folle nuit du 8 au 9 mars). Claude Doulé a répondu présent dans les moments critiques et je le remercie pour sa spontanéité et son ouverture d'esprit. Un grand merci à Nelly Bonavent pour sa gentillesse et pour ne pas avoir craqué pendant l'écriture du mémoire. Merci aussi à tous les membres du groupe, permanents ou doctorants qui m'ont accompagné pendant ces travaux : T. Lépine, M. Faloss, B. Darracq, G. Tessier, S. Victori et al...

Enfin je remercie mes parents pour leur soutient et l'affection qu'ils m'ont donné tout au long de mes études.

À mes parents,

À Sabine,...

ABSTRACT

The thesis concerns the study of some nonlinear optical properties exhibited by new organic molecules trapped in xerogels and polymers solid matrices. This work is aimed to protect detectors like eyes or CCD captors against laser threat. These materials behave like passive optical limiters : the transmitted radiance decreases as an intense laser pulse interacts with the material.

The trapped molecules in solid matrices are supposed to remain active during several months or years. We have showed that whatever the solid or liquid medium, the performances of protection are comparable. Among the numerous nonlinear mechanisms, we have studied the reverse saturable absorption (RSA) with derivated phtalocyanines and porphyrins chromophores, the nonlinear refraction (NLR) and the two photon absorption (TPA). The various experiments with pulsed lasers of nanosecond, picosecond and sub-picosecond duration were used to estimate the contribution of the different mechanisms occuring instantaneously : we showed using Z-scan experiments that solid doped with RSA chromophores could also exhibit NLR. Quadripolar organic molecules exhibiting TPA are found to have large absorption cross section of excited states, like RSA. We finally studied induced scattering in a refraction index matched inhomogeneous medium composed of one porous xerogel and a mixture of nonlinear solvants. To analyse and fit most of experimental results, we developped numerical simulations based on Beam Propagation Method.

One isolated mechanism is not always sufficient to achieve an ideal protection. A solution is the combination of several mechanisms in order to increase the efficiency of the optical limiting system and to get a large spectral bandwidth protection.

Table des Matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I - CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES MATÉRIAUX XÉROGELS 11

I.1.Élaboration des matériaux: la synthèse sol-gel 13

I.1.A. La synthèse sol-gel 13
I.1.A.1. Réaction d'hydrolyse 15
I.1.A.2. Réaction de condensation 15
I.1.A.3. Agrégation et gélification 16
I.1.B. Séchage 16
I.1.C. Caractérisation par RMN ^{29}Si des sols utilisés pour la dispersion de molécules organiques présentant la propriété d'absorbant saturable inverse (précurseur MTEOS) 17
I.1.D. Le dopage organique 18

I.2. Étude des propriétés mécaniques des matrices xérogels 20

I.2.A. Dureté de la matrice xérogel 20
I.2.B. Résistance à l'agression chimique 21
I.2.C. Polissage de xérogels de faible épaisseur 21
I.2.D. La qualité optique des échantillons 23
I.2.E. Étude de la tenue au flux 25
I.2.E.1. Xérogel non dopé poli 25
I.2.E.2. Xérogel dopé poli 29
I.2.E.2.a. Expérience de tenue au flux avec un spot de diamètre 84 µm 29
I.2.E.2.b. Expérience de tenue au flux avec un spot de diamètre 13,5 µm 30
I.2.E.2.c. Expérience de tenue au flux avec un banc orienté système ouvert à F/5 31
I.2.E.3. Conclusion 32

I.3. Expériences de vieillissement accéléré des matrices xérogels dopées et non dopées 33

I.3.A. Expériences de photodégradation aux rayonnements ultraviolets (UV) 33
I.3.B. Expérience de thermodégradation avec une matrice dopée 34

I.4. Détermination de la vitesse de propagation d'une onde acoustique dans une matrice xérogel et mesure du coefficient de diffusion thermique 35

I.4.A. Présentation du banc expérimental 37
I.4.B. Courbe d'étalonnage 38
I.4.C. Résultats expérimentaux 40
I.4.C.1. Mesure de la vitesse de propagation acoustique dans un xérogel dopé 40
I.4.C.2. Mesure du temps de diffusion thermique 42

I.5. Conclusion 44

CHAPITRE II - PRÉSENTATION DES BANCS DE CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTAUX 45

II.1. Caractéristiques des sources laser impulsionnelles 47

II.1.A. Caractérisation de la source laser impulsionnelle picoseconde 47
II.1.B. Caractérisation de la source laser impulsionnelle nanoseconde 49

II.2. Montages appliqués aux expériences de limitation optique 50

II.2.A. Caractérisation du système ouvert à F/5 51
II.2.A.1. Étude du banc en régime impulsionnel picoseconde 51
II.2.A.2. Étude du banc en régime impulsionnel nanoseconde 52
II.2.B. Caractérisation du système ouvert à F/34 53
II.2.B.1. Caractéristiques du montage en régime picoseconde 53
II.2.B.2. Caractéristiques du montage en régime nanoseconde 55

II.3. Montages expérimentaux appliqués aux expériences de pompe-sonde et de Z-scan 55

II.3.A. L'autocorrélateur 55
II.3.B. Pompe-sonde à deux faisceaux 56
II.3.C. Banc expérimental de Z-scan 57

II.4. Caractéristiques de la source accordable à 620 nm en régime nanoseconde 58

II.5. Résumé des caractéristiques des bancs expérimentaux 59

II.6. Conclusion sur les bancs expérimentaux 61

CHAPITRE III - L'ABSORPTION SATURABLE INVERSE 63

III.1. Principe du mécanisme d'absorption saturable inverse 65

III.2. Présentation des schémas d'énergie 67

III.2.A. Simplification du système 68
III.2.B. Système à trois niveaux d'énergie 69
III.2.B.1. Régimes femtoseconde et picoseconde 69
III.2.B.2. Régime nanoseconde 69

III.3. Famille des phtalocyanines 70

III.3.A. Expérience préliminaire: influence de la distribution spatiale d'énergie sur les performances de limitation d'un échantillon ASI 72
III.3.B. Les phtalocyanines de silicium et d'étain et la naphtalocyanine d'étain 74
III.3.B.1. Synthèse des molécules 74
III.3.B.2. Piégeage dans une matrice polymère 75
III.3.B.3. Piégeage dans une matrice xérogel 76
III.3.B.4. Étude préliminaire : recherche de la molécule la plus performante 77
III.3.B.5. Influence de la concentration 80
III.3.B.6. Influence de la matrice hôte sur les performances en limitation 81
III.3.B.7. Influence de la durée de l'impulsion lumineuse d'excitation 83
III.3.B.7.a. Phtalocyanine d'étain (SnPc) 84
III.3.B.7.b. Naphtalocyanine d'étain (SnPc) 85
III.3.B.8. Influence de la géométrie du faisceau incident sur le comportement non linéaire en limitation optique 87
III.3.C. Conclusion sur les phtalocyanines 89

III.4. Famille des porphyrines 89

III.4.A. Étude de nouvelles molécules à base de porphyrines en solution 90
III.4.A.1. La tetraphenyltetrabenzoporphyrine de palladium (Pd-TPTBP) 90
III.4.A.2. La tetraphenyltetrabenzoporphyrine de platine (Pt-TPTBP) 92
III.4.A.3. Le palladium meso tetraphenyl 2,3 TNP (Pd-TPTNP) 94
III.4.A.4. L'octabromotetraphenylporphyrine de zinc (Zn-OBTPP) 96
III.4.B. Étude de xérogels dopés avec des porphyrines 98
III.4.B.1. La tetraphenyltetrabenzoporphyrine de palladium (Pd-TPTBP) 98
III.4.B.2. L'octabromotetraphenylporphyrine de zinc (Zn-OBTPP) 99
III.4.C. Conclusion sur les nouvelles molécules à base de porphyrine 101

III.5. Conclusion sur les absorbants saturables inverses 101

CHAPITRE IV - LES MÉCANISMES DE LA RÉFRACTION NON LINÉAIRE 103

IV.1. Introduction 105

IV.2. Les mécanismes de la réfraction d'indice non linéaire 107

IV.2.A. Les effets instantanés 108
IV.2.B. Les effets cumulatifs. 111
IV.2.B.1. Les effets thermiques 111
IV.2.B.2. Les effets moléculaires 117

IV.3. Mise en évidence expérimentale des effets de réfraction non linéaire 119

IV.3.A. La méthode expérimentale du Z-scan 120
IV.3.B. Étude des mécanismes de réfraction instantanés 122
IV.3.C. Étude des mécanismes de réfraction non linéaire d'origine thermique 125

IV.3.C.1. Z-scan en régime picoseconde 125
IV.3.C.2. Z-scan en régime nanoseconde 126
IV.3.C.3. Courbes de limitation obtenues avec des xérogels dopés et des solutions dopées avec de la nigrosine 131
IV.3.D. Mécanismes de réfraction non linéaire dans les xérogels dopés avec des molécules présentant de l'absorption saturable inverse 135
IV.3.D.1. Mécanisme de réfraction non linéaire en régime picoseconde 135
IV.3.D.2. Mécanisme de réfraction non linéaire en régime nanoseconde 138
IV.3.D.3. Conclusion sur les expériences de Z-scan effectuées avec les matrices solides dopées avec un colorant ASI 142

IV.4. Conclusion 143

CHAPITRE V - ABSORPTION À DEUX PHOTONS 145

V.1. Introduction 147

V.2. Rappels sur l'absorption à deux photons (ADP) 147

V.3. Étude expérimentale 150

V.3.A. Présentation des molécules 151
V.3.A.1. Étude expérimentale de la XXS 153
V.3.A.2. Étude expérimentale de la XXM 154
V.3.A.3. Étude expérimentale de la XXL 156

V.4. Conclusion 159

CHAPITRE VI - SIMULATION. 161

VI.1. Introduction 163

VI.2. Principe de la BPM 163

VI.3. Présentation générale de la simulation 169

VI.3.A. Calcul de la propagation dans le milieu non linéaire 170
VI.3.B. Problèmes liés au découpage transverse Δx 171
VI.3.C. Calcul de la propagation dans l'espace libre 174

VI.4 Descriptifs des modèles physiques utilisés pour la simulation 175

VI.4.A. Équation du champ électrique 175
VI.4.B. Présentation du modèle énergétique. 176

VI.4.C. Définition de l'absorption totale 177
VI.4.D. Définition de la réfraction non linéaire 178

VI.5. Présentation des paramètres intervenant dans la simulation 178

VI.5.A. Influence des paramètres liés à la résolution des calculs sur les courbes de limitation. Application au cas d'un échantillon possédant par exemple les propriétés non linéaires d'un absorbant saturable inverse 180
VI.5.A.1. Influence du nombre de tranches temporelles Nt 180
VI.5.A.2. Influence du nombre de tranches longitudinales Nz 181
VI.5.A.3. Influence du nombre de tranches transverses Nx 182
VI.5.B. Présentation des paramètres « système » 183
VI.5.C. Présentation des paramètres « matériau » 185
VI.5.C.1. Définition et mesures des coefficients non ajustables 185
VI.5.C.2. Évaluation des coefficients ajustables 187
VI.5.D. Tests préliminaires de simulation de courbes de limitation 188
VI.5.D.1. Influence du paramètre σ_{12} en régime picoseconde 188
VI.5.D.2. Influence du paramètre τ_{ST} en régime nanoseconde 189
VI.5.D.3. Influence du jeu de paramètre ($R_{triplet}$, τ_{ST}) en régime nanoseconde 189
VI.5.D.4. Influence du jeu de paramètre (R, $R_{triplet}$, τ_{ST}) en régime nanoseconde 190
VI.5.D.5. Influence de l'épaisseur d'un matériau ASI dans un système ouvert à F/34 191
VI.5.D.6. Influence de l'épaisseur d'un matériau ASI dans un système ouvert à F/5 192
VI.5.D.7. Influence de la concentration d'un matériau ASI dans un système ouvert à F/5 193
VI.5.D.8. Influence du jeu de paramètres (σ_{01}, N) 196
VI.5.E. Tests préliminaires de simulation de courbes de Z-scan 197
VI.5.E.1. Influence de la section efficace de réfraction non linéaire σ_n sur les courbes de Z-scan 197
VI.5.E.2. Influence de la focalisation sur les courbes de Z-scan 200
VI.5.D.3. Influence de l'énergie incidente sur les courbes de Z-scan 201
VI.5.D.4. Influence du diamètre de l'iris sur les courbes de Z-scan 202

VI.6. Étude du mécanisme ASI. Application aux courbes de limitation avec un xérogel dopé avec une phtalocyanine d'étain (SnPc). 203

VI.6.A. Courbes de limitation dans le système ouvert à F/5 204
VI.6.B. Courbes de limitation dans le système ouvert à F/34 205

VI.7. Étude des mécanismes de réfraction non linéaire. Application aux courbes de Z-scan 208

VI.7.A. Étude des effets de réfraction non linéaires d'origine thermique 208
VI.7.B. Étude des effets de réfraction non linéaire d'origine électronique. Application au cas du disulfure de carbone 210
VI.7.C. Étude des effets de réfraction non linéaire d'origine moléculaire. Application au cas d'un xérogel dopé avec une phtalocyanine d'étain (ASI) 211

VI.8. Étude du mécanisme de l'absorption à deux photons appliqué à la molécule XXL 214

VI.9. Conclusion 219

CHAPITRE VII - ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DIFFUSION INDUITE DANS UN MILIEU INHOMOGÈNE 221

VII.1. Introduction 223

VII.1.A. Principe de la diffusion par les particules de noir de carbone 223
VII.1.B. Principe de la diffusion dans les milieux inhomogènes 224

VII.2. Étude de l'accord d'indice des milieux inhomogènes 224

VII.2.A. Matrice xérogel poreuse 225
VII.2.B. Étude des milieux inhomogènes 226
VII.2.B.1. Étude du couple de solvants : toluène-cyclohexane 228
VII.2.B.1.a. Mesure des indices de réfraction au goniomètre 229
VII.2.B.1.b. Recherche de l'accord d'indice du milieu inhomogène à 532 nm 232
VII.2.B.2. Étude du milieu inhomogène composé du mélange de disulfure de carbone-acétone et de la matrice xérogel 233
VII.2.B.2.a. Recherche de l'accord d'indice 233
VII.2.B.2.b. Influence de la température sur l'accord d'indice à 532 nm 233
VII.2.C. Conclusion sur les mesures d'accord d'indice 235

VII.3. Caractérisation sous flux laser du milieu inhomogène disulfure de carbone-acétone-matrice 235

VII.3.A. Dispositif expérimental 235
VII.3.B. Étude en régime nanoseconde 235
VII.3.B.1. Résultats de limitation optique 235
VII.3.B.2. Expériences de pompe-sonde 237
VII.3.B.2.a. Étude du mélange de solvants (disulfure de carbone, acétone), seul 237
VII.3.B.2.b. Étude du milieu inhomogène (matrice-disulfure de carbone-acétone) 239
VII.3.C. Étude en régime picoseconde 240
VII.3.C.1. Résultats de limitation optique 240
VII.3.C.2. Conclusion 241
VII.3.D. Comparaison picoseconde-nanoseconde 242

VII.4. Conclusion 243

CONCLUSION 245

ANNEXE RNL 251

BIBLIOGRAPHIE 257

Introduction Générale

L'expression " limitation optique " fait son apparition au début des années 1980 suite au développement des nouvelles technologies permettant le contrôle de l'énergie lumineuse. Ce besoin de contrôler la lumière trouve un grand nombre d'applications dans le domaine des communications optiques. Les premiers matériaux étudiés possédant la propriété de commutateur optique sont les milieux semi-conducteurs, car leurs domaines de transparence spectrale sont compatibles avec les longueurs d'onde infrarouge utilisées dans les communications par fibre optique.

La lumière laser, de longueur d'onde visible ou infrarouge, représente un danger pour l'œil. À 532 nm, en régime nanoseconde, il suffit qu'une impulsion d'énergie 0,5 μJ entre dans la pupille pour endommager de manière irréversible la rétine [Les lasers au laboratoire]. Les seuils de dommage de capteurs CCD visibles (semi-conducteur Si), de détecteurs infrarouges (semi-conducteur Ge, ZnS) sont de l'ordre de 1 J/cm^2. Ces seuils sont très facilement atteints avec un laser en raison de sa très forte luminance.

La diversité des sources laser actuellement disponibles permet de couvrir tout le spectre visible et infrarouge. Les nouvelles techniques de pompage par diode améliorent les rendements permettant ainsi d'atteindre des énergies lumineuses très intenses.

Tous les détecteurs photoniques (l'œil y compris) sont par définition très sensibles au rayonnement lumineux. Ils sont par conséquent vulnérables à une trop forte exposition au rayonnement. L'excès d'énergie peut se traduire par un effet d'éblouissement ou de saturation suivant que le détecteur est un œil ou un capteur, et dans les cas extrêmes par un dommage irréversible.

La perte partielle ou totale de la vue s'accompagne d'un intense choc émotionnel. Chez un individu, 80 % des informations qu'il recueille sont transmis de manière visuelle. Etre spontanément privé de cette faculté naturelle représente un traumatisme.

Les concepteurs ou utilisateurs de sources laser de classe supérieure à 2 doivent se protéger contre le rayonnement avec des lunettes colorées qui agissent par absorption. La longueur d'onde menaçante est ainsi absorbée. Le principal inconvénient de ce type de filtre est la perte d'information qu'il engendre à la longueur d'onde de la protection. Par extension, les utilisateurs qui manipulent des lasers émettant dans le visible à plusieurs longueurs d'onde (obtenus avec la technique des OPO), sont tenus de se protéger sur une large bande spectrale et doivent donc utiliser des lunettes opaques. L'usage d'un tel procédé n'est bien sûr pas du tout pratique, mais c'est tout de même le plus efficace pour la protection.

Mis à part dans les laboratoires de recherche (*et dans les boites de nuit*), la probabilité qu'a un individu d'être ébloui par un faisceau laser reste encore très faible. En effet, la propagation de faisceaux menaçants en espace libre est encore peu courante. Les dispositifs de télémétrie laser utilisés dans le civil émettent généralement dans la fenêtre de sécurité oculaire (à 1,5 μm). Parmi les personnes les plus exposées, on peut citer le personnel naviguant dans les forces aéroportées. Dans

les applications militaires, les lasers sont essentiellement utilisés pour la désignation d'objectif, pour la contre-mesure ou pour la détection optronique. Je ne développerai pas davantage ces applications, mais volontairement ou non, la lumière laser peut aussi être utilisée comme une arme. La protection passive est alors recommandée dans le cadre de ces applications. En l'absence de lumière laser, le système limiteur utilisé doit posséder une bonne transmission optique, et doit devenir absorbant, réfléchissant ou diffusant en présence de lumière laser.

Ces dispositifs passifs sont en général des matériaux ou des systèmes photoactivés qui possèdent des propriétés optiques non linéaires. Certaines de ces propriétés sont abordées dans le mémoire. Nous rappelons brièvement les principaux mécanismes utilisés pour la limitation optique.

Parmi les mécanismes d'absorption non linéaire, nous pouvons citer l'absorption saturable inverse (ASI) et l'absorption à deux photons (ADP).

Des mécanismes liées à la réfraction non linéaire peuvent également être utilisés pour modifier la répartition spatiale du faisceau laser. Ces variations d'indice peuvent être d'origine instantanées (effet Kerr), thermiques, liées aux distributions de population moléculaire. Ils peuvent apparaître dans n'importe quel type de milieu : solvants, molécules organiques, semi-conducteurs, cristaux, milieux photoréfractifs et milieux à cristaux liquides.

Des mécanismes liés à la diffusion non linéaire sont également exploités dans les particules de noir de carbone en suspension, et/ou dans les milieux inhomogènes.

Les matériaux destructibles ou « fusibles optiques » (sacrificial materials) possèdent un seuil de dommage très faible. Il peut s'agir d'un miroir fragile qui réfléchit l'information lumineuse sur un détecteur. Une fois détruit, son utilisation n'est plus réversible.

Un mécanisme différent des précédents concerne les matériaux à changement de phase. Il s'agit par exemple du dioxyde de vanadium dont la maille cristalline se déforme à la température de 68°C, ce qui entraîne un changement des indices réel et imaginaire (n,k). Le matériau passe d'un état semi-conducteur (transparent dans l'infrarouge) à un état métallique (absorbant et réfléchissant).

Dans le cadre de ce mémoire, tous les matériaux limiteurs ont été caractérisés dans des systèmes optiques (figure 1) possédant un plan focal intermédiaire (PFI), le détecteur à protéger contre le laser étant situé dans le plan conjugué du PFI : le plan focal détecteur (PFD). La raison d'un tel dispositif est très simple à comprendre : la lumière laser incidente sur le système se focalise dans le plan focal intermédiaire, position où la densité d'énergie (exprimée en Joule par centimètre carré : J/cm^2) ou l'éclairement (watt par centimètre carré : W/cm^2) est maximale. C'est précisément dans cette position que le matériau limiteur doit être placé pour bénéficier le plus tôt possible des forts éclairements. Nous comprenons bien que le seuil d'activation (c'est à dire le moment où la non-linéarité est atteinte) est moins bon si l'échantillon s'écarte du foyer. Le seuil d'activation fait

partie des critères essentiels permettant d'évaluer les performances du matériau limiteur. Il doit être le plus faible possible. La mise en cascade de plusieurs échantillons afin d'accroître l'efficacité de la limitation, et d'autoprotéger les éléments optiques [Miles 1984] n'a pas été envisagée. Dans le mémoire, nous prenons comme définition du seuil d'activation la densité d'énergie pour laquelle la transmission du matériau est égale à 70 % de celle de la transmission linéaire. Une fois ce seuil dépassé, le matériau doit posséder une forte dynamique de limitation que l'on exprime par la densité optique induite *DO* (expression (1)) où T est la transmission mesurée, et T_{lin} est la transmission linéaire :

$$DO = -log(\frac{T}{T_{lin}}). \quad (1)$$

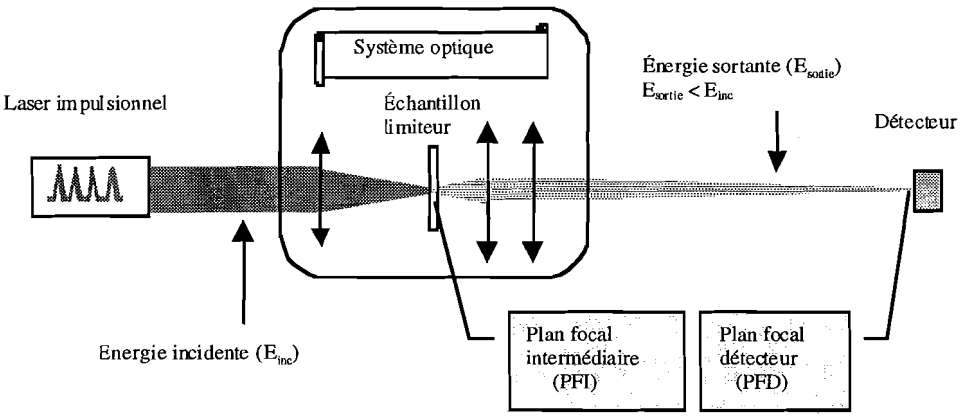


Figure 1 : Système optique muni d'un matériau limiteur.

Au début de ce travail de recherche, nous avons éprouvé de la difficulté à évaluer les performances de nos échantillons limiteurs par rapport à des résultats publiés dans la littérature. Et ceci, pour de nombreuses raisons que nous allons développer. Tout d'abord, les conditions expérimentales dans lesquelles les mesures ont été effectuées ne sont jamais décrites complètement. Il manque toujours un paramètre essentiel : le rayon du faisceau, l'épaisseur de l'échantillon limiteur, la concentration, etc.... Ceci empêche le lecteur de reproduire la même expérience dans les mêmes conditions. Nous verrons dans le mémoire que les paramètres expérimentaux ont une importance capitale dans l'interprétation des performances de limitation optique. De plus, la représentation des résultats de limitation optique peut induire des erreurs d'interprétation. Nous verrons (chapitre III) que des résultats provenant d'une même expérience et tracés sur des graphiques différents peuvent aboutir à des conclusions hâtives contradictoires.

Dans le mémoire, nous avons utilisé deux représentations que l'on retrouve régulièrement dans les articles de la bibliographie. Suivant la configuration du système expérimental, il est nécessaire dans certains cas d'utiliser les deux représentations plutôt que l'une des deux. La première exprime l'énergie de sortie du matériau limiteur en fonction de l'énergie incidente sur le limiteur (figure 2). L'énergie incidente s'étend du régime linéaire au régime non linéaire sur plusieurs décades. Le choix d'une échelle logarithmique est par conséquent mieux adapté. Sur la figure 2, on visualise plusieurs domaines de fonctionnement. Au-delà du seuil d'activation, l'énergie sortante n'est plus proportionnelle à l'énergie incidente, c'est le début de la limitation optique. Il apparaît parfois une saturation liée à un dépeuplement des niveaux d'énergie moléculaires (chapitre III). Le matériau limiteur possède lui-même un seuil de dommage (le matériau solide est déformé ou fracturé). Une fois dépassé ce seuil, l'énergie transmise est généralement diffractée par cette déformation. La limitation optique est alors renforcée.

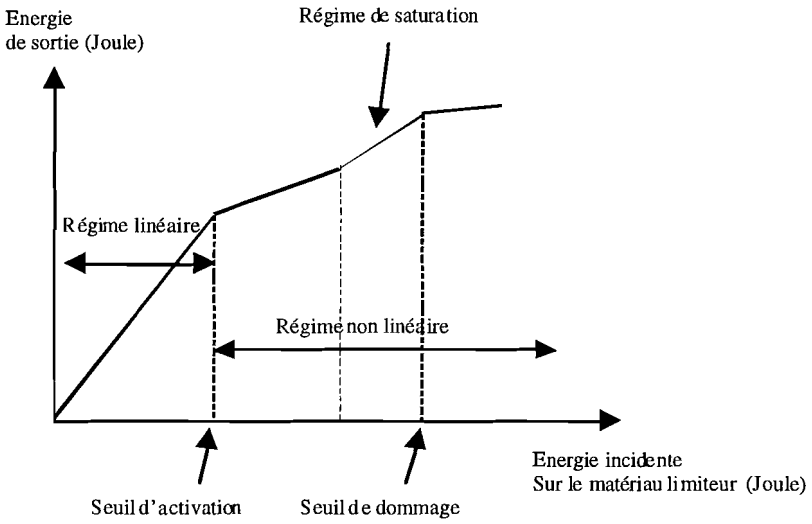


Figure 2 : Représentation en échelle logarithmique de l'énergie sortante du système optique en fonction de l'énergie incidente.

Une autre façon de visualiser un effet de limitation est la représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie (ou fluence) sur le matériau limiteur (figure 3). Lorsque la densité optique induite est élevée, il est préférable d'exprimer la transmission en échelle logarithmique. Aussi, cette représentation met en évidence l'existence des effets de saturation (s'ils existent). La transmission est parfois normalisée par rapport à la transmission linéaire. La densité d'énergie est généralement toujours représentée en échelle logarithmique.

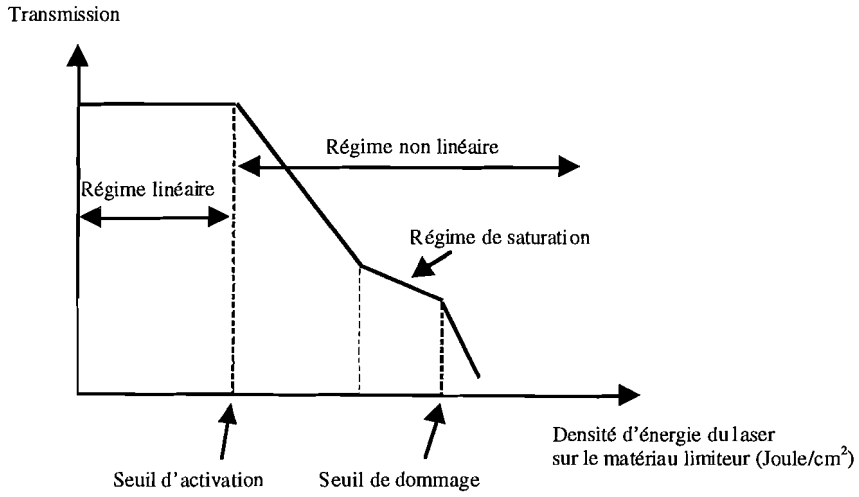


Figure 3 : Représentation de la transmission du matériau limiteur en fonction de la fluence.

La densité d'énergie ou l'énergie incidente est la grandeur physique que nous employons dans le mémoire pour décrire la plupart des mécanismes. La détérioration d'un matériau peut être la conséquence d'un excès d'énergie déposé au même endroit. Cet excès d'énergie apparaît lorsque la chaleur induite par l'absorption du milieu n'a pas le **temps** de se dissiper. Aussi, la représentation des courbes de limitation en fonction de l'éclairement I est intéressante pour déterminer l'origine physique d'un mécanisme et pour savoir s'il dépend de la fluence ou de l'éclairement (absorption à deux photons : chapitre V). La durée d'impulsion est un paramètre très important qu'il ne faut pas négliger pour l'interprétation des résultats. En effet, pour une densité d'énergie de 1 J/cm^2, une impulsion de durée 1 picoseconde possède un éclairement mille fois plus élevé qu'une impulsion de durée 1 nanoseconde. Les processus moléculaires mis en jeu ne sont alors pas du tout les mêmes.

Nous voulons introduire ici un autre critère qui est aussi important pour qualifier un matériau limiteur. Il s'agit de la transmission photopique (expression (2)) :

$$Tphotopique = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} T_r(\lambda) V_r(\lambda) d\lambda}{\int_{-\infty}^{+\infty} V_r(\lambda) d\lambda}, \qquad (2)$$

avec $T_r(\lambda)$ la transmission du matériau limiteur et $V_r(\lambda)$ la transmission de l'œil.

La transmission photopique est la convolution du spectre de transmission linéaire du limiteur avec le spectre de sensibilité de l'œil humain (figure 4). Dans la pratique, les molécules

dopantes encagées dans les matériaux limiteurs présentent des bandes d'absorption dans le visible et il est difficile d'atteindre cette valeur idéale. Afin de ne pas trop dégrader le confort visuel, la transmission photopique doit être supérieure à 40 %.

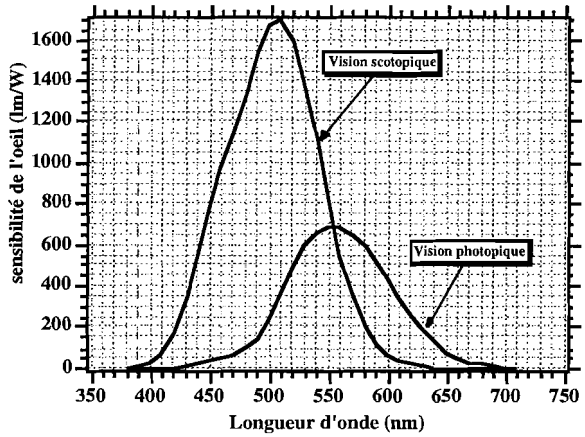


Figure 4 : Sensibilité spectrale absolue de l'œil humain aux lumières monochromatiques, en vision de jour (photopique) et vision de nuit (scotopique), exprimée en lumen par Watt.

Pour comparer les performances de deux matériaux limiteurs, ceux-ci doivent posséder des caractéristiques semblables (même transmission linéaire ou photopique et même épaisseur) et doivent obligatoirement être testés dans le même banc expérimental dans les mêmes conditions.

Si l'un des paramètres suivant n'est pas décrit, il faut alors avoir l'esprit critique et se méfier de l'interprétation des résultats : le rayon du spot de focalisation laser, la longueur d'onde, la durée d'impulsion, l'épaisseur de l'échantillon, la transmission linéaire ou photopique de l'échantillon.

Le principal but de mon travail a été d'étudier les différents mécanismes non linéaires contribuant à la fonction de limitation optique dans des matériaux solides dopés. L'originalité de ces travaux réside dans la spécificité du matériau solide (la matrice xérogel) et dans la synthèse des molécules organiques. Largement étudiée dans la thèse de M. Brunel [Brunel 1996], l'absorption saturable inverse (ASI) est l'un des mécanismes de référence pour la limitation optique et fait aussi l'objet de nos investigations. L'incorporation de molécules présentant de l'ASI [Bentivegna 1993] dans les xérogels donne des résultats forts intéressants et les performances sont dans certains cas meilleures qu'en solution.

La manipulation de matériaux solides plutôt que liquides est séduisante par son côté pragmatique et son faible coût. Aussi, nous exposons les avantages et inconvénients de l'utilisation des matrices xérogels par rapport à d'autres matrices solides et liquides dans le chapitre I.

Ce chapitre I est orienté « matériau ». Nous y décrivons la synthèse sol-gel permettant l'obtention de matériaux xérogels. Puis nous caractérisons quelques propriétés physiques des échantillons xérogels (non dopés et dopés avec des molécules organiques).

Nous résumons dans le chapitre II, les principaux bancs expérimentaux que nous avons utilisés pour tester les performances de limitation optique de nos matériaux solides.

Le chapitre III est entièrement consacré à l'étude de l'absorption saturable inverse avec de nouvelles molécules encagées dans des matrices solides (xérogel et polymère).

Le chapitre IV décrit plusieurs expériences de Z-scan dans lesquelles nous mettons en évidence des effets de réfraction non linéaire dans les matrices xérogels.

Parmi les mécanismes d'absorption non linéaire, nous avons également étudié l'absorption à deux photons en solution avec des nouvelles molécules organiques. Cette étude fait l'objet du chapitre V.

Afin de mieux comprendre les processus d'absorption et de réfraction non linéaire se produisant dans les matrices dopées, nous avons développé un modèle qui est traité dans le chapitre VI.

Pour finir, nous présentons dans le chapitre VII des expériences de limitation obtenues dans un milieu inhomogène à désadaptation d'indice.

Les matériaux xérogels dopés et non dopés ont tous été synthétisés au laboratoire PMC de l'École Polytechnique par F. Chaput sous la direction de J.P. Boilot. Les molécules à base de porphyrine sont fournies par A. Vinogradov de l'Université de Pennsylvanie (Philadelphie) et modifiées par F. Chaput.

Les polymères dopés et non dopés ont été fabriqués au laboratoire de Chimie de Thomson-CSF-LCR par F. Soyer sous la direction de P. Robin. Les molécules à base de phtalocyanines sont synthétisées par l'équipe de P. Lebarny.

Les molécules quadripolaires présentant de l'absorption à deux photons ont été synthétisées par M. Blanchard du laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure. Une partie des travaux présents dans le mémoire a été financée par la DGA.

Chapitre I
Caractéristiques physiques des matériaux xérogels

Ce chapitre se compose de quatre parties. La première partie décrit le processus sol-gel permettant la fabrication de verres de silice amorphe à basse température. La deuxième et troisième partie traitent de quelques propriétés physiques et photo-physiques des matrices xérogels. En complément des mesures effectuées sur des matrices xérogels, synthétisées à PMC (X), nous présentons des résultats obtenus avec des matrices polymères synthétisées à Thomson-CSF-LCR. La quatrième partie décrit une expérience de pompe-sonde à deux faisceaux permettant la mesure de la vitesse de propagation acoustique dans une matrice xérogel.

I.1. Élaboration des matériaux : la synthèse sol-gel.

I.1.A. La synthèse sol-gel

Le procédé sol-gel fut découvert en 1845 par Ebelmen [Ebelmen 1845]. Bien que les premières synthèses de gels de silice furent élaborées par Pott [Pott 1746] en 1746, un grand nombre d'applications récentes dans le domaine de l'optique (capteurs, lasers, lasers à fibres, mémoires optiques, optique non linéaire, limitation optique...) [Canva 1994, Bentivegna 1994, Gvishi 1996, Riehl 1995] tirent profit des atouts de la synthèse sol-gel.

L'obtention traditionnelle de verres inorganiques nécessite d'atteindre les hautes températures de fusion qui sont de l'ordre de 1800°C, ce qui élimine toute possibilité d'insérer une molécule organique puisqu'elle serait irrémédiablement détruite sous l'effet de la température. L'intérêt du procédé sol-gel réside dans l'élaboration du matériau à basse température puisque les phases de condensation du gel et d'évaporation du solvant s'effectuent pour des températures maximales avoisinant 100°C.

Le procédé sol-gel consiste à mélanger un ensemble de précurseurs alkoxyde $M(OR)_n$ en solution aqueuse (où M est un atome souvent métallique, R est un groupement organique alkyl et n est la valence de l'élément considéré). Une réaction chimique de polymérisation inorganique [Brinker 1990] transforme le liquide en un solide. Après séchage, le solide est macroscopiquement homogène, transparent et poreux. Désigné sous le nom de xérogel, il peut être obtenu sous différentes formes (monolithe, film [Brinker 1990; Gvishi 1996]) et utilisé comme matrice pour piéger des molécules introduites dans le liquide initial. C'est en 1985, que Avnir et al. [Avnir 1985] a proposé l'incorporation des molécules organiques actives dans la solution de départ. En effet, le domaine de stabilité des composants organiques est compatible avec la température d'élaboration de la matrice xérogel. Il est par conséquent possible d'encager des molécules organiques dans une matrice hôte inorganique.

Parmi les avantages du procédé sol-gel, on peut citer :

- la grande pureté inhérente à la qualité des produits chimiques utilisés dans le sol,
- la grande homogénéité des matériaux obtenus,
- la possibilité de synthétiser des verres ou des céramiques difficiles à élaborer par d'autres techniques (pour des raisons de faisabilité, de viscosité, de faible réactivité des constituants, d'évaporation...),
- la faible température nécessitée par la réaction de gélification,
- le traitement thermique, nécessitant des températures moyennes bien inférieures à celles utilisées pour la fusion ou le frittage des matériaux équivalents,
- la possibilité d'obtenir des matériaux de même composition chimique mais très différents en densité car plus ou moins poreux, permettant la réalisation de structures hôtes facilement configurables. La figure I.1 donne un résumé des différentes possibilités offertes par le procédé sol-gel.

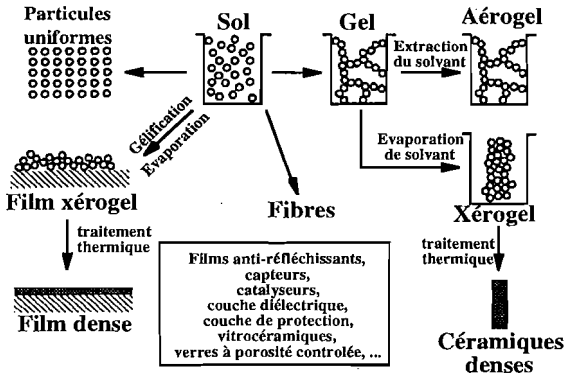


Figure I.1 : Les différentes possibilités offertes par le procédé sol-gel

La polymérisation inorganique permettant la transformation du sol (solution liquide de départ) en gel est décomposée en quatre phases successives [Chaput 1988, Boilot 1996]: hydrolyse, condensation, agrégation et gélification. Chacune de ces phases peut être suivie par des expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN), de diffusion des rayons X et de viscoélasticité [Brinker 1990, Devreux 1993, Malier 1992]. L'étude du précurseur tétraéthoxysilane ($Si(OEt)_4$ ou TEOS) a fourni un modèle de référence pour la polymérisation inorganique. Nos échantillons ont été préparés à partir de précurseurs modifiés du **silicium** du type $R\text{-}Si(OEt)_4$ où R est le groupe $-CH_3$ (matrice MTEOS) ou $-CH{=}CH_2$ (matrice VTEOS). Le caractère hydrophobe du groupe R favorise le séchage et améliore les propriétés mécaniques des matrices.

D'autres précurseurs du type alkoxyde fonctionnalisé de formule F-R'Si(OEt)$_3$, où F est une fonction chimique, par exemple un groupe amine ou isocyanate, et R' un groupe alkyl, ont été utilisés. Ces précurseurs permettent un greffage à la matrice par liaison covalente de molécules organiques M, en permettant de créer des précurseurs du type M-R'-Si(OEt)$_3$. Un des avantages apporté par ce type de greffage est l'augmentation très importante de la concentration en espèces moléculaires M par rapport aux systèmes simplement dissous dans le gel.

Nous décrivons les différentes phases apparaissant dans le procédé sol-gel.

I.1.A.1. Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile. Elle est activée par catalyse acide ou basique et présente une vitesse minimale à pH 7.

Nous représentons sur la figure I.2 la réaction chimique dans le cas d'un alkoxyde de silicium tétrafonctionnel. Cette réaction conduit à la formation de groupes silanols (Si-OH) et au relâchement de molécules d'alcool.

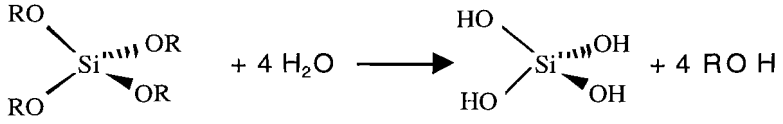


Figure I.2 : Réaction d'hydrolyse sur un alkoxyde de silicium tétrafonctionnel.

I.1.A.2. Réaction de condensation

La phase de condensation (figure I.3) consiste à former de petites unités polyédriques d'une dizaine d'atomes de silicium liés par des ponts siloxanes [≡Si-O-Si≡]. Ces ponts siloxanes constituent l'unité de base du polymère inorganique.

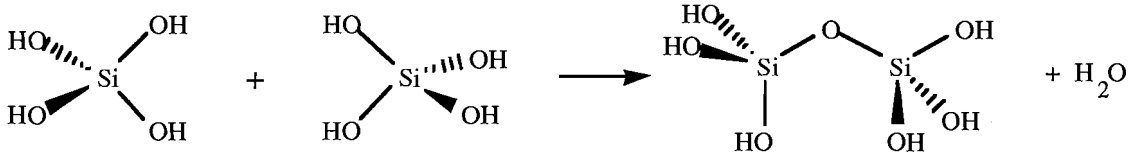


Figure I.3 : Réaction de condensation des groupes silanols.

Les deux réactions d'hydrolyse et de condensation sont simultanées et sont généralement incomplètes. La plupart des précurseurs organo-métalliques et en particulier les alkoxydes de silicium, sont non miscibles avec l'eau, c'est pourquoi la présence d'un solvant commun est

souvent nécessaire. Le choix de ce solvant se porte généralement sur l'alcool produit par la réaction d'hydrolyse.

I.1.A.3. Agrégation et gélification

Après la phase de condensation succède une phase d'agrégation avec croissance d'amas fractals. Des études de diffusion centrale en rayons X et en neutrons sur des particules de silice en formation ont permis de classer les gels parmi les objets fractals.

Les petites particules formées par condensation vont former des amas de faible densité, la viscosité du milieu devient alors importante, le liquide finit par se figer et la gélification se produit par percolation des amas lacunaires lorsque ceux-ci occupent l'ensemble du volume disponible. Un xérogel microporeux est obtenu après séchage du gel à basse température (20-60°C).

I.1.B. Séchage

L'obtention d'un matériau solide sec implique l'évacuation totale du solvant ayant servi à la synthèse en dehors des pores du réseau polymérique. Le plus souvent il s'effectue par évaporation à basse température (< 100°C) et à pression ordinaire.

Le départ du solvant entraîne une diminution du volume du gel en raison des forces capillaires qui sont également à l'origine de contraintes dans le matériau pouvant conduire à sa fragmentation.

Un ralentissement de la vitesse d'évaporation du solvant préserve le gel de la fissuration. Le séchage constitue donc une étape essentielle dans la préparation de matériaux monolithiques par procédé sol-gel. Toutefois, l'utilisation d'additifs chimiques de contrôle du séchage (Drying Control Chemical Additives : DCCA) telle la formamide a permis d'accroître considérablement la vitesse de séchage et de préserver la monolithicité des échantillons.

I.1.C. Caractérisation par RMN ^{29}Si des sols utilisés pour la dispersion de molécules organiques présentant la propriété d'absorbant saturable inverse (précurseur MTEOS).

Cette méthode permet de contrôler la nature des liaisons chimique des atomes de silicium au cours de la synthèse sol-gel et est présentée ici avec l'exemple d'une matrice MTEOS.

La figure I.4 montre le spectre de deux types de sol MTEOS dans leur état d'utilisation (juste avant dopage). La répartition en T^1 (un pont siloxane), T^2 (deux ponts siloxanes) et T^3 (trois ponts siloxanes) donne des taux de condensation (fraction de ponts) de 0,64 pour le sol A et de 0,80 pour le sol B. Le sol A est donc moins condensé et plus polaire (plus de groupes silanols) que le sol B.

Nous voyons aussi que les bandes T^2 et T^3 du sol A présentent des structures "fines" plus marquées que pour le sol B. C'est une conséquence de la petite taille des oligomères dans le sol A. Dans un même massif les pics à déplacement chimique plus élevés (plus à gauche) correspondent à des atomes de silicium plus contraints donc à des espèces plutôt cycliques (dans le cas des T^2) ou plutôt polyédriques (pour les T^3).

Nous pouvons voir finalement que l'hydrolyse n'est pas totale dans le sol A. Les pics T_1^1 et T_1^2 correspondent aux atomes de silicium qui ont formé un ou deux ponts siloxanes et sur lesquels il reste un groupe éthoxy (OEt). En fait 1 Si sur 7 ou 8 possède 1 éthoxy résiduel.

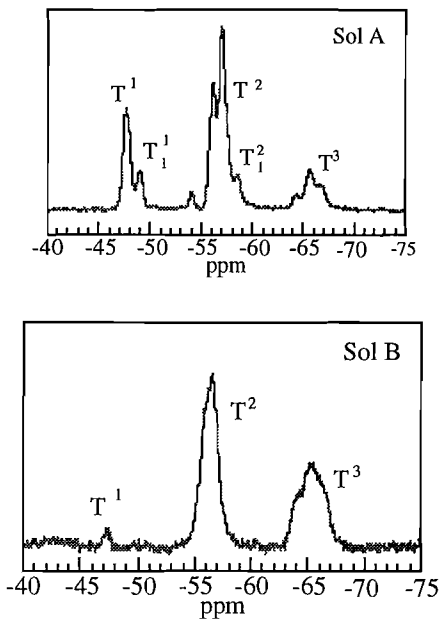


Figure I.4 : Spectres RMN de deux sols MTEOS avant dopage correspondant à des taux de condensation de 0,64 (sol A) et 0,8 (sol B).

I.1.D. Le dopage organique

Les molécules organiques sont alors disposées dans le sol initial et sont présentes durant toute la durée de la synthèse.

Les basses températures de préparation des matériaux par le procédé sol-gel rendent possible l'introduction de n'importe quel type de molécule organique dans le réseau minéral, à partir du moment où les interactions des atomes constituant la molécule avec l'environnement sont faibles. Effectivement, la taille de la molécule ne semble pas être la principale cause d'échec (des fullerènes ont été assimilés avec succès), mais plutôt la nature des atomes présents dans la molécule. L'expérience a montré que la nature des composés présents dans la synthèse sol-gel est à l'origine des modifications. Car, le chromophore, une fois inséré dans la matrice, voit ses propriétés optiques demeurer quasiment invariantes dans le temps. Pendant les différentes étapes de la synthèse, l'acidité du milieu, les effets d'oxydation à l'air, les contraintes dues au rétreint de la matrice peuvent être à l'origine de changements.

En solution, les propriétés photophysiques (spectres, solubilité,...) d'une molécule sont plus ou moins sensibles à la nature du solvant environnant. La nature du solvant (en particulier sa polarité) peut provoquer un déplacement des pics d'absorption de quelques dizaines de nanomètres.

Parfois, la solubilité des molécules peut être diminuée dans le cas de piégeage en matrice sol-gel. La recherche de fortes concentrations en dopant reste alors une limitation dans le cas du piégeage. Mais de façon similaire à ce que l'on observe avec les solvants, la nature du chromophore contribue beaucoup au succès du piégeage. Afin d'augmenter la concentration en dopant, la technique du greffage est mieux adaptée mais elle nécessite une synthèse préliminaire du dopant pour qu'il puisse être accueilli dans la matrice hôte.

La figure I.5 résume le protocole suivi pour la préparation de nos échantillons.

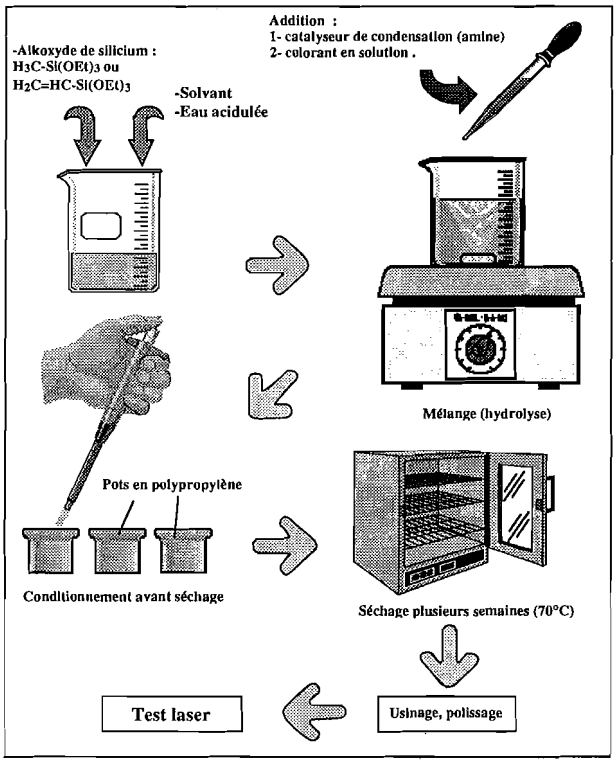


Figure I.5 : Protocole suivi pour la préparation de nos échantillons.

La photographie I.1 illustre la diversité de matériaux xérogels dopés réalisables.

Photographie I.1 : Exemples de matériaux xérogels dopés.
Le diamètre moyen est de l'ordre du centimètre

I.2. Étude des propriétés mécaniques des matrices xérogels.

Cette deuxième partie traite des propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'agression chimique et tenue au flux laser) sur des matrices xérogels (dopées et/ou non dopées).

Par nature, la composition en SiO_2 d'une matrice xérogel lui confère des propriétés optiques proches de celles de verres de silice (excellente transmission dans le spectre visible) et des propriétés mécaniques comparables puisqu'il est possible de les polir.

La première approche de cette étude est de quantifier certaines constantes statiques intrinsèques au matériau xérogel qui interviendront en tant que paramètres dans nos simulations présentées plus loin. Nous recherchons plus précisément les valeurs des constantes thermiques telles que la capacité thermique C_p, la variation d'indice en fonction de la température dn/dT ou bien la densité volumique ρ, ou encore la vitesse de propagation d'une onde acoustique v_s.

Une seconde approche consiste à savoir si le matériau xérogel répond aux critères imposés dans le cadre d'une utilisation concrète en limitation optique. Les critères sont essentiellement basés sur les propriétés mécaniques : par exemple la tenue au flux laser, la dureté, la qualité optique de surface, l'homogénéité en volume. La résistance à l'agression chimique est aussi déterminante pour une utilisation pratique et durable. Les propriétés photophysiques telles que la résistance au rayonnement ultraviolet sont étudiées dans la partie I.3 de ce chapitre.

I.2.A. Dureté de la matrice xérogel

Nous déterminons les propriétés mécaniques d'un échantillon xérogel de faible épaisseur (0,5 mm) à l'aide d'un banc d'indentation. Une matrice polymère a subit le même type d'expérience.

Les essais d'indentation permettent d'accéder aux constantes mécaniques du matériau tels que la dureté et les coefficients d'élasticité. Cette méthode consiste à projeter avec une certaine vitesse une pointe de forme connue sur la surface du matériau. Une mesure de l'empreinte laissée par l'indenteur nous renseigne sur la dureté du matériau. La pointe est constituée d'un diamant de type Bergovich. La dureté plastique mesurée est d'environ 140 MPa pour le xérogel. Par comparaison, une mesure effectuée sur un film polymère donne 85 MPa. Des analyses complémentaires permettent de calculer les modules d'élasticité longitudinale (ou modules

d'Young). La valeur du module d'Young réduit en prenant en compte le coefficient de Poisson (n= 0,35) est 2,23 GPa (1,71 GPa pour le polymère). Par comparaison, le module d'Young du verre BK7 est d'environ 82 GPa et celui du composé verre-céramique zerodur 90 GPa (catalogue Melles Griot). Les matrices xérogels sont moins élastiques et par conséquent moins dures que les verres obtenus par fusion, mais sont plus dures que les matrices polymères.

I.2.B. Résistance à l'agression chimique.

Les matrices xérogels ont été mises en contact avec des solvants organiques tels que l'éthanol, le méthanol et l'acétone. Nous avons déposé une goutte de chacune de ces solutions sur la surface des xérogels. Aucune variation ou modification de l'état de surface n'a été observée à l'oeil après évaporation à l'air libre. L'expérience a également été effectuée sur une matrice dopée. Nous n'observons pas la moindre variation de teinte après évaporation du solvant. **Ces solvants ne diffusent pas dans les pores.** Ces polymères sont, quant à eux, par nature sensibles à l'agression chimique. L'acétone dissout, par exemple les chaînes polymères.

I.2.C. Polissage de xérogels de faible épaisseur

Nous avons testé nos échantillons dans un banc expérimental orienté système (ouverture F/5). Il a été nécessaire d'adapter l'épaisseur de nos échantillons à un cahier des charges précis. Nous avons donc travaillé avec des échantillons de faibles épaisseurs (0,5 ou 1 mm). Bien que la synthèse sol-gel permet d'obtenir des matériaux bruts massifs (de quelques centaines de micromètres à quelques centimètres), ceux-çi doivent également posséder une qualité optique satisfaisante. Pendant la phase de séchage, les contraintes mécaniques dues aux effets de bord ont tendance à cintrer le matériau xérogel. Ce phénomène physique ne nous permet pas d'obtenir immédiatement un matériau d'épaisseur 0,5 mm possédant la qualité optique imposée par le cahier des charges. C'est pourquoi, nous avons élaboré des matériaux massifs que nous avons ensuite réduit à la bonne épaisseur par la technique du polissage.

L'étape du polissage des échantillons de xérogel a été rendue délicate par la faible épaisseur finale souhaitée : 0,5 ou 1 mm (il existait déjà un savoir-faire pour le polissage de xérogels d'épaisseur proche de 1 cm). La mise au point des techniques de maintien des échantillons ainsi que du polissage a été réalisée en collaboration avec l'atelier du verre de l'Institut d'Optique. Les premiers essais, infructueux, ont été faits en collant les disques sur le

plateau de polissage à l'aide d'une cire dont le point de fusion était proche de 80°C. Cette opération de collage, même si elle est conduite dans de bonnes conditions (temps de montée et de descente en température lents), engendre des contraintes importantes au sein des matériaux qui conduisent à une forte déformation de ces derniers (cintrage). Le temps de préparation de cette technique est très long pour les raisons évoquées ci-dessus. En outre l'opération de décollage s'effectue dans des solvants qui peuvent altérer les propriétés mécaniques des xérogels. La seconde technique mise au point fait appel à un support de polissage muni d'une chambre à dépression (figure I.6) qui permet de maintenir l'échantillon au support par succion. Un tuyau souple connecté à la pompe à vide est fixé à l'ensemble de polissage sur un volant monté fou pour permettre la rotation du plateau de polissage pendant l'étape d'usinage. L'optimisation du montage a conduit à la conception d'un dispositif original dont le schéma est représenté ci-dessous.

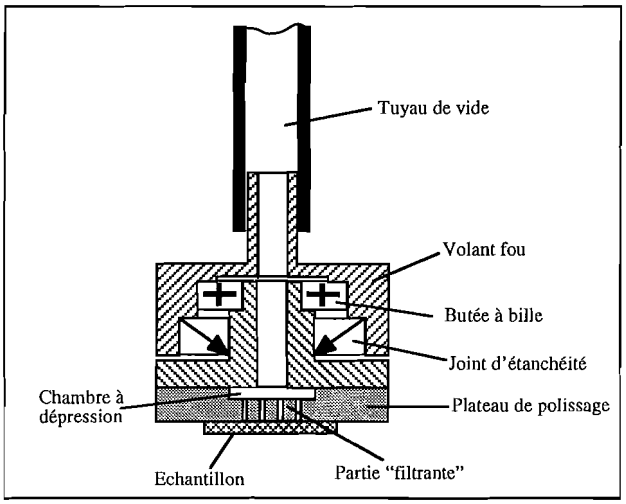


Figure I.6 : Vue en coupe du dispositif de maintien de l'échantillon par succion.

Le point clé dans ce montage est la partie filtrante en contact de l'échantillon. Cette partie assure la tenue de l'échantillon. La qualité de surface de cette partie avant et pendant l'usinage fixe la qualité de planéité finale de l'échantillon. La première version consista en une série de 3 gorges concentriques de 0,5 mm de large. Cette version conduit à des échantillons déformés à l'emplacement des gorges. La largeur des gorges ainsi que leur espacement important sont à l'origine des défauts de planéité. La deuxième version consista en une pastille de bronze fritté, frettée dans le plateau de polissage. L'avantage d'un tel système est de garantir une succion uniforme de l'échantillon sur le plateau de polissage. Cependant l'opération de frettage engendre des contraintes mécaniques importantes dans la partie frettée interdisant un dressage correct de cette partie. Bien évidemment les échantillons polis présentent (sous interféromètre) un léger

mais perfectible défaut de cintrage. La troisième version testée consista en un plateau de polissage percé d'une multitude de petits trous (diamètre de 0,5 mm) répartis de façon uniforme sur une surface correspondant à celle de l'échantillon. Si les résultats obtenus sont corrects, un léger défaut de cintrage reste observable. Deux causes sont à l'origine de ce défaut, tout d'abord l'infiltration de l'abrasif sous l'échantillon au moment du polissage et la déformation légère sous vide de la partie percée. La solution optimale pour le plateau de polissage semble donc être une pastille en bronze fritté suffisamment épaisse tenue dans le plateau autrement que par frettage. Cette solution est actuellement à l'étude.

I.2.D. La qualité optique des échantillons

Une des meilleures spécifications d'un composant optique est la mesure de la déformation subie par un front d'onde optique traversant un composant. Le principe de mesure de cette distorsion du front d'onde est basé sur la méthode de la variation de phase. Elle consiste à utiliser un interféromètre à deux ondes dont le plan de référence peut être translaté de quelques fractions de longueur d'onde de manière controlée (par l'utilisation d'une cale piezo-électrique). Le dispositif de fonctionnement est illustré sur la figure I.7.

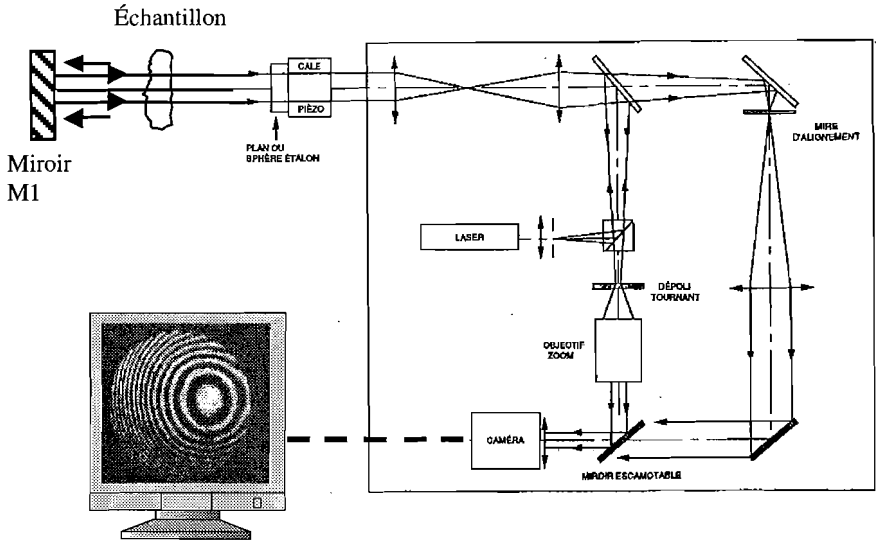


Figure I.7 : Principe de la mesure interférométrique par double passage à travers l'échantillon.

La précision de la mesure de phase peut atteindre λ/50 en pic-vallée. Les déformations du front d'onde incident sont provoquées par des défauts de planéité des deux surfaces de l'échantillon, ainsi que par les inhomogénéités d'indice de réfraction rencontrées lors de la propagation dans le milieu. Les mesures sont effectuées avec un laser HeNe de longueur d'onde 633 nm. Étendu, puis séparé en deux voies par transmission à travers un plan étalon semi-

réfléchissant d'excellente qualité (λ/1000), le premier front d'onde réfléchi constitue une référence. Le front d'onde transmis constitue le front de mesure. Il est totalement réfléchi par un miroir plan M1 de très bonne qualité. Un réglage préliminaire consiste à obtenir la teinte plate en orientant correctement le miroir plan M1. Après interposition de l'échantillon dans le bras de mesure, nous visualisons l'interférence de l'onde plane référence avec l'onde plane perturbée par un double-passage dans l'échantillon. L'interférogramme nous renseigne sur les variations de phase issues du produit n x e (indice de réfraction x épaisseur) mais ne nous permet pas de distinguer les contributions de chaque grandeur. Cette méthode de mesure nous renseigne sur le signe de la déformation et permet de tracer le profil de phase de l'échantillon.

Une déformation du front de λ/10 est une spécification relativement standard pour des composants optiques dans les applications industrielles.

Les aires de mesures correspondent à des cercles de diamètre 15 à 20 mm.

Les figures d'interférence mettent en évidence des déformations importantes dans les matrices xérogels puisque dans le meilleur cas, le xérogel poli de 1 mm d'épaisseur présente une déformation de 4 λ. Dans le cas d'un xérogel d'épaisseur 0,5 mm, il n'a pas été possible de faire une mesure en raison d'un nombre de franges trop élevé. Il est normal de trouver une déformation plus importante dans le second cas en raison du rapport épaisseur/diamètre qui est deux fois plus faible.

Pour résumer, les résultats sont présentés dans le tableau I.1.

Épaisseur du xérogel poli	Nombre de franges sur un diamètre de 20 mm
0,5 mm	> 20 λ
1 mm	4 λ

Tableau I.1 : Nombre de franges mesuré avec les xérogels dopés

Par comparaison, nous avons testé une cuve en quartz (QZS) d'épaisseur 0,5 mm. Celle-ci présente également beaucoup de franges (> 20 λ).

Voici typiquement les interférogrammes (figures I.8.a et I.8.b) que l'on observe pour les deux matériaux (xérogel et cuve).

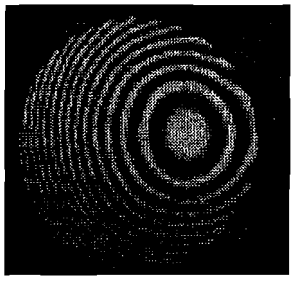


Figure I.8.a : Xérogel poli dopé épaisseur 1 mm.

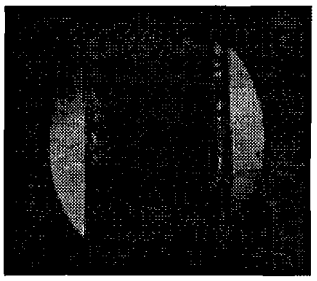


Figure I.8.b : Cuve en quartz (QZS), épaisseur optique 0,5 mm.

I.2.E. Étude de la tenue au flux

Il est intéressant de connaître le seuil à partir duquel les propriétés optiques du matériau sont irréversibles. Il existe différentes manières de traiter le sujet suivant que l'on travaille avec des sources continues ou impulsionnelles. La cadence des tirs est aussi un paramètre important puisque les dommages peuvent être induits par des effets cumulatifs.

En raison de la complexité des mécanismes mis en jeu dans les processus de photodégradation, nous présentons les résultats obtenus dans des configurations optiques simples sans prétendre à une interprétation exacte des interactions laser-matière. Une étude beaucoup plus exhaustive serait nécessaire à une meilleure interprétation.

L'état de surface du matériau est un facteur non négligeable et peut induire de fortes variations sur les seuils de dommage, c'est pourquoi nous avons caractérisé un xérogel poli, afin d'augmenter la reproductibilité des acquisitions.

Nous avons mené différents types d'expérience en modifiant les paramètres expérimentaux tels que l'énergie incidente ou la fréquence de répétition. Nous avons choisi de ne présenter que les résultats obtenus avec des matériaux xérogels. Les études sur les matrices polymères ne sont pas traitées.

I.2.E.1. Xérogel non dopé poli

Nous avons étudié la résistance au flux laser d'une matrice xérogel d'épaisseur 0,5 mm. Cet échantillon est complètement transparent à la longueur d'onde de 532 nm. Celui-ci est placé au foyer d'une lentille de sorte que le diamètre du faisceau est égal à environ 84 µm (diamètre à $1/e^2$ du maximum) dans toute l'épaisseur du matériau. Le laser impulsionnel Nd :Yag délivre une énergie maximale de 5,5 mJ à la longueur d'onde 532 nm. La fréquence de répétition maximale

est de 20 Hz. Des expériences préliminaires dans lesquelles nous avons modifié la cadence des tirs (de 1 Hz à 20 Hz) ont montré des résultats identiques : les seuils de dommage ne dépendent pas de la fréquence. Nous avons donc caractérisé nos échantillons à la cadence de 20 Hz. Dans ce cas, l'intervalle de temps entre deux impulsions (environs 50 ms) est suffisament long pour négliger les effets cumulatifs thermiques.

Nous représentons sur la figure I.9 l'évolution de la transmission de l'échantillon en fonction du nombre de tirs avec différentes densités d'énergie incidentes. Pour la même densité d'énergie incidente de 10 J/cm^2, nous avons reproduit trois fois la même expérience en illuminant différentes zones. Nous remarquons qu'il y a des fluctuations sur les seuils de dommage. Elles peuvent provenir des variations d'intensité du laser qui sont ici inférieures à 10 %. Ou bien elles peuvent s'expliquer par la présence aléatoire de défauts de surface.

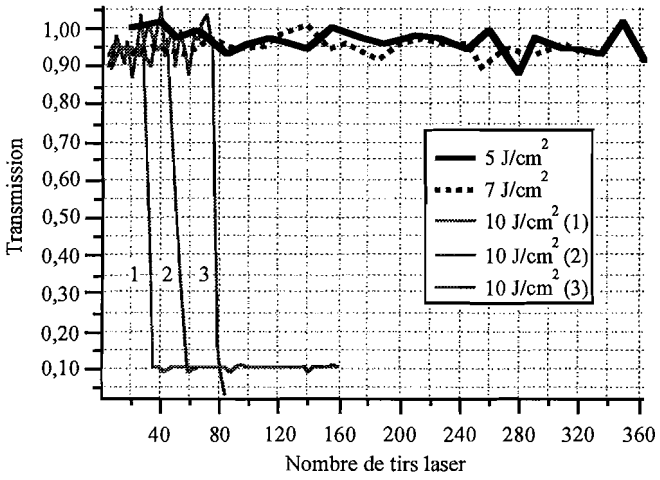


Figure I.9 : Évolution de la transmission d'une matrice xérogel polie non dopée d'épaisseur 0,5 mm en fonction du nombre de tirs laser incidents. Chaque courbe correspond à une valeur de la densité d'énergie incidente sur la face avant de l'échantillon. Les courbes 1, 2 et 3 ont été obtenues avecla même densité d'énergie pour des zones d'illumination différentes.

Jusqu'à une densité d'énergie de 7 J/cm^2, la matrice ne subit aucune dégradation apparente pendant au moins 350 tirs. À 10 J/cm^2, le dommage apparaît après 40 à 80 tirs.

Dans une autre géométrie de faisceau (où le diamètre de spot du faisceau est égal à 34 µm), nous avons testé la tenue au flux d'une matrice xérogel non dopée polie d'épaisseur 2 mm. L'expérience consiste à envoyer une impulsion laser sur la matrice et à mesurer l'énergie transmise à l'aide d'une photodiode. Entre chaque aquisition, nous augmentons l'énergie incidente du laser et nous changeons la position de l'échantillon transversalement afin

d'illuminer une zone encore vierge. Nous montrons sur la figure I.10 que la matrice est détériorée pour une densité d'énergie supérieure à 30 J/cm^2. À titre de comparaison, dans la plupart des verres de silice fondue, les seuils sont compris entre 100 et 200 J/cm^2 et peuvent atteindre 420 J/cm^2 [Said 1995].

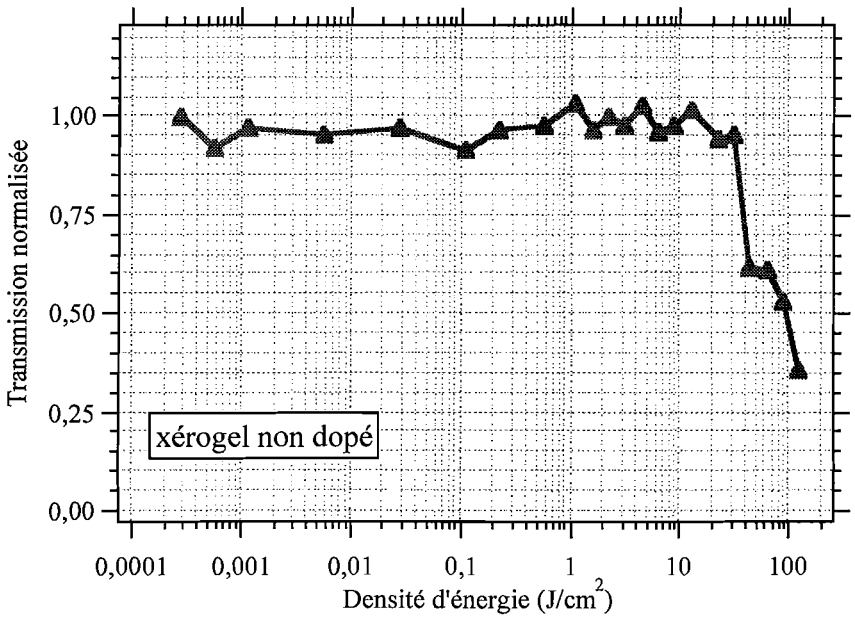
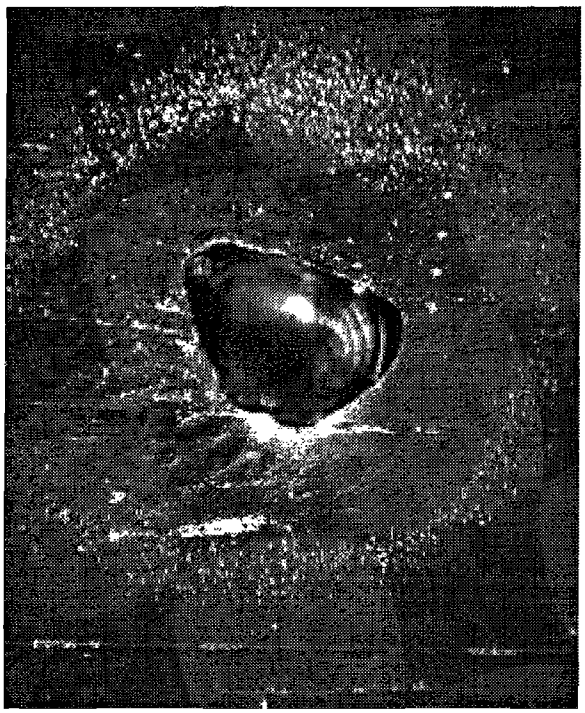


Figure I.10 : Mesure du seuil de dommage d'une matrice xérogel non dopée polie

La matrice xérogel ne se dégrade qu'à partir d'un certain seuil. Nous n'avons pas observé de destruction progressive.

La chute brutale de la transmission (ou du flux recueilli sur le détecteur) est la conséquence d'une modification des propriétés optiques du matériau. Il apparaît une très forte diffusion qui est une conséquence d'une déformation mécanique du matériau. Une observation au microscope optique met en évidence la présence de cratères au niveau de la surface (photographie I.3), mais aussi dans certains cas dans le volume (photographie I.4). Les cratères semblent posséder une forme communément conique, qui s'explique par la distribution d'intensité radiale de l'impulsion lumineuse. En examinant une plus grande surface (photographie I.5), il apparaît aléatoirement des petits défauts à l'échelle du micromètre qui peuvent être à l'origine de la dégradation. L'absorption de ces défauts provoque un échauffement local entrainant des processus de vaporisation. Les températures atteintes dépassent ainsi aisément les températures critiques de changement de phase et engendrent de profonds changements d'état de la matière. Des défauts en volume peuvent aussi expliquer la dégradation à l'intérieur du matériau.



Photographie I.3 : Vue (110 µm x 160 µm) au microscope optique d'un impact laser sur la surface d'une matrice xérogel. De fines particules de silice ont été éjectées et déposées autour du cratère.

Photographie I.4 : Vue (250 µm x 250 µm) au microscope optique d'un impact laser dans le volume d'une matrice xérogel.

Photographie I.5 : État de surface d'un xérogel poli (2 mm x 2 mm). Des rayures provoquées par le polissage sont visibles. Ainsi que de petits défauts localisés (poussières, inhomogénéités, etc...).

Un autre mécanisme tel que l'effet d'autofocalisation (effet Kerr) peut engendrer la formation d'un plasma aboutissant à un dommage filamentaire. Dans le cas du verre, pour un faisceau laser de durée d'impulsion 30 ns, la densité d'énergie suffisante pour atteindre des effets d'autofocalisation est comprise entre 50 et 100 J/cm^2 [Handbook of lasers]. Il nous est difficile d'affirmer si ce processus est bien à l'origine du dommage observé en volume.

Dans le cas de faisceaux très brillants, l'éclairement du champ électrique est suffisant pour briser les liaisons inter-atomiques et induire un changement quasi-instantané et irréversible de la matrice.

Nous définissons le seuil de dommage comme étant la valeur de la densité d'énergie (ou éclairement) suffisante pour provoquer une modification irréversible des propriétés optiques de la matrice. En l'occurrence, il apparaît ici un mécanisme de diffusion. Remarquons que le matériau agit comme un limiteur optique après apparition du dommage, puisque la lumière sortante est fortement diffractée. Des figures de "speckle" en champ lointain ont été observées et correspondent à des phénomènes d'interférences du faisceau en interaction avec le cratère. Les dimensions du cratère sont de l'ordre de la dizaine à quelques centaines de micromètres. Ces observations sont par définition liées à la grande cohérence spatiale du faisceau laser [Theocaris 1997].

I.2.E.2. Xérogel dopé poli

Nous avons étudié la dégradation d'une matrice non polie dopée avec des molécules de phtalocyanines d'étain (SnPc). Cette molécule possède des propriétés actives d'absorption saturable inverse (ASI) et sera très largement étudiée dans le chapitre III du mémoire. L'épaisseur de l'échantillon est de 0,5 mm et sa transmission linéaire est égale à 75 %. Des expériences similaires menées à Thomson-LCR avec des xérogels polis tendent à montrer qu'une meilleure qualité de surface (surface polie) augmente les seuils de dommage. Bien que l'échantillon choisi ne possède pas une excellente qualité optique, toutes ces expériences sont suffisantes pour comprendre les processus de photodégradation.

Nous présentons donc plusieurs expériences associées à des géométries de faisceau différentes.

I.2.E.2.a. Expérience de tenue au flux avec un spot de diamètre 84 µm.

Nous présentons des résultats (figure I.11) obtenus avec un banc expérimental où le diamètre du faisceau est égal à 84 µm, nous mesurons l'évolution de la transmission non linéaire

en fonction du nombre de tirs. La fréquence des tirs laser est de 20 Hz, les expériences ont été réalisées sur environ 10^4 tirs.

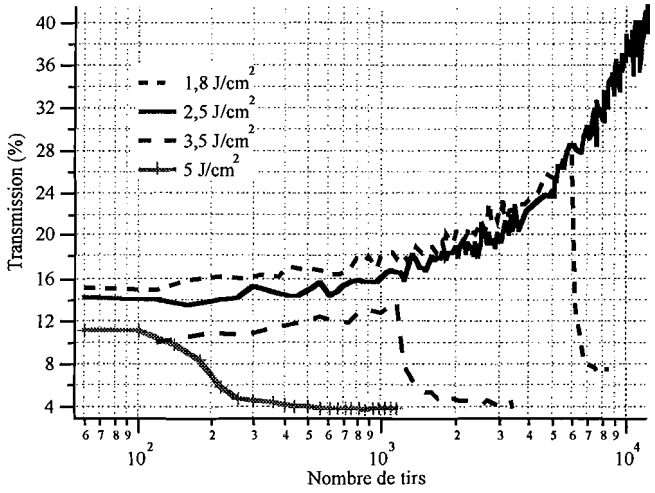


Figure I.11 : Évolution, en fonction du nombre de tirs laser, de la transmission d'une matrice xérogel dopée avec le chromophore SnPc. Chaque courbe correspond à une densité d'énergie incidente.

Les densités d'énergies expérimentales sont toutes supérieures à 1 J/cm^2. Nous remarquons que la transmission de l'échantillon (plateau de départ) commence à une valeur de plus en plus faible quand on augmente la densité d'énergie incidente. Ceci révèle l'efficacité du fonctionnement ASI. D'autre part, à l'exception de la courbe obtenue avec 5 J/cm^2, nous observons une élévation de la transmission correspondant à la photodégradation de la molécule. Les propriétés d'absorption saturable inverse de la molécule se dégradent tirs après tir. Ce photoblanchiment lent et progressif est suivi par un régime de diffusion qui est associé à l'altération brutale de la matrice (voir le cas de la matrice non dopée). En raison de l'absorption du chromophore, l'échauffement dans le milieu est plus important que dans le cas d'une matrice non dopée. Les molécules organiques résistent beaucoup moins à la chaleur que la matrice qui est elle-même composée d'éléments hybrides inorganique-organiques [Dubois[1,2] 1996]. Cette observation est importante si un dispositif doit pouvoir fonctionner très longtemps. Il faut alors étudier très profondément les problèmes de photodégradation et de thermodégradation.

I.2.E.2.b. Expérience de tenue au flux avec un spot de diamètre 13,5 µm.

Dans une autre géométrie de faisceau incidente, une expérience complémentaire a été effectuée à faible cadence (inférieure à 0,1 Hz) à 532 nm en illuminant toujours la même zone. Le diamètre de spot laser est ici égal à 13,5 µm et la longueur de Rayleigh associée est de 1 mm.

La gamme d'énergie incidente est choisie de sorte que l'on couvre le régime linéaire et non linéaire. Mais à l'inverse du paragraphe précédent, ici le nombre de tirs enregistrés reste inférieur à 80 et la transmission est normalisée à la valeur de la transmission linéaire proche de 75 % (figures I.12).

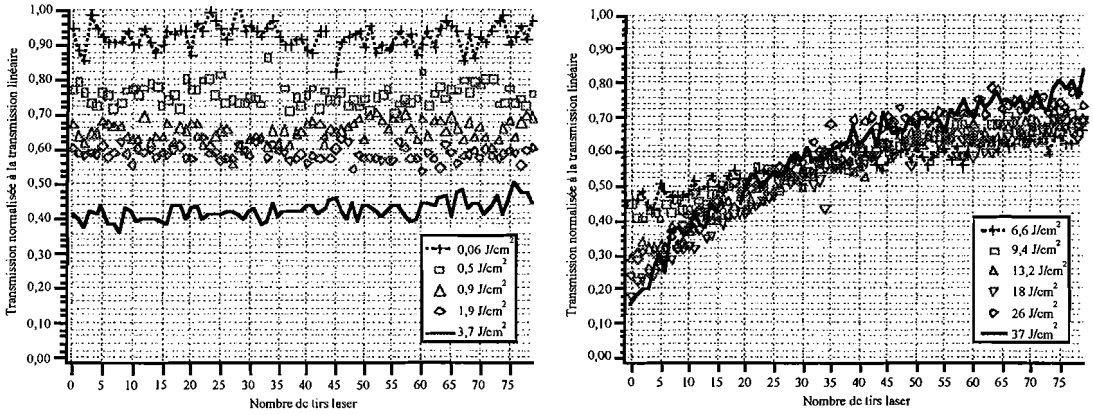


Figure I.12.a et I.12.b : Processus de photodégradation d'une matrice xérogel dopée avec une phtalocyanine d'étain pour diverses densités d'énergie incidente.
a) de 0,06 J/cm² à 3,7 J/cm² ; b) de 6,6 J/cm² à 37 J/cm².

À l'échelle de 80 tirs en monocoup, nous n'observons pas de dégradation significative des molécules pour une densité d'énergie incidente inférieure à 3,7 J/cm². Au-delà, la dégradation est d'autant plus rapide que la densité d'énergie est importante. Pour 37 J/cm², au bout de 80 tirs la transmission est multipliée par cinq ce qui nuit fortement à la fonction de limitation optique. La transmission non linéaire finale reste tout de même inférieure à la transmission linéaire initiale.

I.2.E.2.c. Expérience de tenue au flux avec un banc orienté système ouvert à F/5.

L'énergie disponible est 1,1 mJ, le waist w_0 vaut 2,8 µm. Au plan focal très précisément, la densité d'énergie avoisine 9000 J/cm². À une cadence de répétition de 20 Hz, en travaillant avec des densités d'énergie de 8 et 16 J/cm², nous n'observons pas de photodégradation durant les 400 premiers tirs (figure I.13). Pour ces deux séries de mesures, la transmission est multipliée par deux au bout de 6000 tirs. Dans cette configuration, les longueurs d'interaction sont très faibles (50 µm) par rapport à l'épaisseur de l'échantillon. Au niveau de la face d'entrée, la densité d'énergie est au moins 5 fois plus faible qu'au foyer. Ce qui peut expliquer que la matrice n'est pas détériorée après 6000 tirs. De plus, en raison de l'absorption pendant la propagation dans le milieu, la densité d'énergie réelle dans le matériau est certainement inférieure à celle que l'on aurait sans échantillon.

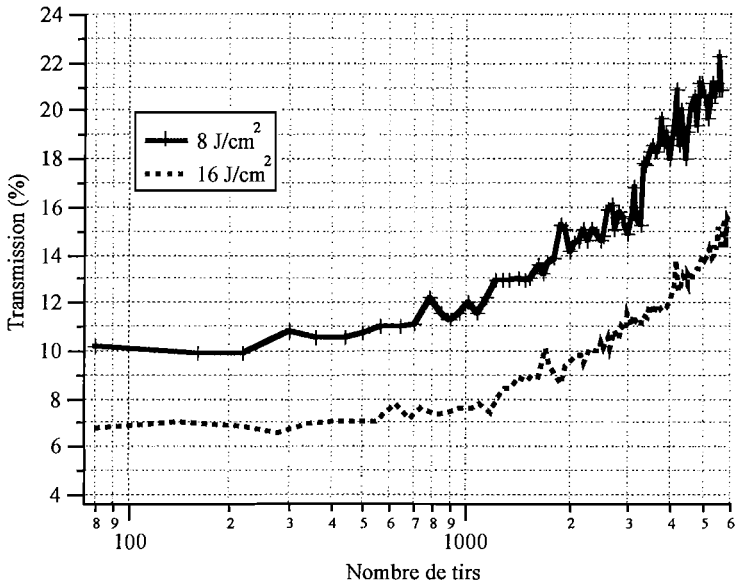


Figure I.13 : Mesure de la photodégradation d'une matrice xérogel dopée avec une phtalocyanine d'étain.

I.2.E.3. Conclusion.

Les expériences menées au cours de cette étude nous permettent de d'analyser le comportement des matrices xérogels face à l'agression laser. Dans ces expériences de tenue au flux, la matrice hybride inorganique-organique présente des propriétés mécaniques relativement semblables à celles obtenues avec des verres de silice: le dommage n'apparaît qu'à partir d'un certain seuil correspondant à des valeurs voisines de 40 J/cm^2. Comparativement aux verres de silice fondue, les valeurs de seuils de dommage dans les matrices xérogels sont trois fois plus petites. Alors que la dureté des xérogels est 40 fois moins forte.

Les seuils de dommage des matrices dopées sont similaires à ceux des matrices non dopées. Mais bien avant d'atteindre la destruction de l'échantillon, les chromophores subissent une photodégradation en raison de leur nature chimique plus fragile. Il faut noter qu'au cours des différentes phases de dégradation, la transmission non linéaire des échantillons reste toujours inférieure à la transmission linéaire initiale.

I.3. Expériences de vieillissement accéléré des matrices xérogels dopées et non dopées

Après avoir testé la résistance mécanique et la tenue au flux laser, nous étudions maintenant le comportement des matériaux xérogels soumis à des contraintes passives, telles que l'irradiation UV et les effets thermiques. Ces contraintes naturelles agissent de manière prolongée dans le temps et peuvent détériorer les propriétés actives des chromophores encagés dans la matrice. Ces nouveaux matériaux doivent conserver leurs propriétés non linéaires et être efficaces longtemps après leur fabrication. C'est pourquoi, parmi les critères de choix d'un matériau, la photostabilité chimique et la neutralité des molécules quant à l'environnement extérieur, ne sont pas à négliger. Nous avons choisi de ne pas présenter les résultats obtenus avec les matrices polymères équivalentes.

I.3.A. Expériences de photodégradation aux rayonnements ultraviolets (UV)

Bien qu'absorbée à 98 % par les atomes d'oxygène stratosphériques ou par les molécules d'ozone, la lumière UV représente un danger certain pour les composés organiques. Nous connaissons tous les effets nocifs sur la peau ou sur l'oeil d'une exposition prolongée à la lumière UV. Aussi, un excès d'absorption de la lumière UV par la cornée peut former une cataracte. Les matrices xérogels absorbent fortement la lumière UV jusqu'à 200-280 nm. Au-delà, la transmission est excellente sur la bande spectrale visible.

L'expérience a été menée sur deux échantillons xérogels d'épaisseur 0,5 mm. Le premier n'est pas dopé, alors que le second est dopé avec une molécule de phtalocyanine d'étain. L'expérience consiste à irradier de manière uniforme et constante pendant plusieurs jours ces échantillons. Le spectre d'émission de la lampe possède un maximum à 365 nm et l'éclairement au niveau de l'échantillon est égal à 2 mW/cm^2. Les spectres de transmission sont enregistrés à cadence régulière. Leur évolution sur un temps d'irradiation de plusieurs jours peut être observée sur les figures I.14 et I.15. Dans le xérogel dopé, la dégradation des molécules semble assez lente. Seule la partie UV du spectre est altérée de manière significative.

Xérogel vierge

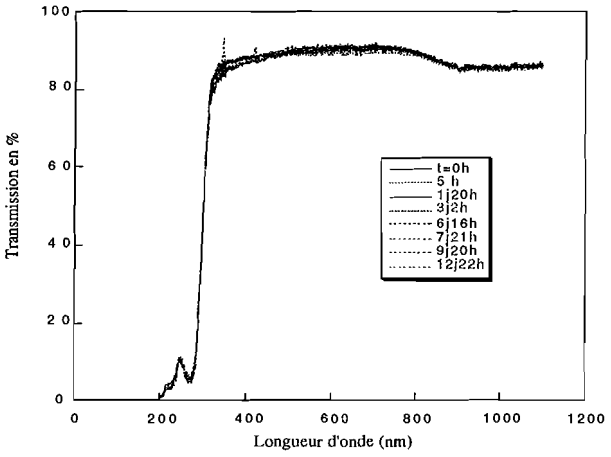


Figure I.14 : Évolution du spectre de transmission d'une matrice xérogel non dopée pour différentes durées d'exposition (plusieurs jours) à une irradiation UV.

Xérogel dopé SnPc

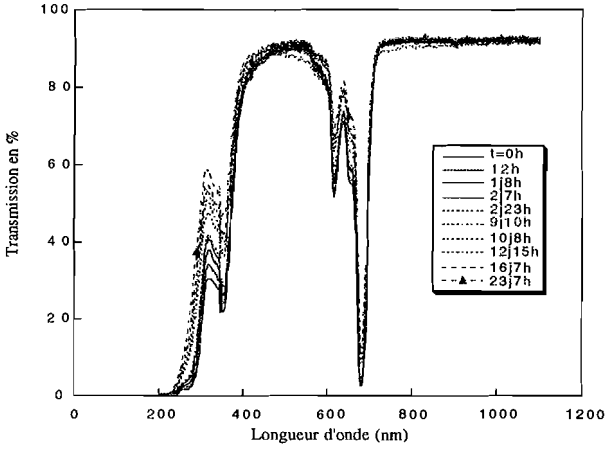


Figure I.15 : Évolution du spectre de transmission d'une matrice xérogel dopée avec une phtalocyanine d'étain pour différentes durées d'exposition (plusieurs jours) à une irradiation UV.

La matrice xérogel est insensible à l'agression ultraviolette sur une période d'au moins 12 jours.

Que les matrices xérogels soient dopées ou non, le spectre du xérogel n'est pas modifié. Les liaisons chimiques de la matrice résistent bien à l'agression ultraviolette.

Ce sont plutôt les liaisons chimiques de la molécule dopante qui se fragilisent.

I.3.B. Expérience de thermodégradation avec une matrice dopée.

L'expérience de thermodégradation que nous présentons a été menée sur un xérogel dopé avec une phtalocyanine de silicium (SiPc). L'objectif ici est d'observer l'évolution du spectre de transmission lorsque l'échantillon subit un séjour prolongé dans une atmosphère à 70°C.

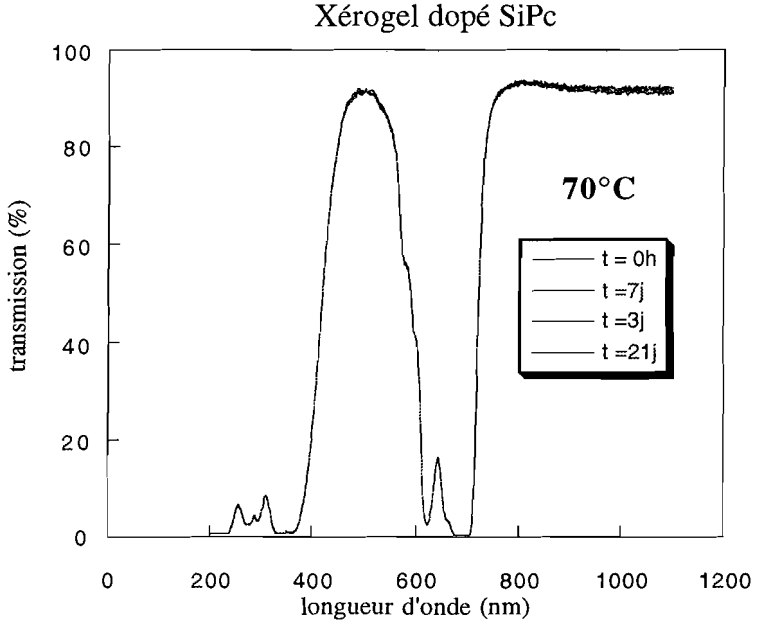


Figure I.16 : Evolution du spectre de transmission d'une matrice xérogel dopée avec une phtalocyanine de silicium stockée dans une enceinte maintenue à une température de 70°C pour des durées pouvant atteindre plusieurs jours.

Ces quatre courbes sont superposées : la molécule ne subit aucune dégradation au cours de cette expérience.

I.4. Détermination de la vitesse de propagation d'une onde acoustique dans une matrice xérogel et mesure du coefficient de diffusion thermique.

Les résultats de cette expérience nous seront utiles dans le cadre de l'étude de la réfraction non linéaire en régime transitoire nanoseconde. Nous choisissons de la présenter maintenant car elle fournit une donnée quantitative qui s'ajoute aux propriétés intrinsèques de la matrice xérogel. La vitesse de propagation acoustique est une constante qui nous est utile pour déterminer le temps de réponse des effets de lentille induits par une impulsion laser. L'onde acoustique se propage par compressions et dilatations successives du milieu créant ainsi une variation dynamique de la densité volumique $\partial\rho_0$ qui engendre une variation d'indice Δn : $\Delta n=(\partial n/\partial\rho) \times \partial\rho_0$.

Le procédé expérimental est basé sur une expérience de pompe-sonde. Le faisceau sonde est un laser continu et le faisceau pompe est un laser impulsionnel. Le principe consiste à visualiser la variation de l'énergie du faisceau sonde qui passe à travers un iris de petit diamètre

(0,5 mm) provoquée par l'impulsion de pompe. Cette variation d'énergie est la conséquence de la déviation du faisceau sonde provoquée par le passage de l'onde acoustique transverse induite par l'impulsion de pompe. Si l'on éloigne la pompe de la sonde d'une distance Δx (figure I.17), le temps mis par l'onde acoustique pour perturber le faisceau sonde est rallongé d'une durée Δt. La variation d'énergie mesurée à travers l'iris est donc décalée temporellement de Δt par rapport à une première mesure obtenue pour une distance Δx_0 arbitraire séparant la sonde de la pompe. On détermine alors la vitesse acoustique $v_s = \Delta x/\Delta t$.

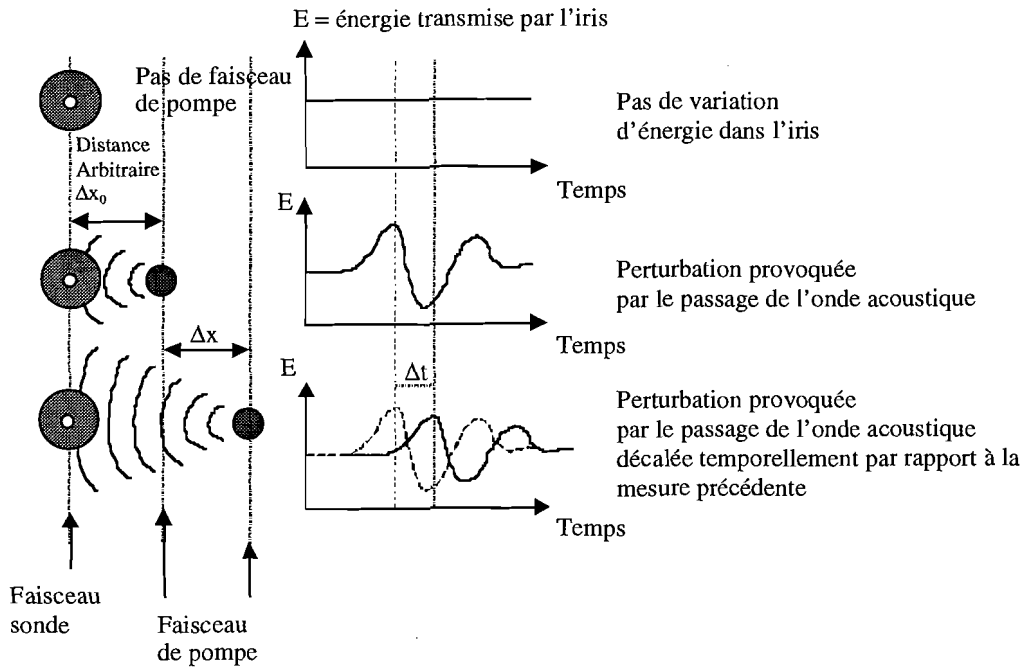


Figure I.17 : La partie centrale du faisceau sonde (représentée par le grand cercle) est recueillie par un iris (cercle blanc). En l'absence d'impulsion excitatrice (cercle foncé), aucune variation d'énergie n'est détectée en aval de l'iris. L'application de l'impulsion excitatrice provoque une variation d'énergie du faisceau de sonde à travers l'iris. En éloignant l'impulsion excitatrice d'une distance Δx, la variation d'énergie est décalée temporellement de Δt par rapport à la mesure précédente.

L'équation de propagation transverse de l'onde, décrite dans le mémoire de thèse de P. Brochard [Brochard 1995], est rappelée dans le chapitre IV de ce présent mémoire. Les variations d'indice sont proportionnelles aux variations de pression photoinduites.

Il existe différentes méthodes expérimentales pour déterminer les vitesses acoustiques dans un matériau. La technique que nous avons employée a l'avantage d'être tout optique, mais nécessite toutefois un étalonnage préliminaire. Une autre technique de mesure telle la méthode d'inspection ultrasonique, consistant à mesurer le temps de vol de l'onde entre deux transducteurs, n'a pas été envisagée mais pourrait confirmer les résultats mesurés.

I.4.A. Présentation du banc expérimental

La principale difficulté dans cette expérience est de connaître avec une bonne précision les positions relatives des deux faisceaux. Pour cela, nous avons développé un dispositif expérimental permettant de décaler transversalement le faisceau pompe par rapport au faisceau sonde (figure I.18). La position du faisceau de pompe vis à vis de la sonde est ajustable par rotation d'une lame séparatrice épaisse S_2 positionnée en amont du montage. Précisons tout de même que dans le plan de focalisation du faisceau pompe, la rotation de la lame n'a aucun effet sur le déplacement transverse du faisceau. Le déplacement transverse dx est proportionnel à l'éloignement dz du plan de focalisation par la relation $dx = \theta\, dz$.

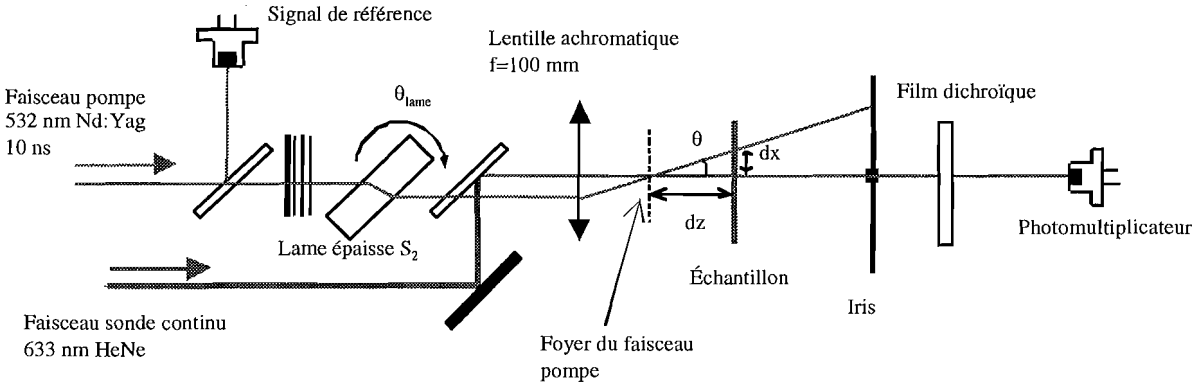


Figure I.18 : Représentation schématique du montage expérimental pour l'expérience pompe-sonde.

Le faisceau de pompe est un laser impulsionnel Nd :Yag de durée 5 ns émettant à 532 nm et le faisceau de sonde est un laser HeNe continu émettant à 633 nm. Ces deux faisceaux sont colinéaires en amont de la lentille de focalisation. Compte-tenu des divergences naturelles et des dimensions des spots laser différents des faisceaux, la focalisation ne s'effectue pas à la même position longitudinale Z. Nous avons mesuré un écart de 9 mm entre les deux foyers. Cette remarque n'a aucune influence sur la qualité des mesures. Le plus important ici est de connaître la position du plan de focalisation du laser de pompe. Dans leurs plans de focalisation respectifs, les rayons des spots laser sont 17 µm (pompe) et 30 µm (sonde).

Nous avons fait en sorte que le faisceau sonde soit confondu avec l'axe optique pendant toute la durée de l'expérience. En champ lointain, une partie du faisceau sonde est récoltée à travers un iris de petit diamètre (0,5 mm). Le rôle de l'iris est de permettre la détection de la

moindre variation spatiale du faisceau de sonde. Les variations d'énergie transmises à travers l'iris sont mesurées avec un photomultiplicateur. Un film dichroïque élimine facilement la lumière parasite issue du faisceau pompe.

I.4.B. Courbe d'étalonnage

Nous avons besoin de connaître la relation qui existe entre l'angle de rotation de la lame épaisse θ_{lame} et l'angle de déviation θ du faisceau pompe.

La figure I.19 décrit le tracé géométrique d'un rayon lumineux colinéaire à l'axe optique et translaté par la lame épaisse. La lentille a pour fonction de dévier le rayon d'un angle θ.

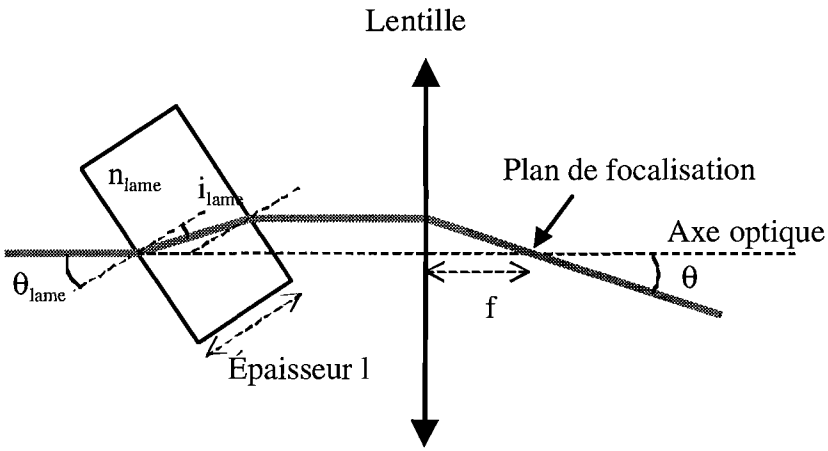


Figure I.19 : Schéma du dispositif permettant de décaler le faisceau pompe par rapport au faisceau sonde (confondu avec l'axe optique).

Soit f la focale de la lentille (f = 100 mm) et l l'épaisseur de la lame épaisse (l = 10 mm). En supposant que la lentille est mince et en prenant pour indice de réfraction de la lame épaisse n_{lame} une valeur égale à 1,5, nous déterminons l'expression de l'angle de déviation θ en fonction de l'angle de rotation de la lame (équation (I.1)).

$$\theta = \frac{l}{f}\sin(\theta_{lame})\left(1 - \frac{\cos(\theta_{lame})}{\cos(i_{lame})}\frac{1}{n_{lame}}\right)$$
avec (I.1)
$$\sin(\theta_{lame}) = n_{lame}\sin(i_{lame}),$$

i_{lame} est l'angle de réfraction dans la lame épaisse.

Nous avons mesuré le déplacement transverse dx du faisceau de pompe en fonction de l'angle de rotation de la lame épaisse θ_{lame} à l'aide d'une caméra CCD. Nous l'avons positionné à une distance dz du plan focal du faisceau de pompe. Le calcul du rapport dx/dz nous donne la valeur de l'angle θ.

La taille du pixel de la caméra nous impose une incertitude $\Delta x'$ de 27 µm sur la valeur de dx. La position longitudinale de la caméra est estimée avec une précision $\Delta z'$ de 100 µm. L'incertitude absolue $\Delta\theta$ est donnée par l'expression (I.2).

$$\Delta\theta = \theta\left[\frac{\Delta x'}{dx} + \frac{\Delta z'}{dz}\right] . \qquad \text{(I.2)}$$

Nous reportons sur la figure I.20 les mesures expérimentales de l'angle de déviation θ du faisceau pompe en fonction de l'angle de rotation θ_{lame} de la lame. Ces points expérimentaux sont comparés à une courbe théorique dont l'expression est décrite par l'équation (I.1). La prédiction est en bon accord avec nos points expérimentaux.

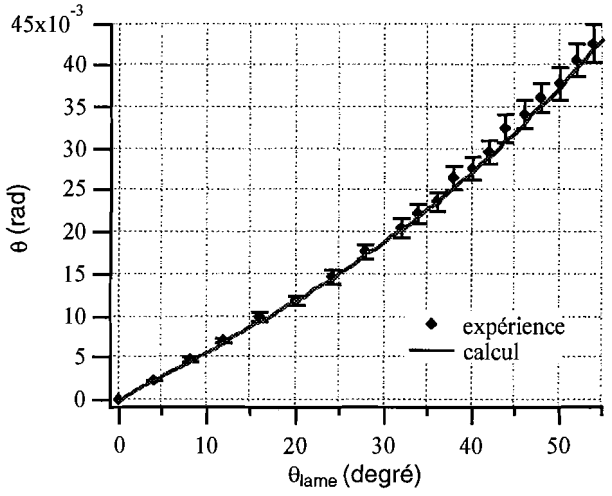


Figure I.20: Variation de l'angle de déviation θ du faisceau pompe par rapport à l'axe optique en fonction de l'angle de rotation θ_{lame} de la lame épaisse S_2.

Pour une position dz donnée, nous connaissons maintenant le déplacement transverse dx provoqué par une rotation d'angle θ_{lame} de la lame épaisse. Nous pouvons alors envisager les mesures de la vitesse acoustique v_s.

I.4.C. Résultats expérimentaux

I.4.C.1. Mesure de la vitesse de propagation acoustique dans un xérogel dopé.

Nous cherchons à mesurer la vitesse de propagation d'une onde acoustique dans divers milieux. L'onde acoustique est engendrée localement à l'aide d'une impulsion laser. La création de cette onde acoustique est facilitée lorsque le milieu en question absorbe à la longueur d'onde du faisceau de pompe. C'est pourquoi, nous dopons nos échantillons avec un colorant organique (molécules de nigrosine).

Nous avons donc mesuré la vitesse de propagation acoustique dans une solution de méthanol dopée avec de la nigrosine puis dans divers xérogels dopés avec de la nigrosine.

Nous plaçons notre échantillon à une distance dz (quelques cm) séparant le milieu de l'échantillon du plan focal du faisceau de pompe (figure I.21) puis nous faisons varier la position du faisceau de pompe dans l'échantillon par rotation θ_{lame} de la lame épaisse S_2. Les échantillons testés possèdent une épaisseur comprise entre 0,5 et 2 mm. Pour les plus épais, les erreurs de mesures sont plus importantes en raison de l'incertitude sur le positionnement. Nous avons enregistré un grand nombre d'acquisitions afin de moyenner les résultats.

De plus, les mesures ont été enregistrées pour plusieurs positions longitudinales *dz*. Nous avons vérifié que les vélocités mesurées sont indépendantes du choix de cette position.

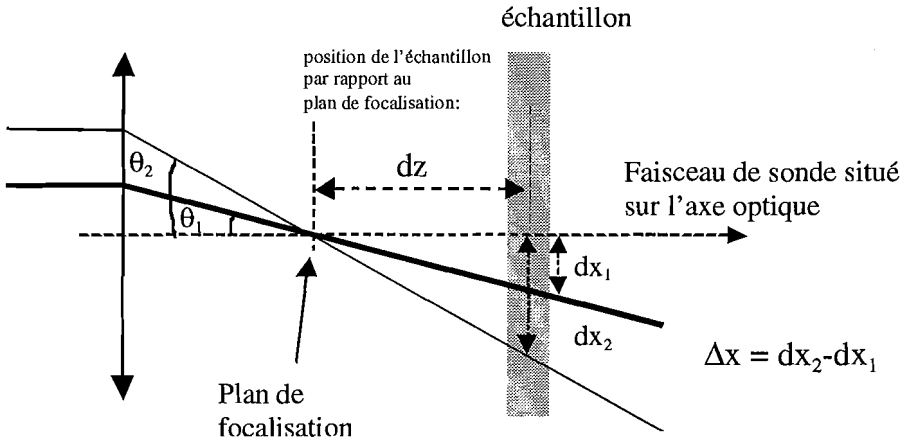


Figure I.21 : L'échantillon est placé à une distance dz par rapport au plan de focalisation du faisceau de pompe. En faisant varier l'angle de rotation de la lame épaisse, nous connaissons le déplacement Δx du faisceau de pompe à la distance dz.

Sous l'effet de la variation dynamique de l'indice de réfraction Δn par l'onde acoustique, la sonde est légèrement déviée de sa trajectoire originale. Un iris de petit diamètre (0,5 mm) récolte une partie du faisceau sonde et permet ainsi de détecter la moindre perturbation spatiale. La courbe 1 (sur la figure I.22) correspond à une mesure de la perturbation obtenue pour un angle θ_1 (donc une position dx_1 définie sur la figure I.21). Cette courbe est alors prise comme référence temporelle. L'allure du signal est caractérisée par variation temporelle de l'énergie à travers l'iris. En décalant transversalement le faisceau pompe à une nouvelle position dx_2 (figure I.21) distant de dx_1 de la quantité Δx, nous obtenons une nouvelle courbe (courbe 2) décalée temporellement d'une valeur Δt par rapport à la première. La mesure de Δt est instantanée sur l'écran de l'oscilloscope. La vitesse de propagation v_s de l'onde acoustique est alors donnée par le rapport $\Delta x/\Delta t$.

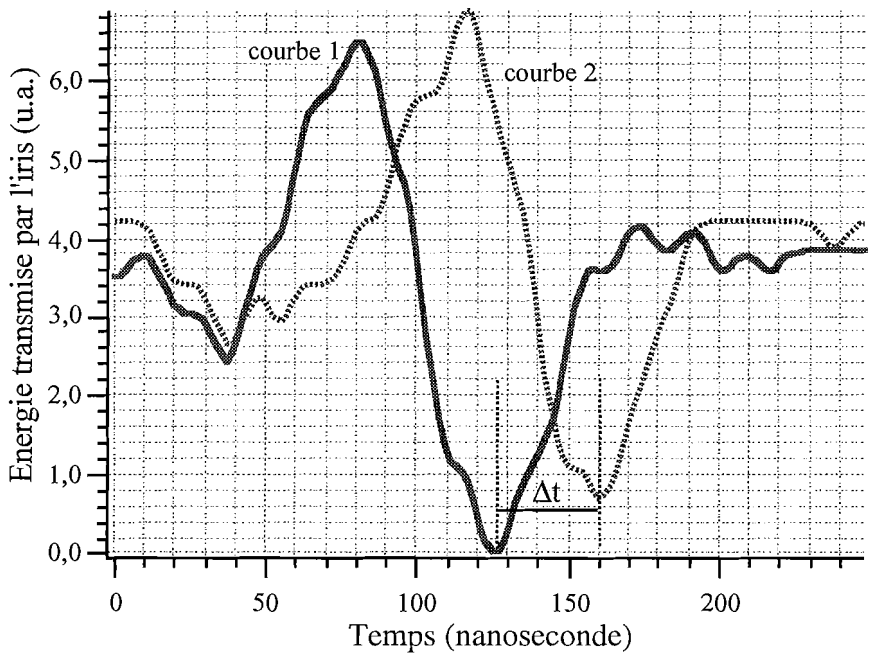


Figure I.22 : Observation des variations temporelles d'énergie du faisceau sonde transmise à travers l'iris provoquées par le passage de l'onde acoustique. Le milieu considéré est un xérogel dopé avec de la nigrosine. Le décalage temporel Δt des courbes est causé par l'éloignement de la pompe par rapport à la sonde.

Nous trouvons que la vitesse de propagation de l'onde acoustique dans le méthanol est comprise entre 800 et 1100 m/s. Ces valeurs sont compatibles avec les valeurs trouvées dans la littérature (1000 et 1210 m/s) [Brochard 1995].

Dans un xérogel, en utilisant le même procédé expérimental, nous trouvons une valeur comprise entre 1700 et 2300 m/s. Cette valeur est beaucoup plus faible que dans la silice fondue (5900 m/s). La densité étant plus petite que dans le verre, il est normal d'obtenir une valeur plus faible. Mais il est toutefois surprenant de trouver que cette valeur est plus proche de celle d'un solvant plutôt que celle d'un solide, car le xérogel est un milieu solide.

Un autre paramètre intéressant pour l'étude des effets thermique dans les xérogels est le coefficient de diffusion thermique D, nous allons déterminer sa valeur.

I.4.C.2. Mesure du temps de diffusion thermique.

Le coefficient de diffusion thermique D est relié au temps de diffusion thermique τ_d par l'expression (I.3) [Brochard 1997]. Il est utile de savoir en combien de temps un milieu est capable d'éliminer la chaleur accumulée. Le temps de diffusion thermique caractérise ainsi le temps de retour à l'équilibre du milieu. Nous mesurons le temps de vie de la lentille induite thermiquement en utilisant le même montage expérimental que celui présenté ci-dessus.

$$\tau_d = \frac{w_0^2}{4D} \quad , \tag{I.3}$$

où w_0 est le rayon du faisceau de pompe.

Ces expériences sont effectuées avec un xérogel dopé avec de la nigrosine. Toujours dans les mêmes conditions expérimentales (expérience de pompe-sonde), nous observons les variations d'énergie du faisceau sonde transmises à travers l'iris pour des temps compris entre quelques centaines de nanosecondes à quelques millisecondes. Afin de visualiser un effet maximal, nous avons superposé le faisceau pompe et le faisceau sonde ($\theta = 0$). Nous visualisons ces variations d'énergies pour différentes échelles de temps sur la figure I.23. La figure I.23.a montre que le signal est composé d'un fort rebond transitoire (qui est la signature de l'onde acoustique), puis d'un régime stationnaire sur l'échelle temporelle d'observation d'une microseconde. Ce régime stationnaire est atteint en une centaine de nanosecondes et dure quelques dizaines de microsecondes (non visible sur la courbe mais mesuré par ailleurs). La figure I.23.b montre la relaxation de l'effet thermique (ou la disparition de la lentille thermique). Le temps de diffusion est ici typiquement 3 millisecondes. La diminution de l'énergie passant à travers l'iris s'explique par la présence d'une lentille photo-induite divergente ($\Delta n < 0$). Le

faisceau est défocalisé. Cette lentille est induite thermiquement sous l'effet de l'échauffement du milieu ($dn/dT < 0$). Nous remarquons qu'au début du régime transitoire, il y a une augmentation de l'énergie. Cela met en évidence la présence d'une lentille convergente ($\Delta n > 0$). Cette observation est en parfaite corrélation avec une courbe théorique présentée sur la figure I.24. Cette courbe provient d'un modèle [Brochard 1995] présenté dans le chapitre IV. Elle décrit l'évolution de la variation d'indice Δn induite par l'onde acoustique au centre du faisceau. Le changement de signe de Δn explique le rebond observé dans la partie transitoire du signal sur la figure I.23.a.

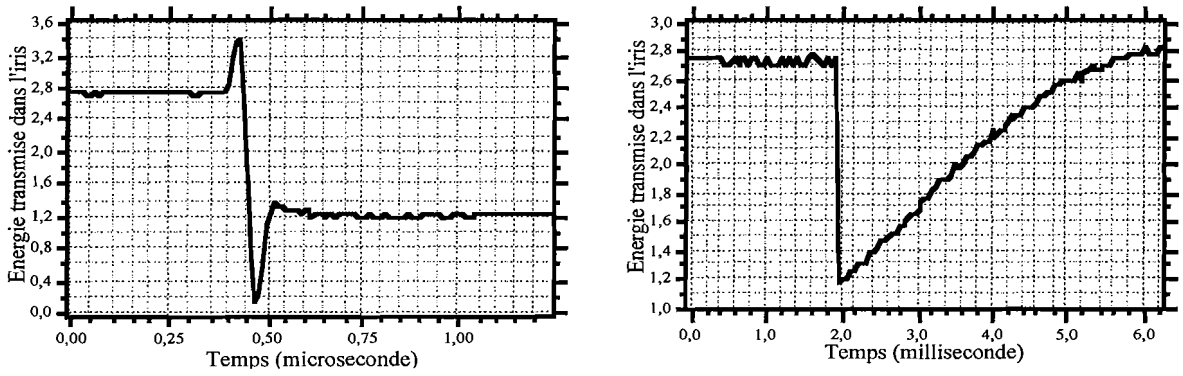


Figure I.23.a et I.23.b : Évolution de la lentille induite en régime transitoire et en régime de relaxation.

À l'endroit de la mesure, le spot de focalisation du faisceau de pompe est d'environ 70 µm, une application numérique nous donne une valeur **du coefficient de diffusion thermique *D* égale à $6.10^{-7} \pm 3$ m^2s^{-1}.** L'incertitude relativement élevée provient des erreurs sur l'évaluation de la taille du spot laser, mais aussi sur le temps de diffusion. Cette valeur est très comparable à celle de la silice fondue ($8.10^{-7}m^2s^{-1}$). [Handbook of Chemistry and Physics]

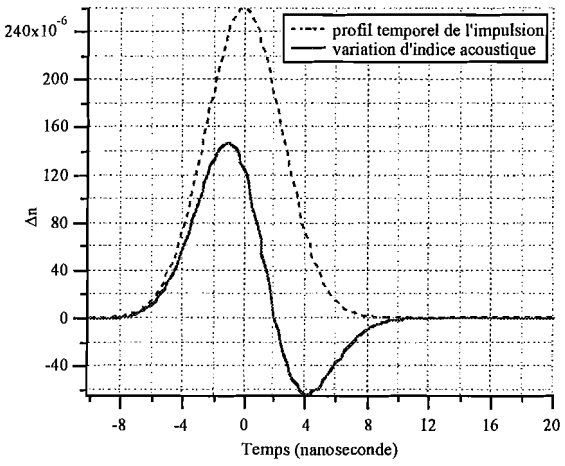


Figure I.24 : Courbe théorique d'une variation d'indice dynamique causée par le passage d'une onde acoustique (trait plein). En tiret est représenté le profil temporel de l'impulsion de pompe.

I.5. Conclusion.

Les matrices xérogels à base de précurseurs MTEOS présentent des propriétés mécaniques favorables pour une utilisation dans un système de protection. Bien que nous n'ayons pu évaluer le nombre de jours équivalent dans des conditions normales d'exposition à la dose d'UV reçue lors du test, le xérogel semble très résistant aux UV. Des expériences du même type ont été effectuées sur des matrices polymères. Elles ont mis en évidence des modifications des spectres de la matrice et de la molécule dopante.

Bien que moins dure que la silice fondue, la matrice xérogel possède des propriétés "cassantes" proches de celles du verre. Le dommage laser apparaît pour des fluences supérieures à 30 J/cm^2. De manière surprenante, la vitesse de propagation d'une onde acoustique dans une matrice xérogel est plus proche de celle d'un liquide plutôt que de celle d'un solide. Le coefficient de diffusion D de la matrice xérogel est très comparable à celui de la silice fondue.

Après avoir étudié quelques propriétés intrinsèques des matrices xérogels, nous présentons dans le chapitre suivant les bancs expérimentaux qui nous ont permis d'étudier les propriétés optiques non linéaires des matrices xérogels dopées et non dopées.

Chapitre II
Présentation des bancs de caractérisation expérimentaux

Au cours des travaux menés dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé plusieurs montages expérimentaux destinés à la caractérisation de divers mécanismes non linéaires. Appliqués à des expériences de limitation optique (chapitres III, IV, V et VII), à des expériences de Z-scan (chapitre IV) et à des expériences de pompe et sonde, ces montages sont cités de manière régulière tout au long du mémoire. L'usage de sources laser possédant des durées d'impulsions différentes (picoseconde et nanoseconde) et des longueurs d'onde différentes est nécessaire pour déterminer la nature des processus mis en jeu.

Nous avons donc voulu consacrer un chapitre pour décrire à la fois les sources laser et les montages optiques.

II.1. Caractéristiques des sources laser impulsionnelles.

Nous avons utilisé deux lasers commerciaux fabriqués par la société BMI. Dans le cadre de cette thèse, nous avons considéré ces sources comme des outils de travail servant à analyser les propriétés non linéaires des matériaux. Toutefois, des modifications ont été apportées dans chacune des cavités pour obtenir un profil de faisceau aussi proche que possible d'un mode TEM_{00} (par filtrage spatial intra-cavité). Aussi, des réglages fins ont été nécessaires pour améliorer à la fois la qualité de faisceau et la stabilité des impulsions. Nous décrivons succinctement les lasers et présentons des mesures quantitatives des profils temporels et spatiaux des impulsions.

II.1.A. Caractérisation de la source laser impulsionnelle picoseconde.

Le laser est un Nd :Yag pompé par lampe, à verrouillage de modes délivrant des impulsions très brèves à la longueur d'onde de 1,064 µm. Le verrouillage de mode est obtenu par la combinaison d'un colorant à absorption saturable et d'un modulateur acousto-optique. L'oscillateur engendre une enveloppe (train) constituée d'une dizaine d'impulsions. Un sélecteur d'impulsions isole une impulsion parmi les plus grandes impulsions constituant le train. Cette impulsion est ensuite amplifiée dans un amplificateur à double passage. La fréquence des tirs est 10 Hz. Le constructeur fournit une durée d'impulsion d'une trentaine de picosecondes à la longueur d'onde de 1,064 µm. Le faisceau infrarouge est ensuite doublé en fréquence dans un cristal de KDP (KH_2PO_4) afin d'obtenir la seconde harmonique. Nous obtenons finalement des impulsions picoseconde à la longueur d'onde de 532 nm.

Nous décrivons brièvement l'expérience d'autocorrélation que nous avons développée afin de mesurer la véritable durée de notre impulsion laser à 532 nm. Le principe consiste à engendrer dans un cristal doubleur (forte non-linéarité $\chi^{(2)}$) un faisceau signal de fréquence double 2ω, à l'aide de deux faisceaux croisés cohérents temporellement et spatialement à la fréquence ω. Un des faisceaux est retardé temporellement par rapport à l'autre. Nous mesurons le flux du signal créé en fonction du décalage temporel $\Delta\tau$.

Nous avons utilisé un cristal de BBO (β BaB_2O_4). Le détecteur est un photomultiplicateur sensible dans la partie bleue du spectre visible.

La figure II.1 représente une courbe d'autocorrélation. La courbe est ajustée par une gaussienne, dont la demi-largeur $\Delta\tau$ à 1/e est égale à 52,5 picosecondes. La largeur à mi-hauteur Δt_1 de l'impulsion est reliée à la largeur $\Delta\tau_1$ à mi-hauteur de la fonction d'autocorrélation par un coefficient correctif (expression (II.1))

$$\frac{\Delta\tau_1}{\Delta t_1} = \sqrt{2} \quad . \tag{II.1}$$

Notre impulsion possède une demi-largeur temporelle à 1/e égale à environ 37 picosecondes. Nous avons fait cette mesure juste après avoir changé le colorant absorbant saturable. Après quelques semaines d'utilisation, nous avons reproduit l'expérience. Nous mesurons des valeurs avoisinant 30 picosecondes. C'est cette valeur que nous retiendrons dans la suite du mémoire : **durée d'impulsion τ_p (demi-largeur 1/e du maximum) = 30.10^{-12} s.**

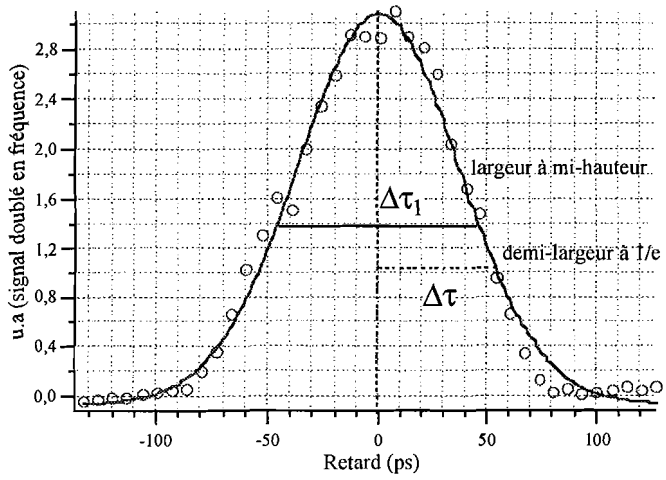


Figure II.1 : Courbe d'autocorrélation de l'impulsion picoseconde.

À l'aide d'une caméra CCD, nous avons enregistré le profil spatial du faisceau laser à 532 nm. Proche du mode fondamental TEM_{00}, nous pouvons ajuster le profil transverse du faisceau à l'aide d'une gaussienne (figure II.2).

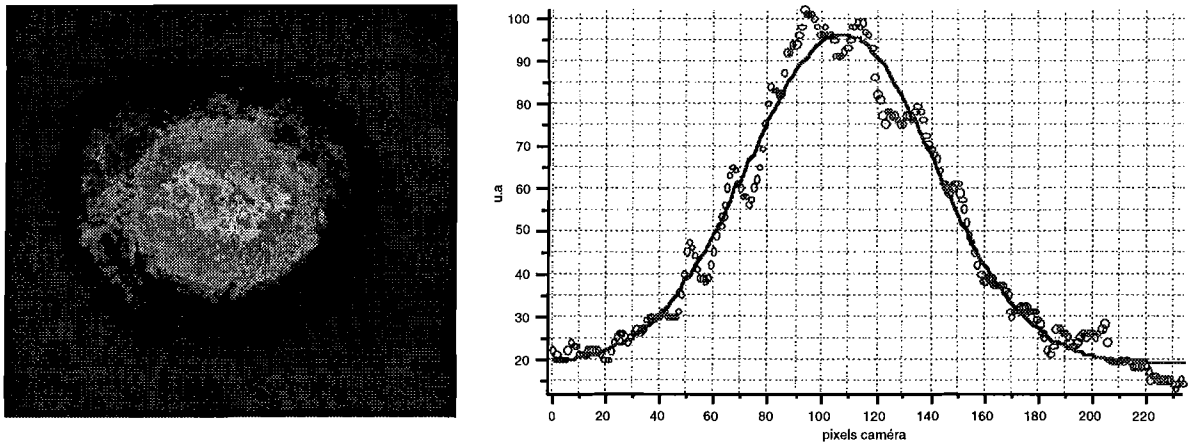


Figure II.2 : Profil spatial qualitatif du faisceau laser. Image CCD et coupe transverse. Le capteur CCD possède une dimension 6,6 mm x 8,8 mm.

II.1.B. Caractérisation de la source laser impulsionnelle nanoseconde.

Ce laser est également un laser commercial de la marque BMI. Il s'agit d'un Nd :Yag à modes verrouillés pompé par flash et doublé à 532 nm. Le verrouillage des modes est ici beaucoup plus simple et nécessite peu d'entretien, puisqu'il est réalisé à l'aide d'une cellule de Pockels. La mesure de la durée de l'impulsion est effectuée à l'aide d'une photodiode rapide (temps de montée 1 nanoseconde), et d'un oscilloscope large bande. **La demi-largeur temporelle τ_p de l'impulsion (demi-largeur 1/e du maximum) est estimée à 5 nanosecondes.**

La figure II.3 est une copie d'écran de l'oscilloscope donnée par la photodiode rapide. La figure II.4 est composée de l'image représentant le profil spatial enregistrés par une caméra CCD et d'une vue en coupe du profil spatial transverse.

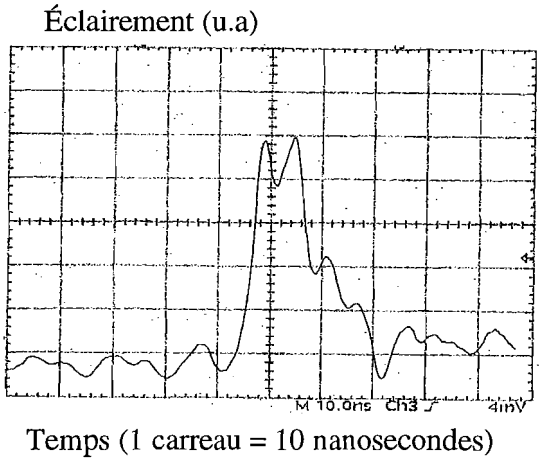


Figure II.3 : Profil temporel de l'impulsion nanoseconde.

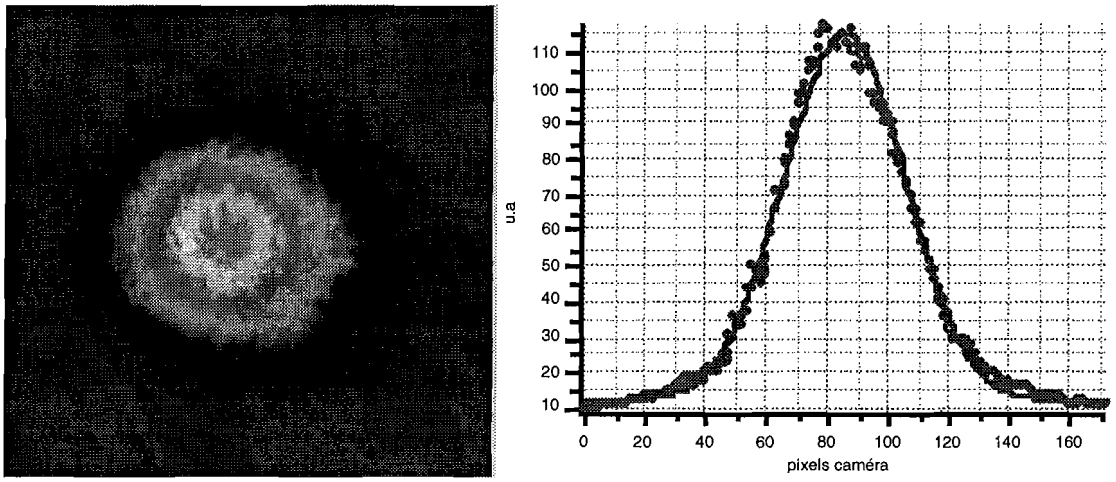


Figure II.4 : Profil spatial qualitatif du faisceau laser.

II.2. Montages appliqués aux expériences de limitation optique.

D'une manière générale, nous avons utilisé deux systèmes optiques d'ouvertures différentes. Le premier (ouvert à F/5) est orienté « système ». La géométrie du faisceau (spot de focalisation de très faible dimension, limité par diffraction) est typique d'une géométrie que l'on obtiendrait avec un véritable système opérationnel embarqué, illuminé par un laser situé à très grande distance. Vis à vis d'une menace laser ce banc ouvert à F/5 est donc plus réaliste que celui ouvert à F/34. Le second banc (ouvert à F/34) nous a permis de caractériser nos matériaux dans une géométrie différente (les spots de focalisation sont plus larges). Ces montages sont employés avec deux sources laser impulsionnelles (nanoseconde et picoseconde). Nous présentons donc les caractéristiques de chaque montage.

II.2.A. Caractérisation du système ouvert à F/5

Le système complet (figure II.5) est composé de trois lentilles dont la première (L_1) est un doublet achromatique de focale 100 mm et de diamètre utile 20 mm. La lentille de reprise (L_2) possède une focale de 40 mm et est plus ouverte que L_1 (environ F/4). Derrière la lentille L_2, nous plaçons une lentille L_3 de très longue focale (1 mètre). La pupille de sortie située devant L_3 est l'image conjuguée de la pupille d'entrée confondue en L_1, de sorte que tous les rayons parallèles à l'axe optique entrant dans L_1 ressortent par L_3 sans être obturés. Afin d'illuminer uniformément la pupille d'entrée L_1, il a été nécessaire d'étendre le faisceau laser d'excitation à l'aide d'un système afocal.

Une partie des expériences a été réalisée avec ce banc (étude des absorbants saturables inverses dans le chapitre III et de l'absorption à deux photons dans le chapitre V) pour les caractérisations orientées systèmes intégrés.

Nous nous sommes rendus compte dans les expériences de limitation optique, qu'à très fort flux, une partie de l'énergie était obturée par l'iris de la lentille L_3. Ces pertes par diffusion ou par réfraction non linéaire représentent une gêne pour l'étude des mécanismes d'absorption non linéaire. C'est pourquoi nous avons volontairement retiré les lentilles L_2 et L_3 dans le cas où nous ne souhaitions nous intéresser uniquement qu'aux propriétés d'absorption non linéaires. Ces deux lentilles sont alors remplacées par d'autres lentilles plus ouvertes. Tout le flux est alors collecté sur le détecteur.

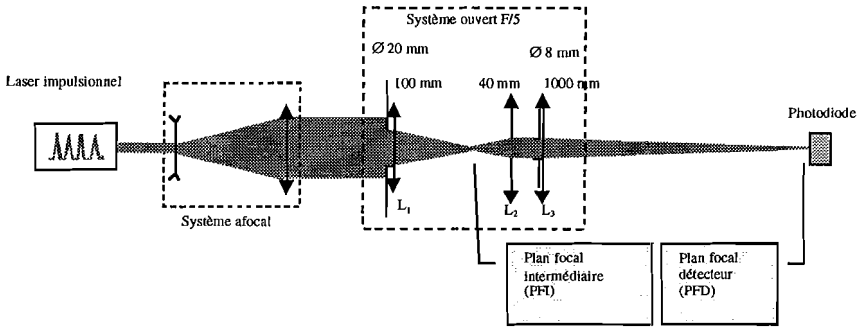


Figure II.5 : Schéma expérimental pour l'utilisation du système ouvert à F/5. Le grandissement entre le plan focal détecteur et le plan focal intermédiaire est x 25.

II.2.A.1. Étude du banc en régime impulsionnel picoseconde

L'énergie délivrée par le laser à la longueur d'onde 532 nm avoisine 6,5 mJ. Une fois le faisceau étendu avec l'afocal, l'énergie disponible est réduite à 1,5 mJ.

Il nous reste à mesurer le diamètre du spot laser dans le plan focal intermédiaire, puisque l'échantillon limiteur est placé précisément dans cette position. On s'attend à une dimension avoisinant quelques micromètres. Nous disposons d'une caméra CCD de résolution spatiale 27 µm. En plaçant le capteur dans le plan focal intermédiaire, un seul pixel est éclairé. Nous effectuons alors une mesure indirecte en positionnant le capteur CCD dans le plan focal détecteur. Compte tenu du grandissement de 25 entre ces deux plans, nous pouvons en déduire la taille du spot dans le plan intermédiaire.

La figure II.6 est une vue en coupe du profil spatial mesuré dans le plan focal détecteur. Bien que nous devrions mesurer une tache d'Airy correspondant à la réponse percussionelle de la lentille L_1, nous ajustons les poins expérimentaux avec une gaussienne. Le waist (rayon du spot laser au plan focal intermédiaire) est approximativement égal à **2,5 ± 0,2 µm** (demi-largeur à $1/e^2$ du maximum). **La longueur de Rayleigh ($Zr = \pi w^2/\lambda$) associée au waist est égale à environ 37 µm.**

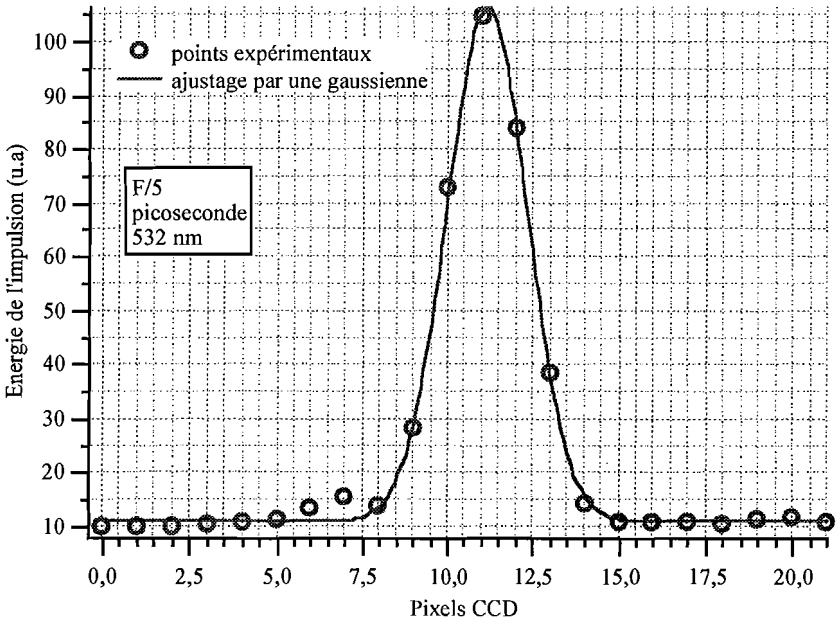


Figure II.6 : Vue en coupe du profil spatial du faisceau dans le plan focal détecteur (correspondant à l'image du plan focal intermédiaire agrandie vingt-cinq fois).

II.2.A.2. Étude du banc en régime impulsionnel nanoseconde

L'énergie disponible en entrée de pupille est également 1,5 mJ. Nous mesurons de la même manière le profil spatial du faisceau laser dans le plan focal détecteur (figure II.7).

Nous déduisons de cette mesure une valeur de **2,8 ± 0,2 µm** dans le plan focal intermédiaire. **La longueur de Rayleigh est ici égale à 46,3 µm.**

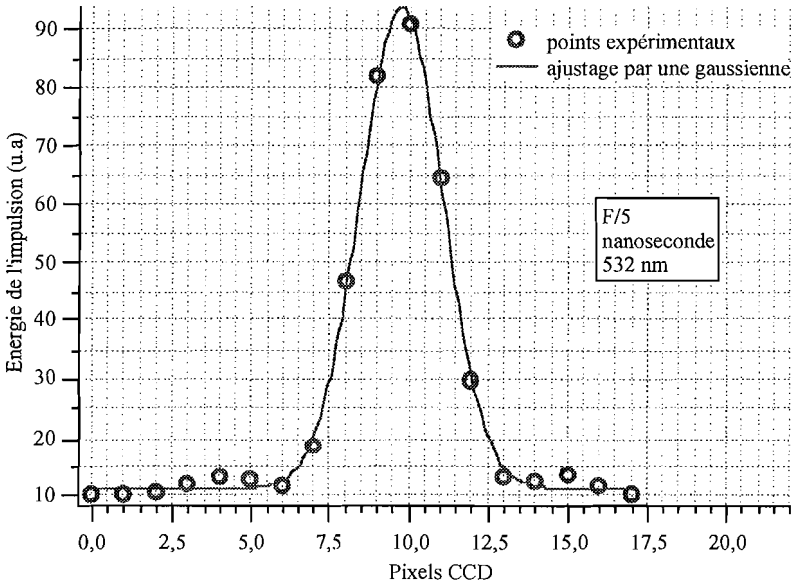


Figure II.7 : Vue en coupe du profil spatial du faisceau laser dans le plan focal détecteur.

II.2.B. Caractérisation du système ouvert à F/34

Nous avons développé ce banc afin d'obtenir un spot de focalisation plus large que dans le banc ouvert à F/5. Ce banc nous a permis d'étudier plus précisément l'aspect « propriétés matériau » des échantillons non linéaires.

II.2.B.1. Caractéristiques du montage en régime picoseconde

Le schéma expérimental est représenté sur la figure II.8. La voie de référence permet de contrôler en temps réel l'énergie de sortie du laser. Dans la voie de mesure, tout le flux est collecté par une lentille de grande ouverture (F/5). Le flux sortant est alors refocalisé sur la photodiode de mesure D_2.

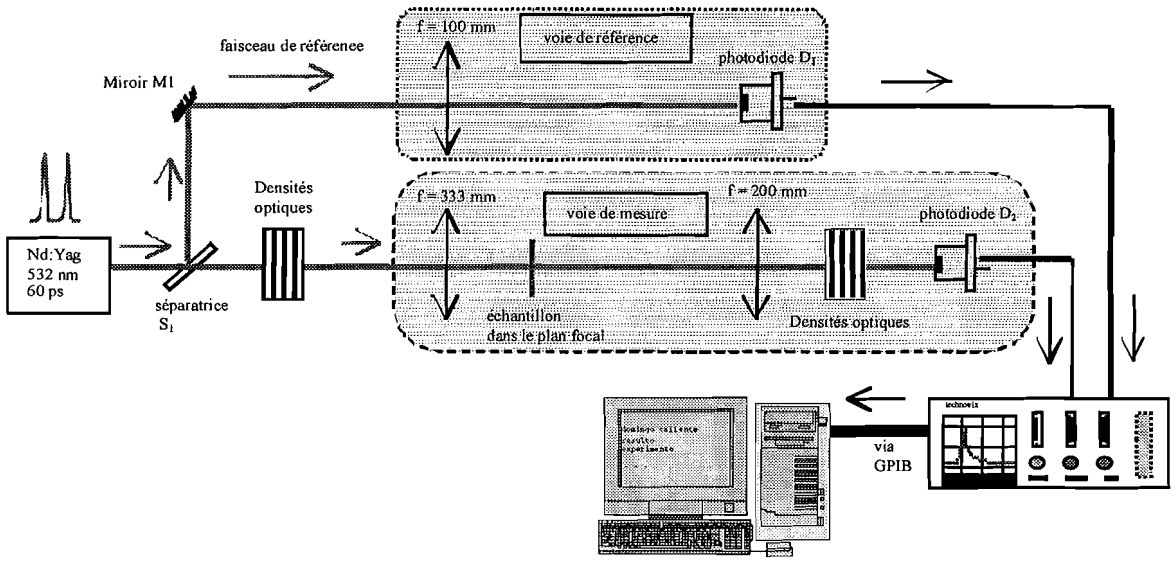


Figure II.8 : Représentation du banc expérimental.

Pour mesurer la taille du faisceau au foyer, nous mesurons la divergence totale θ du faisceau à l'aide d'une caméra CCD. Nous procédons de la manière suivante : connaissant la position exacte du foyer, nous éloignons la caméra d'une distance z et mesurons le diamètre 2w(z) du spot laser à $1/e^2$ du maximum à l'aide de notre logiciel d'acquisition vidéo. Nous répétons cette mesure pour plusieurs distances z (figure II.9).

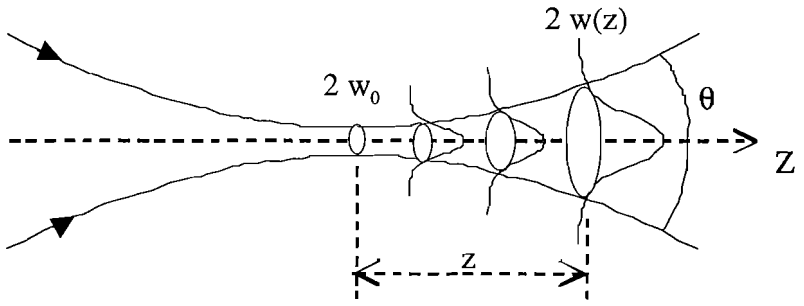


Figure II.9 : Mesure de la divergence du faisceau pour déterminer la valeur du waist w_0 au foyer.

Nous faisons l'hypothèse d'un spot spatial rigoureusement gaussien et dont la loi de propagation est gouvernée par l'équation (II.2) :

$$w(z)^2 = w_0^2\left(1+\left(\frac{z}{Z_r}\right)^2\right) \qquad \text{(II.2)}$$

avec w_0 le waist au foyer, et Z_r la longueur de Rayleigh.

La divergence totale θ du faisceau est reliée au waist w_0, par l'équation (II.3) :

$$2w_0 = \frac{4\lambda}{\pi\theta} \quad . \tag{II.3}$$

Nous trouvons ainsi une valeur de w_0 égale à **18 ± 1 µm. La longueur de Rayleigh associée est ici égale à 1,9 mm.**

II.2.B.2. Caractéristiques du montage en régime nanoseconde

Le montage est sur le principe identique au banc picoseconde. Toutefois, les sources laser ne possédant pas les mêmes dimensions caractéristiques, nous utilisons une lentille de focale 100 mm en amont de l'échantillon.

Nous pratiquons la même méthode que précédemment pour mesurer la taille du spot laser au foyer. En mesurant la divergence naturelle après la focalisation, nous trouvons une valeur de w_0 égale approximativement à **17,5 ± 1 µm. La longueur de Rayleigh associée est ici égale à 1,8 mm.**

II.3. Montages expérimentaux appliqués aux expériences de pompe-sonde et de Z-scan.

II.3.A. L'autocorrélateur

L'autocorrélateur que nous avons développé pour la mesure de la durée d'impulsion de notre laser picoseconde est typiquement une expérience de pompe-sonde à une longueur d'onde. Le faisceau sonde et le faisceau pompe proviennent de la même source impulsionnelle et sont séparés en deux voies (figure II.10). Afin de couvrir un décalage temporel de 300 picosecondes, l'impulsion de sonde doit être translatée spatialement de 90 mm (300.10^{-12} s x 3.10^8 m/s). Ce procédé est tout particulièrement intéressant pour la mesure des temps de vie transitoires dans les mécanismes d'absorption saturable inverse. Faute de temps, nous n'avons malheureusement pas développé une telle expérience pour étudier les caractéristiques spectroscopiques de nos échantillons. Pour satisfaire cette étude, il serait nécessaire d'obtenir un décalage temporel de quelques nanosecondes, et donc de translater le faisceau sonde de quelques dizaines de centimètres.

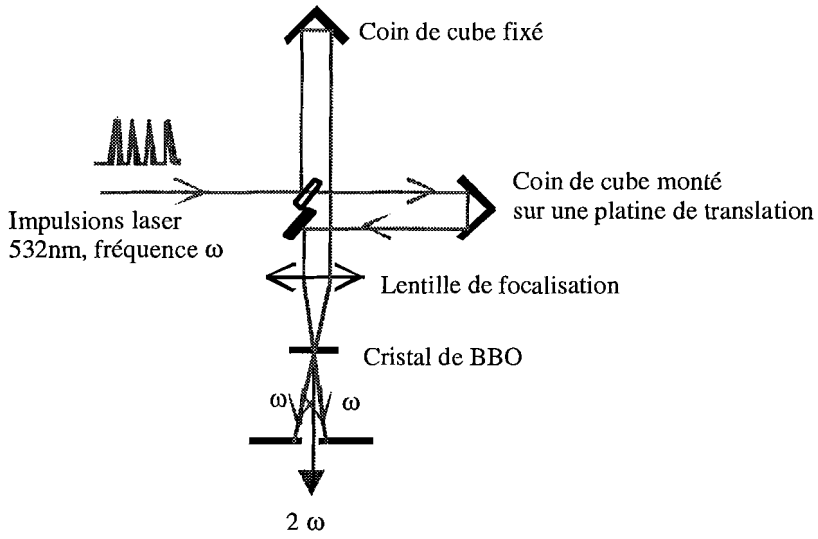


Figure II.10 : Expérience de pompe sonde à une longueur d'onde de 532 nm appliquée à l'autocorrélateur.

II.3.B. Pompe-sonde à deux faisceaux

Les expériences de pompe et sonde que nous avons développées font intervenir deux faisceaux indépendants. Le faisceau de pompe est le laser Nd :Yag impulsionnel à 532 nm, et le faisceau sonde est un laser HeNe continu à 633 nm (rouge) ou 547 nm (vert). Toutes ces expériences ont été appliquées dans le système ouvert à F/34 en régime impulsionnel nanoseconde (figure II.11). Bien que ce type de montage ne permette pas d'étudier les mécanismes moléculaires de temps de vie inférieur à la durée de l'impulsion, nous avons pu étudier les mécanismes d'origine thermique (cf chapitre IV). Le faisceau de référence permet de contrôler en temps réel l'énergie du laser de pompe. Sur la voie de mesure, le trajet du faisceau laser HeNe (faisceau sonde) est réglé pour passer à travers un iris désigné « iris ∅2 » sur la figure II.11. Le faisceau laser Nd : Yag peut être translaté par l'intermédiaire d'une lame épaisse S_2. Dans le chapitre I, nous décrivons plus en détail la fonction de chaque élément du montage pour la mesure du temps de diffusion thermique et de la vitesse de propagation acoustique.

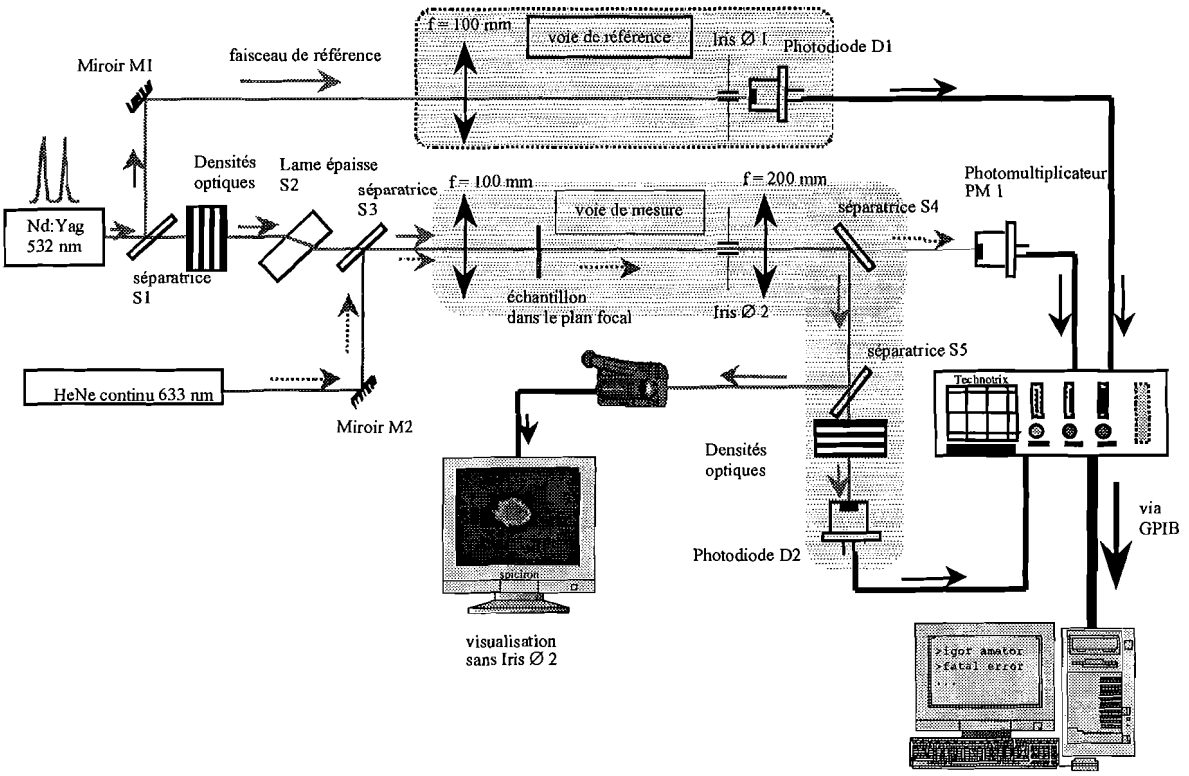


Figure II.11 : Montage expérimental de pompe et sonde à deux longueurs d'onde en régime nanoseconde.

II.3.C. Banc expérimental de Z-scan

Toutes les expériences liées à l'étude des mécanismes de réfraction non linéaires ont été pratiquées dans le système ouvert à F/34 (dans les deux régimes impulsionnels). Les expériences de Z-scan ont été effectuées à un seul faisceau (le faisceau impulsionnel à 532 nm). Le banc de référence (voir figure II.11) est identique au banc de mesure. Les deux iris (« iris ∅ 1 » et « iris ∅ 2 ») sont placés sur le centre du faisceau. Le diamètre de ces iris est 1 mm, et ils sont placés 40 cm derrière le plan de focalisation. Tenir compte d'une référence améliore le rapport signal à bruit des mesures. La caméra CCD permet de positionner avec précision les iris « iris ∅ 1 et ∅ 2 » sur le centre du faisceau laser. Le système d'acquisition est commun à toutes nos expériences. Un ordinateur récupère en temps réel les données affichées par l'oscilloscope numérique.

II.4. Caractéristiques de la source accordable à 620 nm en régime nanoseconde

La caractérisation de nos matériaux a été essentiellement menée à la longueur d'onde de 532 nm. Toutefois, dans le cadre de l'étude des matériaux limiteurs utilisant le mécanisme de l'absorption à deux photons, nous avons utilisé une source laser accordable dans le visible. Nous décrivons ici brièvement le montage expérimental (figure II.12).

Le laser à colorant est constitué d'un milieu amplificateur (colorant de sulforhodamine 640 dilué dans l'eau), de trois miroirs M1, M2 et M3 traités et d'un prisme. Le prisme permet d'accorder la longueur d'onde. Le colorant présente une émission maximale vers 620 nm. Le milieu est pompé par le laser impulsionnel Nd : Yag à 532 nm, de durée d'impulsion 10 nanosecondes délivrées à une cadence variable de 1 à 20 Hz. En sortie de cavité, le filtre élimine le faisceau vert et transmet le faisceau rouge.

L'usage d'un spectromètre nous a permis de vérifier la longueur d'onde d'émission laser. Nous avons donc travaillé à 620 nm. Le faisceau est ensuite étendu dans un système afocal puis nous avons caractérisé nos échantillons dans le système ouvert à F/5.

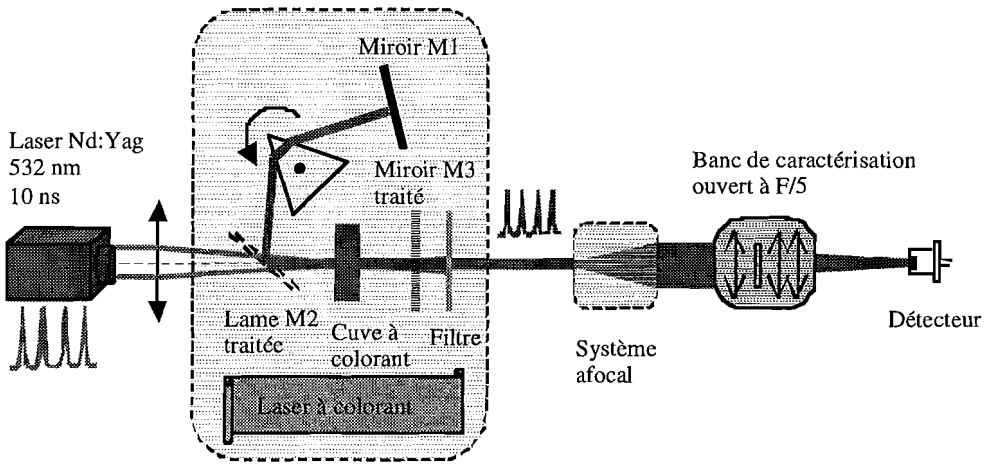


Figure II.12 : Schéma expérimental du banc de caractérisation nanoseconde à la longueur d'onde de 620 nm.

Le profil temporel du faisceau est comparable à celui de l'impulsion de pompe, la durée totale de l'impulsion est d'environ 10 nanosecondes (à 1/e du maximum). Bien que légèrement elliptique, le profil spatial (figure II.13) est proche d'un mode TEM_{00}. Une mesure avec la caméra donne **un rayon moyen de 6,2 µm** (les profils transverses du petit et grand axe donnent respectivement des waists de 4,6 µm et 7,7 µm), **la longueur de Rayleigh associée est égale à 195 µm**. Les dimensions obtenues ici ne sont pas aussi faibles que celles mesurées à 532 nm. L'énergie délivrée par le laser à colorant est d'environ **230 microjoules**. Le choix du grandissement du système afocal est un compromis entre une énergie suffisamment élevée et une

focalisation suffisamment forte dans le système ouvert à F/5. En étendant trop fortement le faisceau avec le système afocal, beaucoup d'énergie est perdue alors que la focalisation est peu améliorée dans le plan focal du système ouvert à F/5. Le système afocal n'est donc pas optimisé pour couvrir uniformément la pupille d'entrée du banc de caractérisation. C'est pourquoi le spot de focalisation n'est pas limité par diffraction.

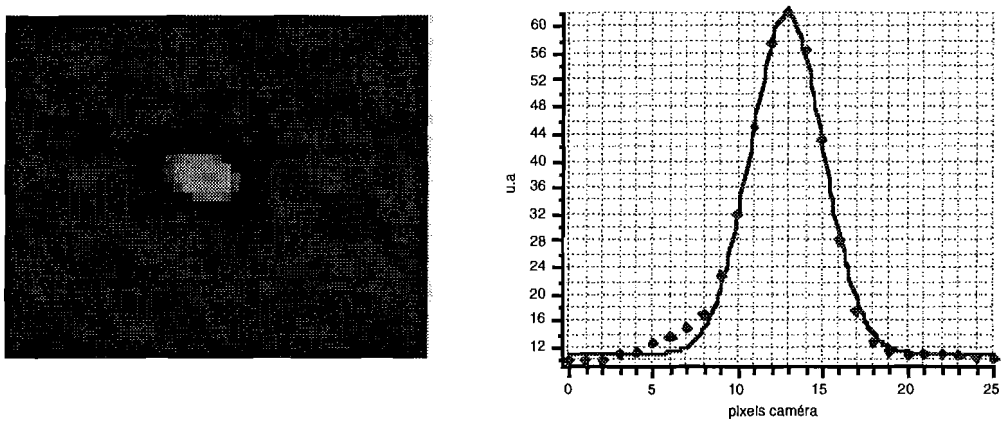


Figure II.13 : Profil spatial et vue en coupe. Ajustage par une gaussienne.

II.5. Résumé des caractéristiques des bancs expérimentaux

Nous résumons sur les deux figures suivantes les densités d'énergie (figure II.14) et éclairements (figure II.15) que l'on obtiendrait dans chacun des bancs expérimentaux en prenant comme énergie incidente l'énergie maximale délivrée par la source de caractérisation. Pour la longueur d'onde de 532 nm, l'énergie disponible dans chacun des bancs expérimentaux est environ 1,5 mJ. Elle ne vaut que 150 µJ pour la longueur d'onde de 620 nm (laser à colorant).

Ces figures montrent que l'on peut atteindre des densités d'énergie théoriques supérieures à 10^4 J/cm^2, correspondant à des éclairements supérieurs à 10^{14} W/cm^2. Dans la pratique, nous n'atteignons jamais ces valeurs car il apparaît un phénomène de claquage de l'air, créant de l'autodiffusion. Pour les spots les plus petits (2,5 et 2,8 µm), la densité d'énergie est divisée par mille lorsqu'on se déplace de 1,5 mm. Cela démontre qu'une très faible erreur de positionnement (quelques centaines de micromètres) peut avoir des conséquences dramatiques sur la tenue au flux des échantillons. Ces courbes sont à comparer avec les épaisseurs de nos échantillons. Les plus faibles font quelques dizaines de micromètres, puis 500 micromètres, 1, 2 et 10 millimètres. Les plus épais sont auto-protégés car la face avant de l'échantillon est éloignée du foyer. Les plus minces risquent de s'endommager plus rapidement.

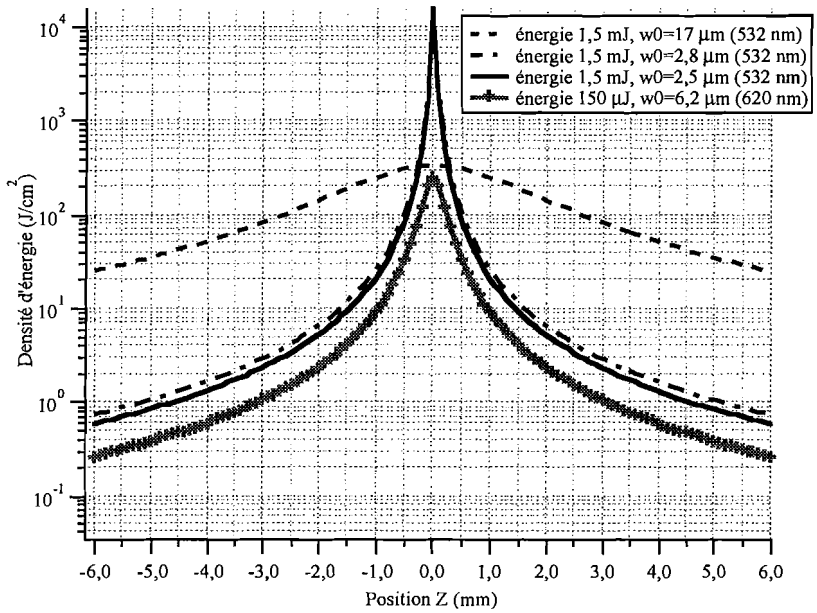


Figure II.14 : Répartitions de la densité d'énergie pour différentes positions de l'échantillon dans chacun des bancs expérimentaux. L'énergie maximale vaut 1,5 mJ (à 532 nm) et 150 µJ (à 620 nm).
Les pointillés désignent le système ouvert à F/34 (F/34 ps et ns), (532 nm, en régime nanoseconde et picoseconde avec un waist au foyer égal à w_0= 17 µm).Les pointillés traits-points (F/5 ns) désignent le système ouvert à F/5, (532 nm, en régime nanoseconde avec un waist au foyer égal à w_0=2,8 µm).
Le trait plein (F/5 ps) désigne le système ouvert à F/5, (532 nm, en régime picoseconde avec un waist au foyer égal à w_0=2,5 µm). Le trait plein + croix (F/5 ns colorant) désigne le système ouvert à F/5, (620 nm, en régime nanoseconde avec un waist au foyer égal à w_0=6,2 µm).

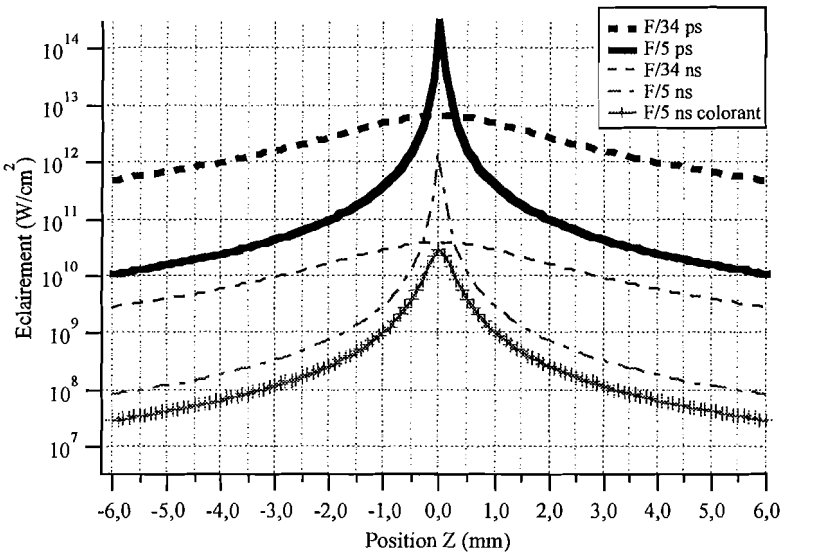


Figure II.15 : Répartitions de l'éclairement pour différentes positions de l'échantillon dans chacun des bancs expérimentaux. L'énergie maximale vaut 1,5 mJ (à 532 nm) et 150 µJ (à 620 nm). Les courbes en « gras » correspondent aux impulsions de durée 30 ps et les courbes « fines » aux impulsions de durée 5 ns. Les tirets gras (F/34 ps) désignent le système ouvert à F/34 à 532 nm en régime picoseconde avec un waist au foyer de 17 µm. Le trait plein gras (F/5 ps) désigne le système ouvert à F/5 à 532 nm en régime picoseconde avec un waist au foyer égal à 2,5 µm. Les tirets fins (F/34 ns) désignent le système ouvert à F/34 à 532 nm en régime nanoseconde avec un waist de 17 µm. Les pointillés traits-points (F/5 ns) désignent le système ouvert à F/5 à 532 nm en régime nanoseconde avec un waist de 2,8 µm. Le trait plein + croix (F/5 ns colorant) désigne le système ouvert à F/5, (620 nm, en régime nanoseconde avec un waist au foyer égal à w_0=6,2 µm).

II.6. Conclusion sur les bancs expérimentaux.

Les bancs expérimentaux ont été élaborés pour étudier des spécificités non linéaires des matériaux. Nous verrons dans le chapitre suivant que les performances d'un même matériau non linéaire dépendent de la géométrie de faisceau (banc ouvert à F/5 et F/34). C'est pourquoi, pour étudier par exemple uniquement l'influence de la durée d'impulsion, nous avons dû caractériser le matériau avec la même géométrie de faisceau. Les faisceaux laser picoseconde et nanoseconde possèdent en sortie de cavité des géométries assez différentes. Nous avons dû corriger ces différences pour obtenir dans la mesure du possible des caractéristiques géométriques assez semblables. Dans les chapitres suivants, pour chaque expérience, nous rappelons le type de banc (sans le décrire) en le désignant par « système ouvert à F/5 ou à F/34 », en rappelant quand même les caractéristiques essentielles.

Chapitre III
L'absorption saturable inverse

Nous rappelons dans une première partie le principe de l'absorption saturable inverse (ASI) dans les milieux moléculaires. Nous discutons ensuite des diagrammes énergétiques décrivant le mécanisme d'ASI. La troisième partie est consacrée à l'étude de phtalocyanines encagées dans des matrices xérogels et polymères. Ces molécules sont fournies par le groupe de recherche Thomson-CSF-LCR. De nouvelles porphyrines substituées encagées dans les matrices xérogels à l'École Polytechnique sont étudiées dans la quatrième partie.

III.1. Principe du mécanisme d'absorption saturable inverse

L'absorption saturable inverse (ASI) est un mécanisme d'absorption non linéaire faisant intervenir les niveaux moléculaires excités. Les molécules organiques présentant un comportement d'ASI sont caractérisées par une absorption plus forte des états excités comparativement à l'état fondamental.

Aussi longtemps que le flux de photons est faible, la molécule absorbe dans son état fondamental (régime linéaire). Pour un flux de photons plus élevé (fort éclairement), la population des états excités tend à être dominante vis à vis de celle de l'état fondamental. Puisque les niveaux excités ont une probabilité plus grande d'absorber un photon, alors l'absorption globale de la molécule devient plus forte (régime non linéaire) : **la transmission diminue.**

Le processus d'interaction peut être décrit à l'aide du diagramme de Jablonski [Birks] (figure III.1 que nous décrirons dans la partie III.2). Nous présentons dans la deuxième partie du chapitre les différents schémas possibles et décrivons le type d'approximation qui est associé à chacune de ces représentations.

Les molécules organiques présentant ce type de mécanisme non linéaire sont de très bons candidats pour obtenir des limiteurs optiques passifs. Parmi les molécules couramment utilisées, on peut citer les phtalocyanines [Henari 1997] et ses dérivés (les naphtalocyanines), les porphyrines substituées [Chen 1996], les fullerènes [Klimov 1997] et ses dérivés [Henari 1992]. Le greffage de radicaux (chaînes organiques) sur ces molécules est plus que jamais d'actualité pour accroître les performances de limitation. Le greffage de radicaux permet d'améliorer la stabilité des molécules et de modifier les propriétés spectroscopiques (décalage des bandes d'absorption).

Le temps de réponse d'une molécule ASI est instantané en raison des fortes déformations du cortège électronique: des expériences de limitation en régime impulsionnel femtoseconde ont été démontrées (Thèses de M. Brunel [Brunel 1996] et M. Pittman [Pittman 1997]). Ceci permet de faire face à une menace laser dont la durée d'impulsion est ultra courte (femtoseconde à nanoseconde). La fenêtre spectrale sur laquelle la molécule est efficace a en général une largeur de 100 nm. Elle est par conséquent insuffisante pour couvrir l'ensemble du spectre visible, ce qui constitue un inconvénient pour la protection contre les lasers agiles en fréquence. Des mélanges de molécules sont réalisables et permettent de s'affranchir de ce type de problème. Toutefois d'autres difficultés, liées à l'agrégation des molécules entre elles ou à des interactions intramoléculaires peuvent apparaître. Il est alors possible d'empiler les molécules indépendemment les unes par rapport aux autres en les déposant en couche mince. La technique sol-gel permet ce genre de manipulation.

Un autre inconvénient de l'utilisation d'une molécule ASI est sa forte coloration. De manière générale, les chromophores utilisés possèdent un pic d'absorption (la bande Q) dans le spectre rouge du visible. Cette coloration peut nuire au confort visuel. De la même manière, des mélanges de chromophores peuvent pallier cet inconvénient. Le choix des composants dépend principalement de leur spectre d'absorption et de leur concentration. Le mélange obtenu peut ainsi présenter une relative neutralité dans le triangle des couleurs.

Nous présentons dans la seconde partie les différents diagrammes énergétiques utilisés pour décrire les processus ASI, et discuterons du meilleur choix pour des applications s'étendant du régime impulsionnel femtoseconde à nanoseconde.

Nous nous intéressons dans une troisième partie à la famille des phtalocyanines. Nous présentons des expériences préliminaires de limitation optique obtenues avec une molécule de chloro-alumino-phtalocyanine en étudiant l'influence du profil incident. Nous présentons ensuite une étude complète des résultats obtenus avec des molécules de phtalocyanines d'étain et des phtalocyanines de silicium substituées.

Dans une quatrième partie, nous examinons les performances en limitation optique de nouvelles porphyrines de platine et de zinc bromées.

Quand l'intégration des molécules dans des matrices xérogel massives a été possible, nous comparons les performances obtenues avec une solution équivalente.

Nous discuterons du choix de la configuration géométrique et des caractéristiques des échantillons testés.

III.2. Présentation des schémas d'énergie

Les molécules organiques que nous étudions possèdent des bandes d'absorption dans une partie du spectre visible. Dans nos applications à la limitation optique, il est impératif que la longueur d'onde d'utilisation se situe loin d'une résonance, puisque la transmission linéaire doit être élevée (70 %). Ainsi, il est raisonnable d'affirmer que le photon absorbé excite la molécule dans un niveau vibrationnel de l'état excité. Le temps de vie de cet état étant généralement très court (la centaine de femtosecondes), l'inversion de population à cette longueur d'onde est très faible. Par conséquent, quel que soit le niveau d'énergie où s'effectuent des transitions intra-bandes, **nous négligeons la désexcitation par émission stimulée**, car les durées d'impulsions laser expérimentales sont de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes à quelques nanosecondes.

Le schéma le plus complet fait intervenir les états singulets S_n et triplets T_n de la molécule (figure III.1). Chaque niveau d'énergie est décomposé en sous-niveaux caractérisant les états vibrationnels. Le temps de relaxation intrabande τ_{nr} est très rapide (sub-picoseconde). Ainsi la molécule se désexcite non radiativement vers la couche de plus basse énergie de l'état excité et s'y maintient avec un temps caractéristique correspondant à la durée de vie du niveau, puis se désexcite via une relaxation radiative ou non radiative vers un état énergétique plus profond. La désexcitation des premiers états excités S_1 et T_1 s'effectue de manière radiative. L'émission spontanée de l'état singulet S_1 est caractérisée par de la **fluorescence**, la transition s'effectuant entre deux états de même multiplicité (singulet-singulet). La durée de vie τ_{S1} est typiquement de quelques nanosecondes. L'état triplet se désexcite par **phosphorescence** (transition entre deux états de multiplicité différente, triplet-singulet) avec un temps de vie τ_{T1} beaucoup plus long d'environ quelques microsecondes. Le croisement inter-système (passage de S_1 vers T_1) s'effectue non radiativement avec un temps de passage τ_{ST} de l'ordre de la nanoseconde. Les deuxièmes états excités S_2 et T_2 ainsi que les niveaux d'ordre supérieurs S_n et T_n possèdent des temps de relaxation courts (très inférieurs à la picoseconde).

Un schéma à six niveaux ou plus permet de décrire finement les processus d'interaction à condition de connaître chacun des paramètres spectroscopiques intervenant dans le système. Des expériences de pompe-sonde résolues en temps en régime femtoseconde permettent de remonter à certains paramètres tels que les durées de vie des états excités et de quantifier les rendements quantiques du passage de l'état singulet vers l'état triplet. Mais, à moins de connaître les valeurs de tous les paramètres et, sous certaines conditions d'utilisation, l'usage d'un tel diagramme est superflu.

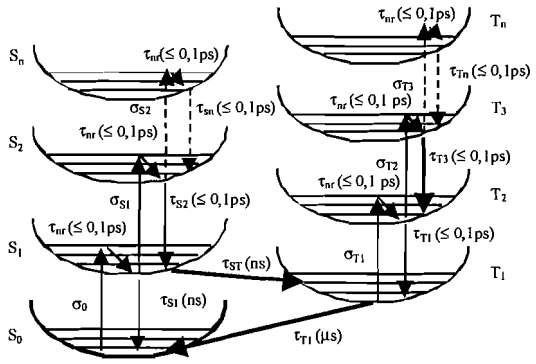


Figure III.1 : Diagramme de Jablonski à plusieurs niveaux d'énergie. Etats singulets S_n et états triplets T_n. Temps de vie des niveaux singulets et triplets: τ_{Sn} et τ_{Tn}. Section efficace d'absorption des niveaux d'énergie σ_{Sn} et σ_{Tn}. Désexcitation non radiative intra-bande: τ_{nr}.

III.2.A. Simplification du système

Pour une caractérisation pratique en régime impulsionnel nanoseconde, l'utilisation d'un système à 5 niveaux (figure III.2) semble plus approprié, à la seule condition de connaître tous les paramètres spectroscopiques. La participation des niveaux supérieurs est éliminée, puisqu'en raison de leur faible durée de vie (sub-picoseconde) comparée à l'échelle de la nanoseconde, nous pouvons considérer que les populations des états excités supérieurs sont négligeables par rapport aux couches plus profondes. Le passage inter-système τ_{ST} n'est pas à négliger, car la longue durée de vie de l'état triplet T_1, ainsi que sa forte section efficace d'absorption sont très intéressants pour la limitation.

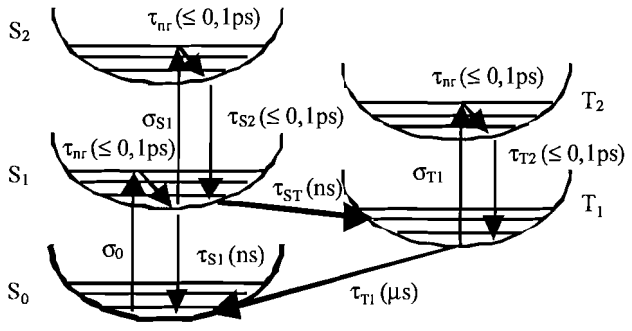


Figure III.2 : Elimination des états de plus haute énergie. Diagramme de Jablonski à 5 niveaux d'énergie. Prise en compte des états singulets S_0, S_1 et S_2 et des états triplets T_1 et T_2. Temps de vie des niveaux singulets: τ_{S1} et τ_{S2} puis des états triplets: τ_{T1} et τ_{T2}. Section efficaces d'absorption des niveaux d'énergie $\sigma_{0,}$, σ_{S1}, σ_{T1}. Désexcitations non radiatives intra-bande: τ_{nr}.

III.2.B. Système à trois niveaux d'énergie

III.2.B.1. Régimes femtoseconde et picoseconde

Dans le cas où la probabilité de transition ($1/\tau_{ST}$) entre S_1 et T_1 est faible, ce n'est pas la peine d'utiliser le modèle à 5 niveaux pour étudier ces phénomènes. On peut alors travailler avec un modèle simplifié qui ne fait intervenir que 3 niveaux (Figure III.3). **Ce système est suffisant pour décrire les processus en régime picoseconde et sub-picoseconde (quelques centaines de femtosecondes), car les états triplet n'interviennent pas.** Dans ces deux régimes impulsionnels, seuls les états singulets sont pris en compte et il est possible de déterminer la véritable section efficace d'absorption de l'état excité S_1.

À noter toutefois qu'en présence d'impulsions sub-picosecondes, il faut tenir compte de la population de l'état singulet S_2 car le temps de vie de ce niveau est comparable à la durée de l'impulsion. De plus, compte-tenu des durées de vie des états vibrationnels, les processus de désexcitation par effet stimulé du niveau S_1 ne doivent pas être négligés [Hughes 1993, Hughes 1996, Pittman 1997].

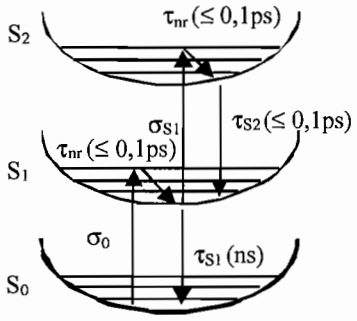


Figure III.3 : Diagramme de Jablonski simplifié faisant intervenir uniquement les états singulets. Le temps de passage intersystème τ_{ST} étant de l'ordre de la nanoseconde, ce diagramme est bien adapté pour une étude en régime sub-nanoseconde.

III.2.B.2. Régime nanoseconde

En toute rigueur, le système à 5 niveaux est le mieux adapté pour décrire le fonctionnement en régime impulsionnel nanoseconde. Dans le cas où la probabilité ($1/\tau_{ST}$) est négligeable devant ($1/\tau_{S1}$), le modèle à trois niveaux de la figure III.3 s'applique. Toutefois, dans le cas où la valeur des paramètres τ_{ST} et σ_{T1} est inconnue, il est toujours possible de décrire le fonctionnement à l'aide d'un schéma à 3 niveaux (figure III.4), en introduisant une section efficace d'absorption effective σ_{eff} et un temps de vie τ_{eff} du premier niveau excité H^*.

La section efficace effective σ_{eff} est reliée aux sections efficaces des deux niveaux excités pondérés par le taux de population de chacun des niveaux. La durée de vie effective τ_{eff} du niveau excité équivalent H^* dépend du temps de vie de chacun des niveaux S_1 et T_1, mais aussi du taux de passage de l'état singulet S_1 vers l'état triplet T_1. Dans le chapitre VI (simulation), nous verrons plus en détail l'influence des paramètres sur les courbes de limitation. L'usage des paramètres effectifs est pratique à des fin de modélisation, mais ne nous renseignent pas sur la nature des mécanismes, ni sur leurs valeurs. La population du second niveau excité H^{**} est négligeable en raison du très faible temps de vie de ce niveau devant la durée d'impulsion nanoseconde.

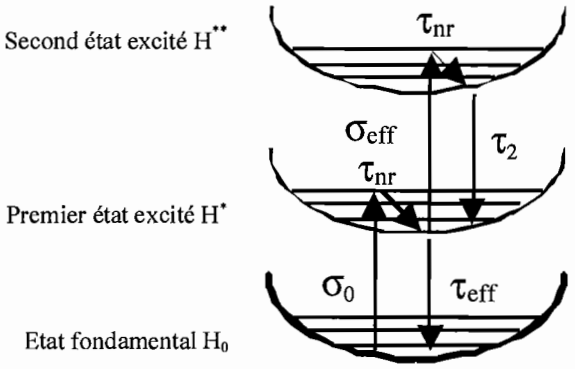


Figure III.4. : Diagramme de Jablonski à trois niveaux. Les paramètres spectroscopiques σ_{eff} et τ_{eff} sont effectifs dans la mesure où ils ne font que refléter le comportement de la molécule.

III.3. Famille des phtalocyanines

Les complexes organo-métalliques de la famille des phtalocyanines font l'objet de nombreuses études, tout particulièrement sur l'influence du greffage de radicaux R ou de l'atome central sur les caractéristiques spectroscopiques et sur les propriétés chimiques et physico-chimiques de la molécule [Perry 1994].

La structure d'une phtalocyanine (figure III.5) est constituée d'un macrocycle à 18 électrons π délocalisés, lui conférant de très grandes non linéarités optiques. À cette structure principale s'ajoute un atome central M dont les interactions avec le ligand déterminent les propriétés chimiques du complexe. Un poids moléculaire de l'atome central élevé favorise le couplage spin-orbite, augmentant ainsi le rendement du passage de l'état singulet à l'état triplet. Le greffage de groupes alkyl (tBu) sur les cycles périphériques (non représenté sur la figure) améliore la solubilité de la molécule dans les solvants et permet ainsi d'accroître la

concentration. En rajoutant des cycles benzéniques en périphérie du monocouple, nous obtenons une naphtalocyanine. L'extension du système d'électron π délocalisé augmente la susceptibilité non linéaire de la molécule. Ce greffage a aussi pour conséquence de décaler la bande Q (Figure III.6) de quelques dizaines de nanomètres vers l'infrarouge, ce qui permet une utilisation potentielle du complexe dans la partie rouge du spectre visible.

Le greffage de substituant axiaux R sur l'atome central n'est pas toujours possible. Dans le cas où la coordinance de l'atome central est compatible avec la nature de la chaîne complexe R, la stabilité globale de la molécule est améliorée.

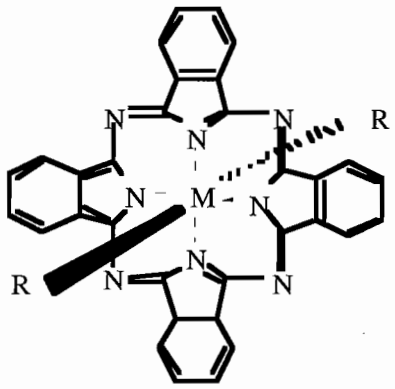


Figure III.5 : Structure moléculaire d'une phtalocyanine, possédant un atome central de métal M et des radicaux axiaux R.

Nous visualisons le spectre d'absorption d'une chloro-alumino-phtalocyanine (figure III.6). La bande Q correspond à une transition de l'orbitale moléculaire occupée de plus forte énergie avec l'orbitale vide de plus faible énergie. Cette bande est située entre 600 et 750 nm suivant la nature des ligands axiaux. La bande de Soret (bande B), correspondant à des énergies plus élevées, décrit la transition de l'orbitale moléculaire fondamentale vers l'orbitale vide de plus faible énergie. La bande d'absorption est située entre 300 et 450 nm suivant le type de molécule.

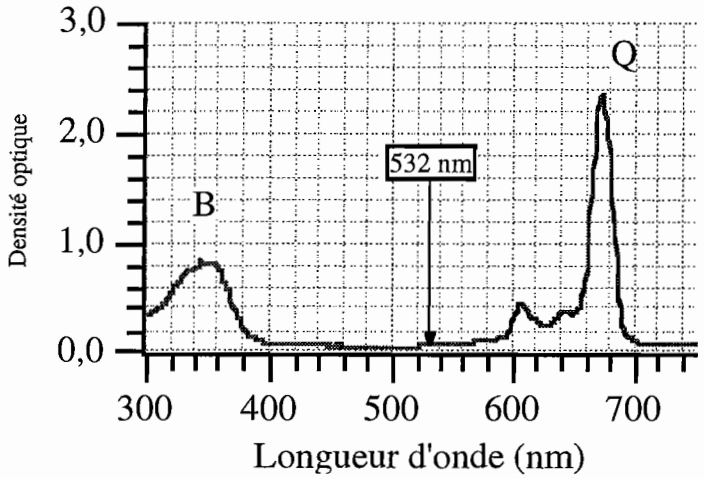


Figure III.6 : Spectre d'absorption d'une chloro-alumino-phtalocyanine (CAP) en solution dans du tetrahydrofurane (THF).

III.3.A. Expérience préliminaire : influence de la distribution spatiale d'énergie sur les performances de limitation d'un échantillon ASI.

Notre objectif est ici d'étudier l'influence du profil énergétique incident sur les performances en limitation optique d'un xérogel dopé avec une molécule de chloro-alumino-phtalocyanine (CAP) dans un même système de focalisation.

Ce chromophore, bien connu pour exhiber un comportement de limitation optique à 532 nm a déjà été caractérisé par Brunel et al. [Brunel 1994], [Brunel 1995].

Quelle que soit la répartition spatiale, le matériau limiteur doit être efficace. Dans une configuration réaliste, en raison des longues distances de propagation, il y a de fortes chances que la pupille d'entrée du système optique à protéger ne prélève qu'une faible portion du faisceau laser agresseur. De ce fait, le front d'onde entrant dans la pupille peut-être considéré comme quasi-plan. En outre, les perturbations dues aux fluctuations d'indice de l'atmosphère lors de la propagation peuvent modifier la distribution spatiale. Par conséquent, nous avons choisi de répartir l'énergie incidente sous différentes formes extrêmes. Le premier profil correspond à une répartition de type "top-hat", le deuxième et le troisième sont obtenus en positionnant divers obstacles dans le faisceau (Figure III.7).

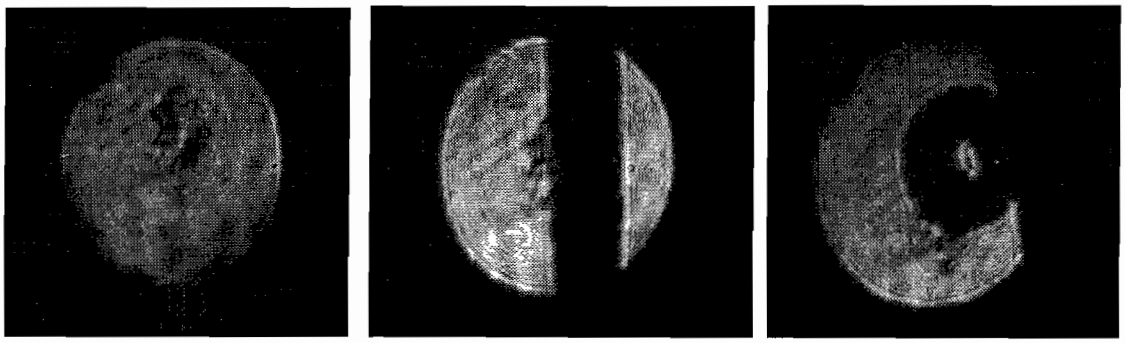


Figure III.7 : Images des profils des faisceaux agresseurs incidents sur la lentille de focalisation. L'image de gauche correspond à un profil quasi « top-hat ». L'image centrale correspond à un faisceau contenant un ruban d'énergie nulle. Et enfin l'image de droite correspond à un profil avec un anneau central d'énergie nulle. Les deux derniers profils sont obtenus en disposant des caches dans le faisceau.

Pour cette expérience, nous disposons d'un laser impulsionnel émettant des impulsions de demi-largeur temporelle 5 ns à la longueur d'onde de 532 nm. Le xérogel est placé au foyer d'une lentille de 100 mm de focale. Le diamètre du spot au foyer est d'environ 50 µm. Le xérogel dopé possède une épaisseur de 7 mm.

Nous reportons sur la figure III.8 l'énergie transmise par l'échantillon en fonction de l'énergie incidente sur l'échantillon. Le matériau se comporte de manière identique quelle que soit le profil de faisceau incident. Le faisceau incident est collimaté sur la lentille de sorte que, dans le plan de focalisation, la distribution d'énergie est approximée à une tache d'Airy. Pour une même énergie incidente, quelle que soit la manière dont elle est répartie sur la lentille de focalisation, la densité d'énergie au foyer est la même.

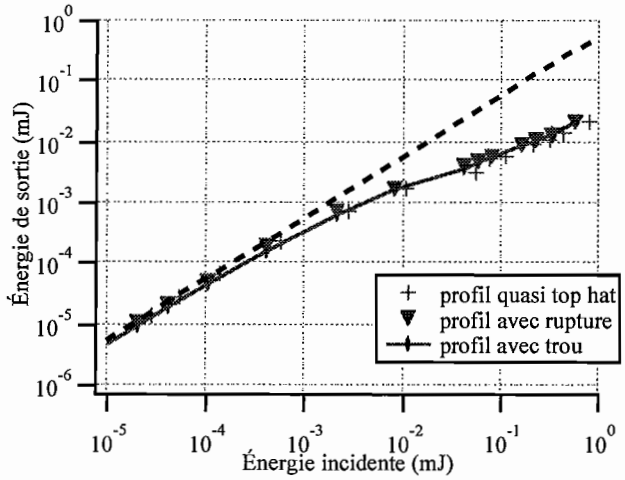


Figure III.8 : Performance de limitation optique à 532 nm en régime nanoseconde d'un xérogel dopé avec une chloro-alumino-phtalocyanine. La transmission linéaire avoisine 54 %. Nous représentons l'énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente pour trois répartitions d'énergie incidentes.

III.3.B. Les phtalocyanines de silicium et d'étain et la naphtalocyanine d'étain

La synthèse de nouvelles molécules nous a permis d'aller plus loin dans nos investigations à la recherche de meilleures performances de limitation optique. Synthétisées au laboratoire de Thomson-LCR, plusieurs phtalocyanines de silicium et d'étain substituées ont été incorporées dans des matrices solides. Une étude comparative a été mené en parallèle à l'Institut d'Optique, à Thomson-LCR et à Thomson-Optronique pour comparer le comportement des matrices solides vis à vis des solutions. Les deux supports solides disponibles sont des matrices polymères et des matrices xérogels.

Dans le cadre de cette collaboration, nous avons caractérisé des échantillons de faibles épaisseurs, typiquement 0,5 à 1 mm. Le banc de mesure développé pour cette étude est un banc de caractérisation orienté système dont l'ouverture est F/5. Dans le cas d'un faisceau parfaitement limité par diffraction, le premier anneau de diffraction correspond à 6,5 µm. Ce banc, adopté par de nombreux expérimentateurs constitue une référence internationale pour des études comparatives.

Des mesures complémentaires ont été effectuées dans une configuration géométrique différente afin d'observer l'influence de la géométrie du système.

III.3.B.1. Synthèse des molécules

Pour des raisons de confidentialité, nous représentons uniquement la structure des molécules sans préciser la nature des radicaux axiaux (figure III.9). La présence des radicaux a pour objectif d'améliorer la stabilité des molécules, de faciliter son incorporation dans les matrices solides et d'accroître de manière générale l'efficacité de la molécule par l'extension des liaisons π conjuguées.

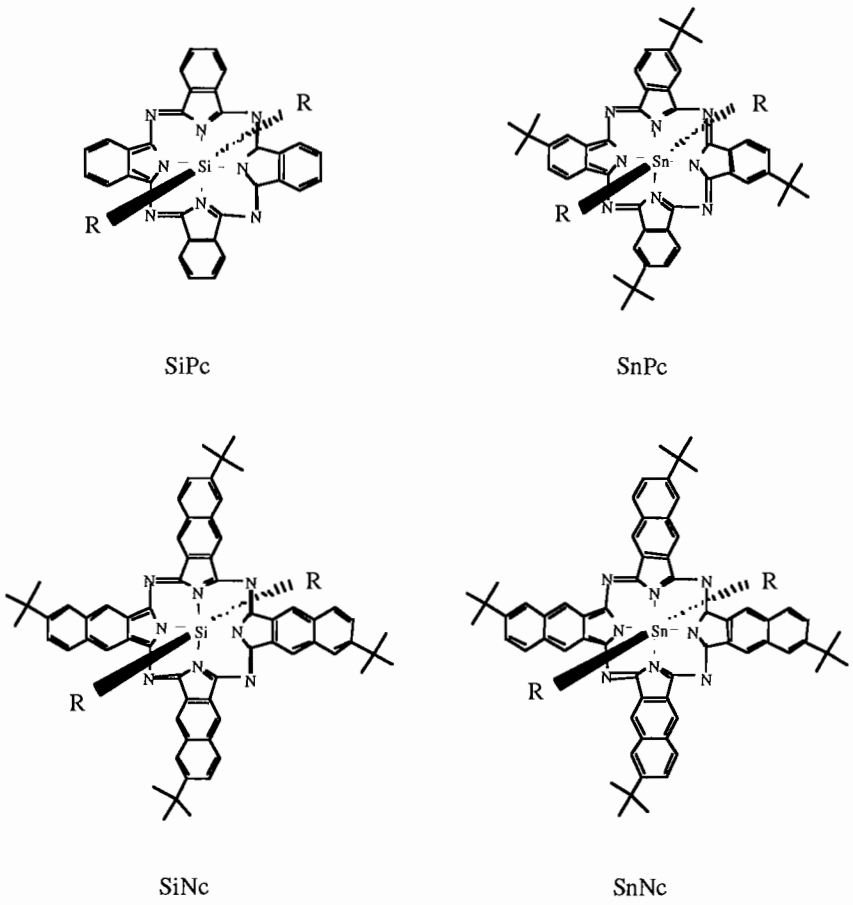


Figure III.9 : Structure des molécules de (na)phtalocyanines de silicium et d'étain synthétisées à Thomson-LCR.

Parmi les molécules disponibles, certaines ont montré des difficultés d'intégration dans les matrices solides (aussi bien xérogel que polymère). Cependant, nous présenterons les résultats en solution car il sont intéressants. Ayant peu d'information sur la synthèse polymère utilisée à Thomson-LCR, il est difficile de discuter des causes qui sont à l'origine de l'instabilité des composants dans la matrice polymère. Par contre, nous pourrons commenter l'influence de la nature de la molécule sur les matrices polymères et xérogels, car nous verrons des différences de stabilité.

III.3.B.2. Piégeage dans une matrice polymère

Les matrices polymères sont obtenues directement en film mince d'épaisseur environ égale à 0,5 mm. Le film polymère est obtenu à température ambiante par polymérisation d'un monomère difonctionnel, réticulé par un système incluant un amorceur radicalaire et un

accélérateur. Le chromophore est dissout dans le monomère contenant l'amorceur. L'accélérateur est ajouté avant la réticulation du film. Les molécules de phtalocyanine de silicium et de phtalocyanine d'étain sont bien distribuées dans la matrice. L'homogénéité des films a été vérifiée à l'aide d'un microscope optique. De même, les molécules de naphtalocyanine de silicium sont bien incorporées dans le film. Des matériaux possédant des transmissions photopiques de 40 % ont été réalisés. En revanche, des problèmes d'agrégation sont observés avec les molécules de naphtalocyanine d'étain pour obtenir des transmissions photopiques de 40 %. Dans ce cas, le matériau apparaît fort diffusant et est par conséquent inexploitable. Néanmoins, des échantillons possédant une transmission photopique de 58 % sont disponibles.

Nous rapportons dans le tableau III.1 la liste des différents échantillons polymères disponibles que nous avons caractérisés.

	faible concentration		forte concentration	
Chromophore	épaisseur	$T_{photopique}$	épaisseur	$T_{photopique}$
SiPc	x	x	0,5 mm	40 %
SiNc	0,48 mm	72 %	0,51 mm	40 %
SnPc	0,5 mm	69,6 %	0,44 mm	40,5 %
SnNc	0,49 mm	71,5 %	0,49 mm	58 %

Tableau III.1 : Caractéristiques physiques et spectroscopiques des polymères dopés disponibles.

III.3.B.3. Piégeage dans la matrice xérogel

La méthode sol-gel est décrite dans le chapitre I. Les matrices retenues sont du type MTEOS. Les échantillons obtenus ici (tableau III.2) sont massifs et possèdent des épaisseurs de 0,5 à 1 millimètre. Il a été nécessaire de polir les matériaux pour obtenir une bonne planéité de surface. Les composés à base de phtalocyanine d'étain et de naphtalocyanine d'étain sont très solubles dans la matrice xérogel. Des valeurs de transmission photopiques inférieures à 10 % ont pu être atteintes avec la naphtalocyanine d'étain. Cependant, les phtalocyanines de silicium et naphtalocyanines de silicium posent des problèmes de solubilité. Seuls des échantillons de transmission photopique 70 % sont disponibles. La nature de l'atome central semble jouer ici un rôle déterminant dans la solubilité de la molécule dans le xérogel. Dans le cas des molécules à

base de silicum, il se peut que l'atome de silicium interagisse avec les ponts siloxane de la matrice xérogel altérant la solubilité.

	faible concentration		forte concentration	
Chromophore	épaisseur	$T_{photopique}$	épaisseur	$T_{photopique}$
SiPc	1 mm	72,8 %	diffusant	diffusant
SiNc	diffusant	diffusant	diffusant	diffusant
SnPc	0,5 mm	70 %	0,5 mm	38,7 %
SnPc	0,5 mm	67 %	0,5 mm	46 %
SnPc	x	x	0,5 mm	42 %
SnPc	1 mm	68,3 %	1 mm	41,3 %
SnNc	0,5 mm	70 %	0,5 mm	55,5 %

Tableau III.2 : Caractéristiques des xérogels dopés disponibles.

Il semble que la matrice polymère soit le meilleur support solide pour accueillir les composés à base de silicium. Les molécules à base d'étain plus prometteuses semblent mieux se comporter dans le xérogel plutôt que dans le polymère.

III.3.B.4. Étude préliminaire : recherche de la molécule la plus performante

Nous étudions le comportement de limitation optique de plusieurs échantillons testés dans les mêmes conditions expérimentales. Les échantillons, dont la transmission photopique est égale à 70 % et dont l'épaisseur est 0,5 mm, sont disposés dans le **système optique ouvert à F/5**. La demi-largeur temporelle de l'impulsion lumineuse de test est égale à 5 nanosecondes. Les figures III.10, III.11 et III.12 regroupent tous les résultats par type de matrice d'accueil. Les critères retenus pour définir une hiérarchie dans les performances sont d'une part le **seuil d'activation** et d'autre part la **densité optique induite à 10 J/cm²**. Le seuil d'activation est défini ici comme étant la valeur de la densité d'énergie pour laquelle la transmission est égale à 70 % de la transmission linéaire.

En solution, nous avons testé les molécules de phtalocyanine de silicium (SiPc) et naphtalocyanine d'étain (SnNc). Le solvant utilisé est le tetrahydrofurane (THF). Bien que les transmissions linéaires soient différentes (les sections efficaces d'absorption du niveau fondamental sont différentes), la naphtalocyanine d'étain fonctionne mieux (figure III.10).

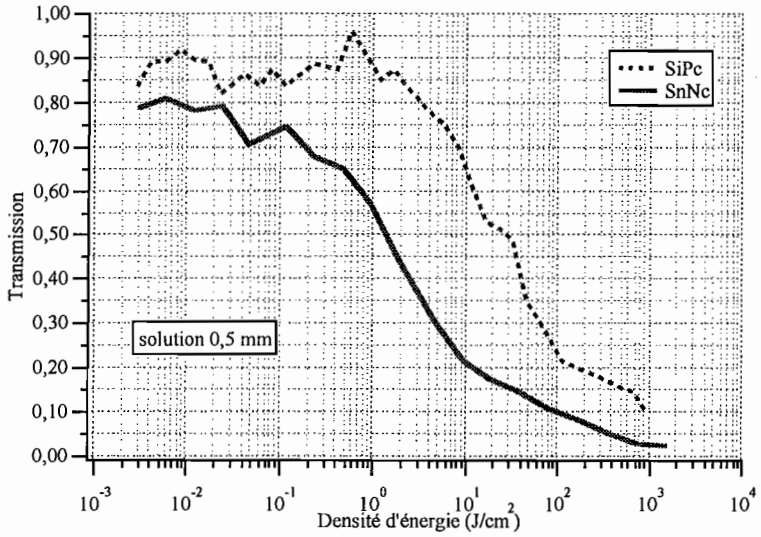


Figure III.10 : Performances en limitation optique à 532 nm en régime nanoseconde des molécules de phtalocyanine de silicium (SiPc) et naphtalocyanine d'étain (SnNc) dans une cuve d'épaisseur 0,5 mm. La transmission photopique vaut 70 %. Le seuil d'activation de la SnNc vaut 1 J/cm² et celui de la SiPc 10 J/cm².

Dans les xérogels, les molécules suivantes ont été testées pour une même transmission photopique de 70 % : la phtalocyanine de silicium (SiPc), la naphtalocyanine d'étain (SnNc) et la phtalocyanine d'étain (SnPc). La SnNc se comporte mieux que la SiPc (figure III.11), comme nous l'avons remarqué en solution. La molécule de SnPc présente un seuil d'activation légèrement meilleur que la SnNc : 2 J/cm² contre 3 J/cm², et la densité optique induite à 10 J/cm² est plus forte avec la SnPc : 0,35 contre 0,24.

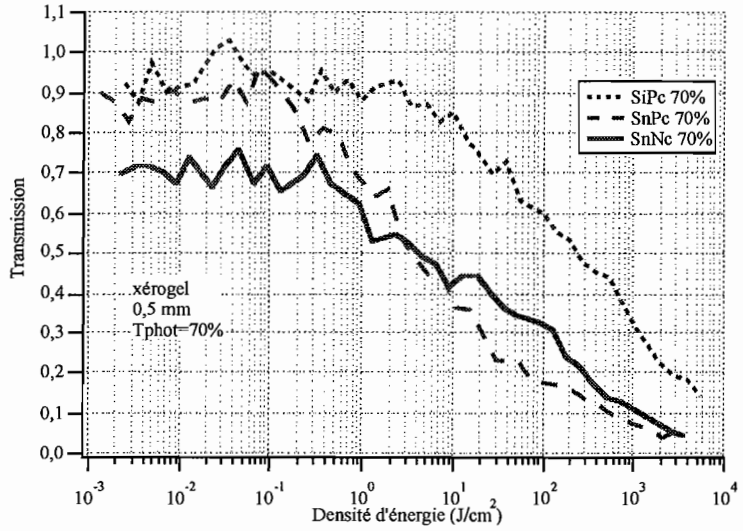


Figure III.11 : Performances en limitation optique à 532 nm en régime nanoseconde des molécules de phtalocyanine de silicium (SiPc), naphtalocyanine d'étain (SnNc) et phtalocyanine d'étain (SnPc) dans une matrice xérogel d'épaisseur 0,5 mm. La transmission photopique vaut également 70 %.

Nous avons caractérisé les molécules de phtalocyanine de silicium (SiPc), naphtalocyanine de silicium (SiNc), phtalocyanine d'étain (SnPc) et naphtalocyanine d'étain (SnNc) dans la matrice polymère. Toutes ces molécules ont été insérées avec succès pour une transmission photopique de 70 %. Les résultats sont présentés sur la figure III.12. La SiPc est nettement moins performante que les autres molécules. Les performances de la SiNc sont très comparables à la SnPc. La SnNc présente un seuil d'activation de 1 J/cm^2 contre 1,5 J/cm^2 pour la SnPc, et la densité optique est plus forte avec la SnNc : 0,37 contre 0,25 pour la SnPc.

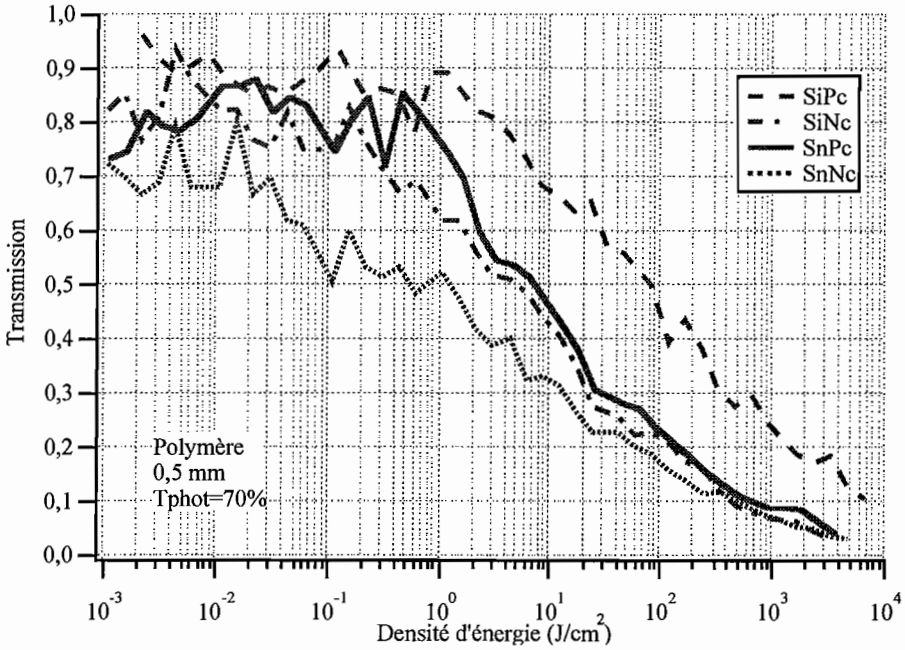


Figure III.12 : Performances en limitation optique à 532 nm en régime nanoseconde des molécules de phtalocyanine de silicium (SiPc), naphtalocyanine de silicium (SiNc), naphtalocyanine d'étain (SnNc) et phtalocyanine d'étain (SnPc) dans une matrice polymère d'épaisseur 0,5 mm. La transmission photopique vaut 70 %.

Cette étude préliminaire nous permet de classer les molécules par ordre d'efficacité. Pour une transmission photopique de 70 %, nous retiendrons d'abord la **SnNc, puis la SnPc**, la SiNc et enfin la SiPc.

Afin d'améliorer les performances des matériaux, nous avons tenté de doper davantage les échantillons jusqu'à obtenir une transmission photopique de 40 %. Parmi tous les essais de dopage qui ont été effectués pour cette transmission photopique, seule la molécule de SnPc a été piégée avec succès dans chacune des matrices solides. C'est pourquoi nous développons notre étude autour de cette molécule.

III.3.B.5. Influence de la concentration

Le processus d'absorption saturable inverse est amorcé lorque la population du niveau excité est non négligeable devant celle du niveau fondamental. Augmenter la concentration du milieu a pour conséquence immédiate de réduire la transmission linéaire, ce qui représente un inconvénient. Mais en dopant davantage, on accroît la réserve de molécules potentiellement excitables. Il faut alors trouver un compromis entre une bonne transmission linéaire (et/ou transmission photopique) et une bonne efficacité. En fait, pour la protection de l'oeil, le critère principal est la transmission photopique: afin de respecter un confort visuel, elle ne doit pas être inférieure à 40 %.

Afin d'étudier l'influence de la concentration, nous avons préparé plusieurs échantillons possédant diverses transmissions photopiques. Nous avons choisi de présenter (figure III.13) les résultats avec des xérogels d'épaisseur 0,5 mm dopés avec une phtalocyanine d'étain. Les concentrations, les transmissions photopiques et les transmissions linéaires sont rapportées dans le tableau III.3. Le banc de caractérisation est le système ouvert à F/5.

	Concentration (M)	Transmission photopique	Transmission linéaire (à 532 nm)
échantillon 1	x	70 %	89 %
échantillon 2	x	67 %	88 %
échantillon 3	x	46 %	79 %
échantillon 4	x	42 %	75 %

Tableau III.3 : Caractéristiques optiques des xérogels dopés avec une phtalocyanine d'étain (SnPc).

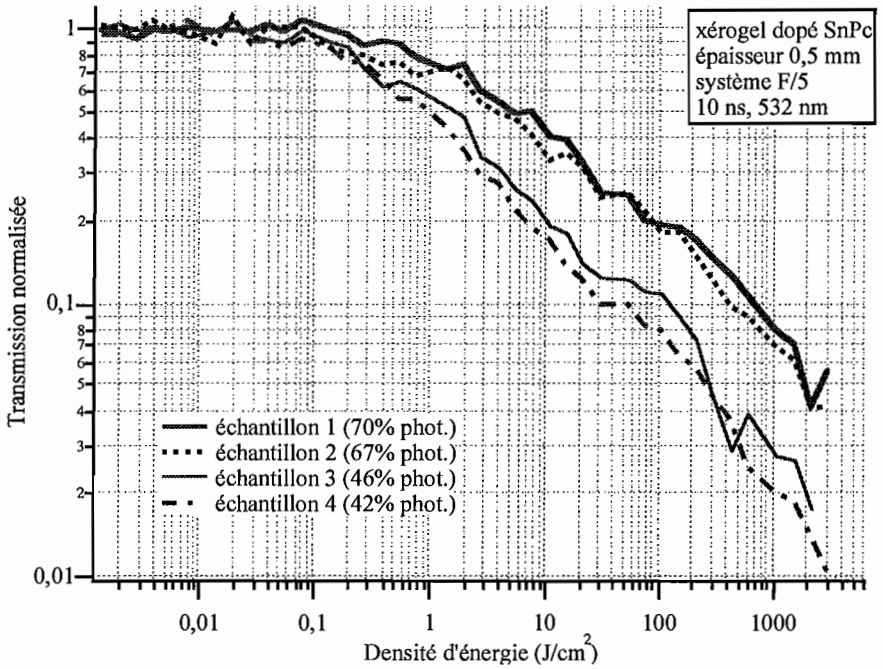


Figure III.13 : Influence de la concentration du dopage de molécules de phtalocyanine d'étain dans une matrice xérogel d'épaisseur 0,5 mm. Représentation de la transmission normalisée en fonction de la densité d'énergie incidente.

Dans une représentation où les courbes sont normalisées, nous observons que les matériaux les plus dopés présentent non seulement un seuil d'activation plus faible, mais aussi une baisse de transmission plus importante. Pour une transmission photopique de 70 % (échantillon 1), le seuil d'activation vaut 1,5 J/cm^2 et dans le cas d'une transmission photopique de 42 % (échantillon 4), elle vaut 300 mJ/cm^2. Bien qu'entre ces deux échantillons la transmission linéaire chute de 14 %, le seuil d'activation est divisé par cinq pour une densité d'énergie de 10 J/cm^2. De plus, la densité optique induite à 10 J/cm^2 avec l'échantillon 1 est presque deux fois moins forte que celle induite avec l'échantillon 4 (0,40 contre 0,67).

III.3.B.6. Influence de la matrice hôte sur les performances en limitation.

Parmi les différents types de molécules ASI synthétisées par Thomson-LCR, nous présentons des résultats obtenus avec des phtalocyanines d'étain (SnPc). Nous aurions pu étendre cette étude avec les autres molécules disponibles, mais en raison de l'agrégation des molécules de phtalocyanines et naphtalocyanines de silicium dans les matrices xérogels, et à cause des problèmes de solubilité des naphtalocyanines d'étain dans les matrices polymères, cette étude est restreinte uniquement à la molécule de phtalocyanine d'étain.

Afin d'établir une comparaison relativement fiable sur l'influence de la matrice, les échantillons doivent posséder des caractéristiques semblables: même épaisseur et même transmission photopique. Les échantillons testés sont présentés dans le tableau III.4.

échantillon	épaisseur	Tr. photopique	Tr. linéaire (532 nm)
solution (+THF)	0,5 mm	38,2 %	70 %
xérogel	0,5 mm	40,2 %	75 %
polymère	0,44 mm	40,5 %	75 %

Tableau III.4 : Caractéristiques physiques et optiques des échantillons.

Les spectres de transmission des échantillons attestent d'une excellente stabilité chimique.

Le banc de caractérisation est le système ouvert à F/5. Nous représentons les résultats sur les figures III.14 et III.15.

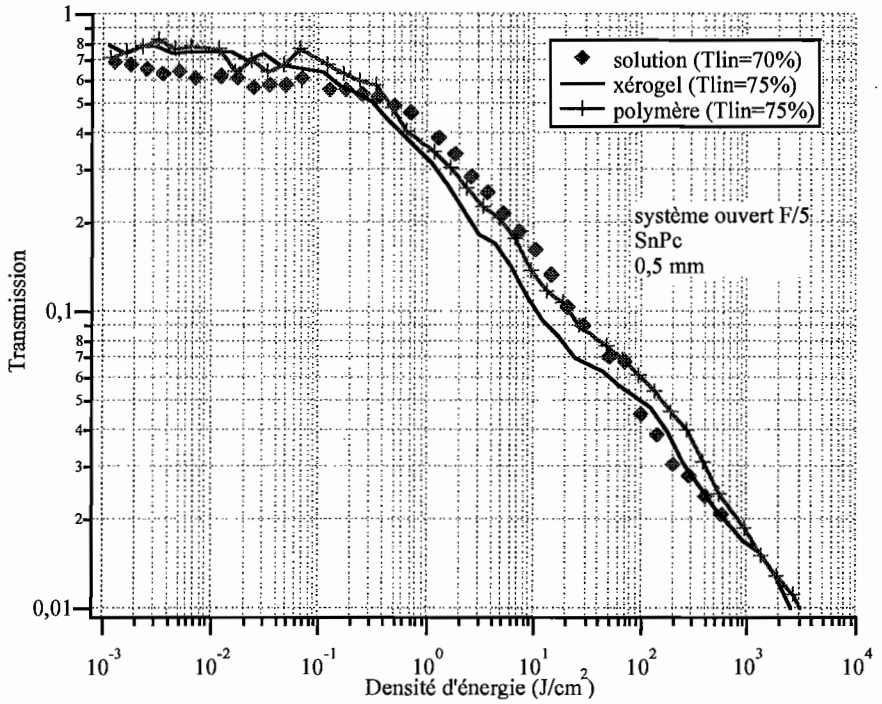


Figure III.14 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie. Influence de la nature de la matrice hôte sur les performances de limitation optique avec la molécule de phtalocyanine d'étain.

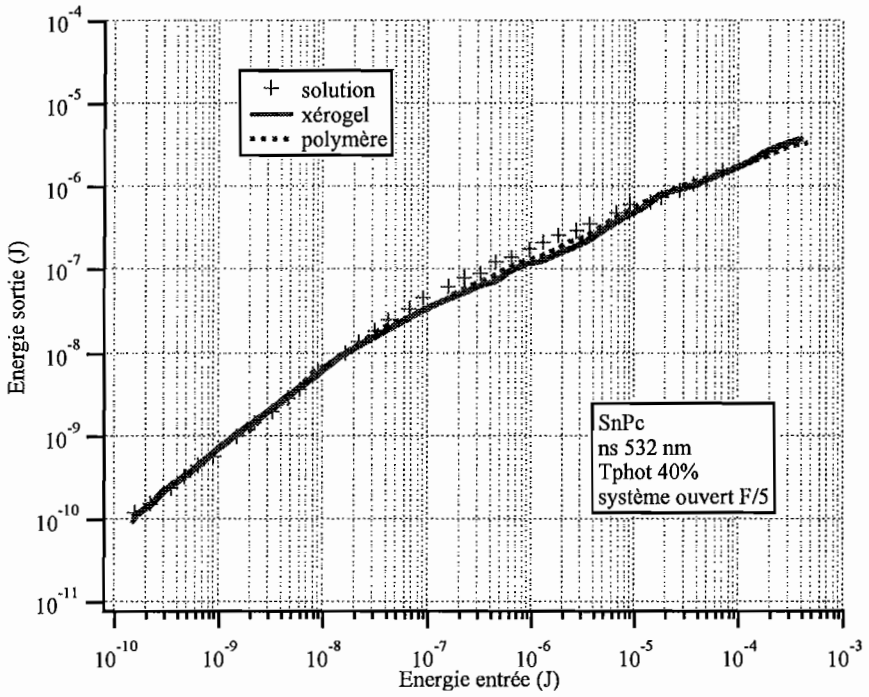


Figure III.15 : Représentation de l'énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente en entrée. Influence de la nature de la matrice hôte sur les performances de limitation optique avec la molécule de phtalocyanine d'étain (SnPc).

De manière surprenante, les performances obtenues avec les matrices solides sont légèrement meilleures que celles obtenues avec la solution. Il se peut qu'une fois diluée dans le THF, il y ait une dégradation de la molécule par oxydation due à la présence d'air dans la cuve. Encagée dans une matrice solide, la molécule est beaucoup plus à l'abri de toute agression externe. La nature de la matrice solide semble avoir peu d'influence sur les performances. Des mesures complémentaires faites avec des naphtalocyanines d'étain (avec une transmission photopique de 70 %) ont aussi montré l'équivalence des deux matrices.

III.3.B.7. Influence de la durée de l'impulsion lumineuse d'excitation

Nous venons de démontrer la faisabilité d'une protection en régime nanoseconde. Que se passe-t-il si la durée de l'impulsion lumineuse incidente fait quelques dizaines de picosecondes ? Est-ce que l'efficacité est aussi bonne qu'en régime nanoseconde?

L'utilisation d'une source impulsionnelle picoseconde permet d'éliminer les mécanismes liés aux effets thermiques, et par conséquent d'étudier uniquement les processus d'absorption et de distribution moléculaires. Aussi, la durée de l'impulsion étant plus courte que le temps de passage inter-système, seuls les mécanismes d'absorption des états singulets sont pris en compte.

Nous avons choisi de poursuivre notre étude avec des matrices xérogels dopées avec des phtalocyanines d'étain et des naphtalocyanines d'étain. Précisons que ces résultats expérimentaux sont obtenus avec **le système ouvert à F/5.**

III.3.B.7.a. Phtalocyanine d'étain (SnPc)

La géométrie des deux faisceaux impulsionnels étant semblable au foyer, il est alors possible de comparer les résultats sur un même graphe. Les résultats sont reportés sur les figures III.16 et III.17.

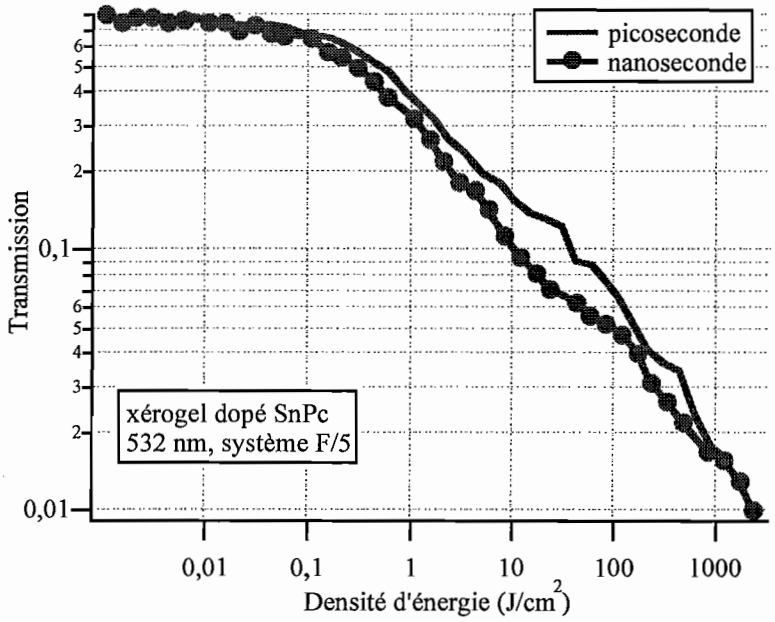


Figure III.16 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une phtalocyanine d'étain. Caractérisations dans le système ouvert à F/5 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps à 532 nm.

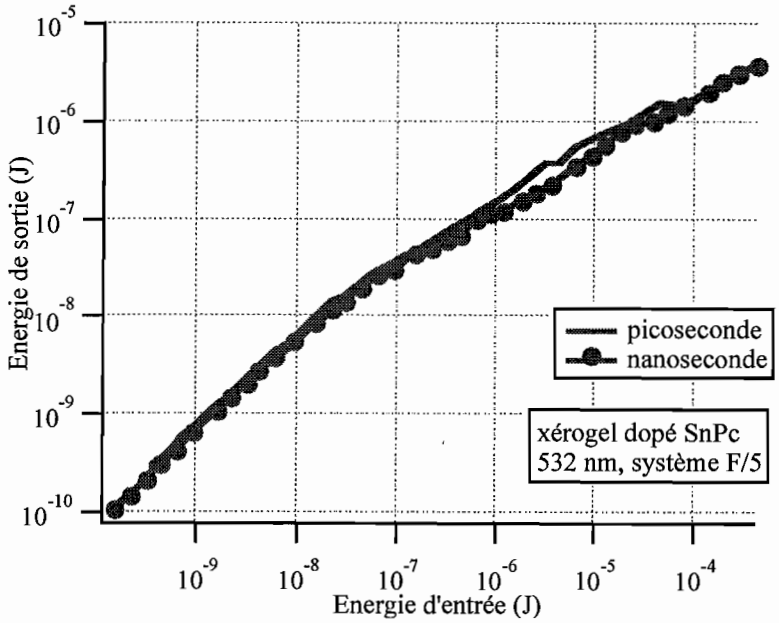


Figure III.17 : Représentation « système » de l'énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une phtalocyanine d'étain. Caractérisations dans le système ouvert à F/5 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps à 532 nm.

Ces deux figures montrent que le fonctionnement en régime nanoseconde est légèrement meilleur qu'en régime picoseconde. Bien que nous ne représentons pas les résultats, un comportement semblable a aussi été observé avec les autres matrices hôtes. Les processus mis en jeu dans ces deux échelles de temps sont différents. Perry [Perry 1997] rapporte des temps de passage intersystème singulet-triplet de l'ordre de 1,23 nanosecondes, et il observe également un meilleur comportement en régime nanoseconde laissant présager une plus forte section efficace d'absorption de l'état triplet par rapport à celle de l'état singulet excité. À l'échelle picoseconde, l'impulsion n'a pas le temps de peupler les états triplets. Par conséquent intervient uniquement l'état singulet, moins efficace. Ces résultats expérimentaux sont comparés aux simulations théoriques développées dans la partie VI.6 du chapitre VI.

III.3.B.7.b. Naphtalocyanine d'étain (SnNc)

L'ajout des macrocycles benzéniques sur la molécule de phtalocyanine d'étain a pour effet d'étendre les liaisons π conjuguées, diminuant ainsi le couplage des orbitales atomiques en raison des plus grandes distances. **En solution**, des expériences préliminaires (non présentées) ont montré que ce greffage améliore les performances en limitation vis à vis d'une phtalocyanine d'étain.

Cependant dans le xérogel, nous n'observons pas de réelle amélioration (figure III.11). La mesure du spectre de transmission (Figure III.18) de la naphtalocyanine d'étain encagée dans le xérogel montre un élargissement dû certainement à une interaction de la molécule avec les liaisons interatomiques de la matrice xérogel lors de la synthèse sol-gel. Cette modification du spectre est la principale raison qui puisse expliquer l'absence d'amélioration des performances.

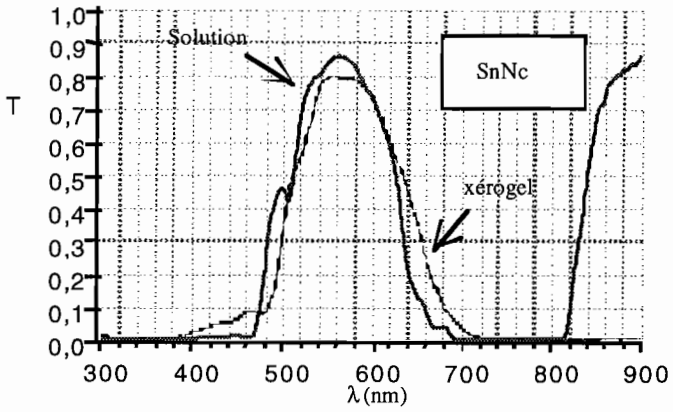


Figure III.18 : Spectre de transmission de la phtalocyanine d'étain dans une solution de THF et dans une matrice xérogel. Ce spectre dans la matrice solide est élargi : cette observation est probablement la conséquence d'interactions fortes entre les constituants de la matrice et la molécule dopante.

Toutefois, **encagée dans le xérogel, la molécule de naphtalocyanine d'étain présente un fonctionnement en régime picoseconde bien meilleur qu'en régime nanoseconde** (Figures III.19 et III.20).

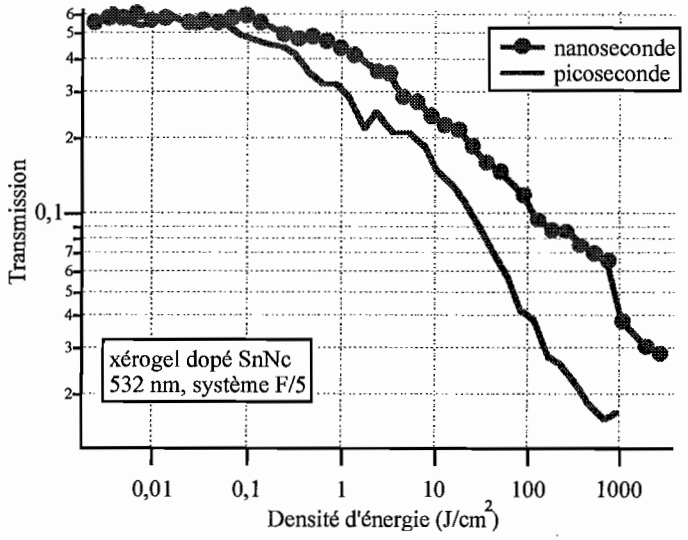


Figure III.19 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une naphtalocyanine d'étain. Caractérisations dans le système ouvert à F/5 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps à 532 nm.
La transmission linéaire est égale à 55 %.

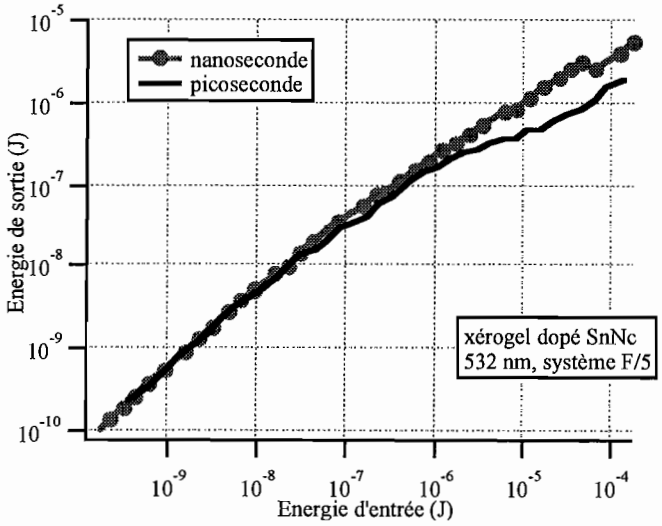


Figure III.20 : Représentation « système » : énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une naphtalocyanine d'étain. Caractérisations dans le système ouvert à F/5 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps à 532 nm.

Nous espérions observer un meilleur comportement en régime nanoseconde plutôt qu'en régime picoseconde (comme nous l'avions constaté avec la phtalocyanine d'étain (SnPc)). Ce résultat est certainement lié, une fois encore, à la forte interaction de la matrice avec la molécule, qui modifie les propriétés de la molécule.

Quelle que soit la durée de l'impulsion d'excitation, ces deux molécules présentent un comportement intéressant. Mais les meilleures performances en matrice solide sont obtenues avec la phtalocyanine d'étain (SnPc).

III.3.B.8. Influence de la géométrie du faisceau incident sur le comportement non linéaire en limitation optique.

Nous avons vu dans la première partie du mémoire que selon la configuration géométrique du système optique, les performances en terme de seuils d'activation pouvaient être différentes. C'est pourquoi, nous avons caractérisé plusieurs échantillons dans une géométrie autre que celle du système ouvert à F/5. Nous focalisons la lumière sur un spot de diamètre 34 µm (système ouvert à F/34) sur un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec la molécule de phtalocyanine d'étain. Dans cette configuration, le faisceau est collimaté sur toute l'épaisseur du matériau.

Nous représentons les résultats obtenus avec le même échantillon pour deux géométries différentes sur les figures III.21 et III.22.

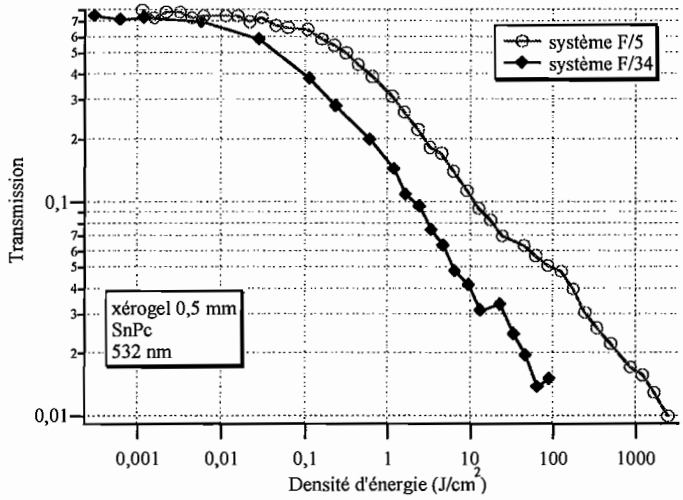


Figure III.21 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une phtalocyanine d'étain. Caractérisations avec des impulsions de durée 10 ns à 532 nm dans le système ouvert à F/5 et dans le système ouvert à F/34.

La figure III.21 montre très nettement que le matériau disposé dans le système ouvert à F/34 possède un seuil d'activation plus faible. Le seuil d'activation dépend donc de l'ouverture du système. Il faut se méfier de cette représentation graphique, car à la vue des résultats, nous pourrions conclure que le banc ouvert à F/34 est plus efficace que celui ouvert à F/5. Dans le banc ouvert à F/34, la densité d'énergie est approximativement la même sur toute l'épaisseur du matériau (faisceau collimaté) et dans le banc ouvert à F/5 la densité d'énergie n'est pas du tout constante (faisceau très divergent) sur l'épaisseur du matériau.

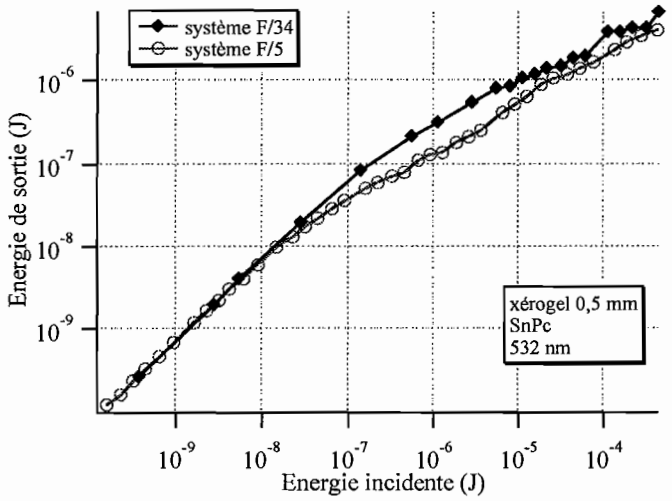


Figure III.22 : Représentation « système » : énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une phtalocyanine d'étain. Caractérisations avec des impulsions de durée 10 ns à 532 nm dans le système ouvert à F/5 et dans le système ouvert à F/34.

La représentation de l'énergie de sortie en fonction de l'énergie d'entrée (figure III.22) caractérise le système limiteur. Elle est par conséquent mieux adaptée pour la comparaison des configurations géométriques. Le système ouvert à F/5 est ici plus performant, car l'énergie de sortie est plus faible pour une même énergie incidente.

Dans le système ouvert à F/5, l'énergie est concentrée sur une très faible longueur d'interaction (100 µm) qui est inférieure à l'épaisseur de l'échantillon (500 µm). Nous savons que pour atteindre les seuils d'activation non linéaire, il est nécessaire de focaliser la lumière. Plus le spot de focalisation est faible, plus la densité d'énergie est élevée. Ainsi, pour une même énergie incidente à l'entrée des deux systèmes, le système ouvert à F/5 présente dans son plan focal une densité d'énergie beaucoup plus élevée. En d'autres mots, dans le système ouvert à F/5 la non linéarité (ou densité d'énergie d'activation) est atteinte pour une valeur d'énergie incidente moins élevée.

III.3.C. Conclusion sur les phtalocyanines.

Ces nouvelles phtalocyanines et naphtalocyanines présentent de bonnes performances en limitation optique. **La phtalocyanine d'étain (SnPc) a montré un meilleur comportement dans les matrices solides (polymère et xérogel) plutôt qu'en solution**. Dans le système ouvert à F/5, un xérogel (d'épaisseur 500 µm) dopé avec une SnPc de transmission 74 % à 532 nm limité l'énergie transmise à 1 µJ jusqu'à une énergie incidente de 20 µJ dans le cas d'impulsions incidentes de durées nanoseconde et picoseconde. Dans le système peu ouvert (F/34), nous mesurons avec le même échantillon un seuil d'activation avoisinant 50 mJ/cm^2 (impulsions nanosecondes, 532 nm). Des efforts sont encore à fournir pour l'insertion des naphtalocyanines de silicium dans la matrice xérogel et des naphtalocyanines d'étain dans les polymères. Bien que la molécule de naphtalocyanine d'étain ne s'agrège pas dans la matrice xérogel, le spectre d'absorption se trouve modifié, résultat d'une forte interaction matrice-molécule.

III.4. Famille des porphyrines

La structure des porphyrines ressemble énormément à celle des phtalocyanines à la différence près que les atomes d'azote dans les liaisons interbenzénique sont remplacés par des

atomes de carbone. De la même façon que dans les phtalocyanines, il est possible de greffer des substituants et de modifier l'atome central.

Des tetraphenyltetrabenzoporphyrines de palladium et de zinc ont été étudiées par M. Brunel [Brunel 1997] et celles-ci ont présenté un comportement d'absorption saturable inverse très intéressant à 532 nm. Nous avons poursuivi notre étude à la recherche de nouvelles molécules dérivées des porphyrines.

Nous présentons dans cette partie quelques résultats obtenus avec des molécules originales. En raisons des faibles quantités de molécules disponibles et à cause de problèmes d'agrégation dans les matrices xérogels, nous n'avons pas caractérisé de manière complète ces molécules. Nous présentons toutefois des résultats obtenus en solution puis quand cela a été possible des résultats avec des films xérogels dopés.

III.4.A. Étude de nouvelles molécules à base de porphyrines en solution

III.4.A.1. La tetraphenyltetrabenzoporphyrine de palladium (Pd-TPTBP)

Cette molécule que l'on désignera dans la suite du mémoire par Pd-TPTBP est ici prise pour référence. Nous voulons comparer les performances de limitation optique en **solution** de cette molécule avec la molécule de naphtalocyanine d'étain (SnNc) présentée dans la partie III.3.B.7.2 de ce chapitre. (La molécule SnNc présente les meilleures performances en solution).

Nous avons donc préparé deux solutions de même transmission photopique et de même épaisseur et nous avons étudié le comportement en limitation optique dans le banc expérimental ouvert à F/5. Les caractéristiques physiques et optiques des échantillons sont regroupées dans le tableau III.5.

Nous rappelons sur la figure III.23 le spectre **d'absorption** de la Pd-TPTBP ainsi que le spectre de **transmission** de la SnNc dans le THF. La Pd-TPTBP possède une couleur légèrement plus verte que la SnNc qui est un peu plus jaune.

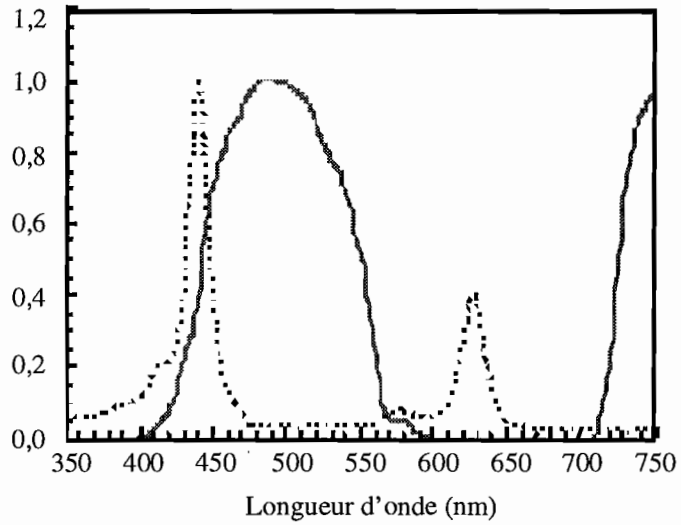


Figure III.23 : Spectres d'absorption de la molécule de Pd-TPTBP (traits pointillés) ainsi que le spectre de transmission de la SnNc (trait plein) dans le THF.

échantillon	épaisseur	solvant	Transmission photopique	Transmission linéaire (532 nm)
SnNc	1 mm	THF	68 %	78 %
Pd-TPTBP	1 mm	THF	68,3 %	85 %

Tableau III.5 : Données physiques relatives aux solutions étudiées.

Les échantillons sont testés dans le système ouvert à F/5 sous flux laser impulsionnel nanoseconde à la longueur d'onde de 532 nm. Pour cette longueur d'onde, l'absorption de la Pd-TPTBP est moins élevée que la SnNc. Par conséquent, les conditions initiales sont légèrement différentes et l'interprétation sur les performances reste délicate, mais les résultats sont assez comparables. Les résultats sont exposés sur la figure III.24. Le seuil d'activation de la Pd-TPTBP est égal à 1,8 J/cm^2 et celui de la SnNc est égal à environ 1,5 J/cm^2. La densité optique induite à 10 J/cm^2 est meilleure avec la SnNc : 0,57, pour la Pd-TPTBP elle vaut 0,36.

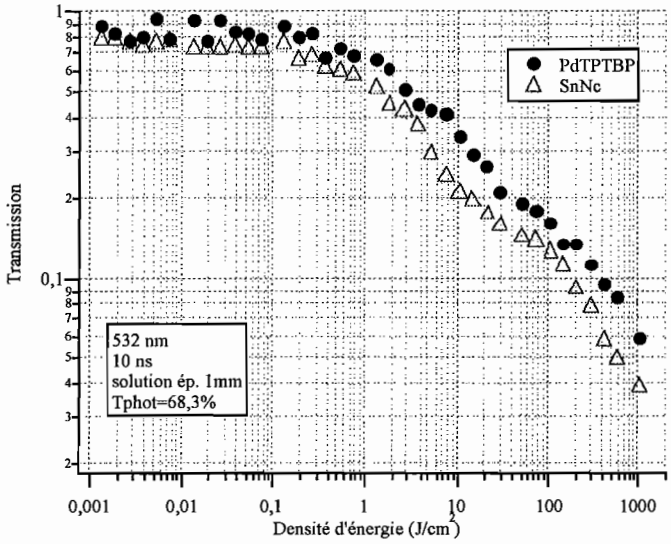


Figure III.24 : Comparaison des résultats de limitation optique obtenus avec des solutions de SnNc et Pd-TPTBP dans le THF. Le banc de caractérisation est le système ouvert à F/5, la durée d'impulsion est 5 ns et la longueur d'onde 532 nm.

III.4.A.2. La tetraphenyltetrabenzoporphyrine de platine (Pt-TPTBP)

La substitution d'un atome de poids moléculaire plus lourd que le palladium (M=106,42), en l'occurence ici **le platine Pt** (M=195,08) a pour effet d'accroître le couplage spin-orbite et par conséquent de favoriser le taux de passage intersystème singulet-triplet. Nous savons que la Pd-TPTBP présente essentiellement de la fluorescence, signifiant un faible taux de passage vers l'état triplet. Les spectres d'absorption d'une porphyrine de palladium et d'une porphyrine de platine sont représentés sur la figure III.25. Les pics d'absorption (bande B et Q) de la porphyrine de platine sont très légèrement décalés vers le bleu de 5 à 15 nm.

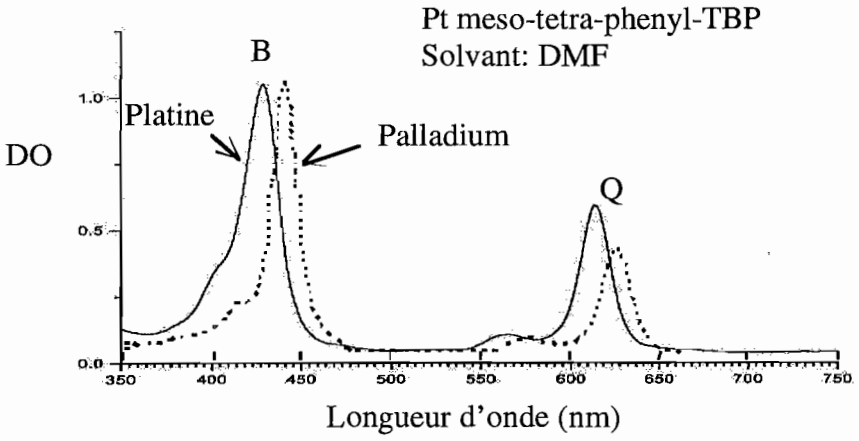


Figure III.25 : Spectres d'absorption d'une porphyrine de platine (trait plein) et de palladium (trait en pointillé).

Une solution de Pt-TPTBP dans le THF est préparée et versée dans une cuve d'épaisseur 1 mm. La transmission linéaire à 532 nm vaut 50,6 %. Le banc de caractérisation est le système ouvert à F/5.

La figure III.26 représente le résultat de limitation obtenue à la longueur d'onde 532 nm en régime impulsionnel nanoseconde.

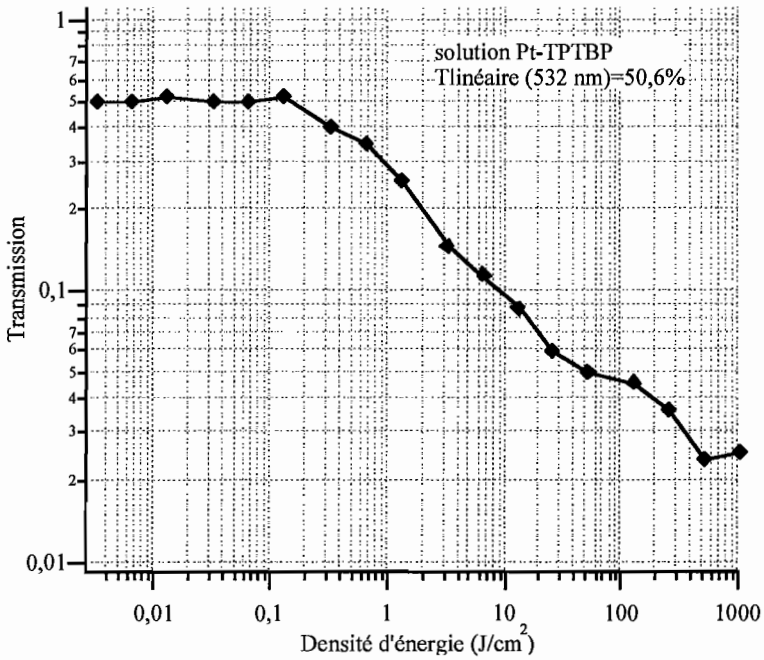


Figure III.26 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec une solution d'épaisseur 1 mm dopée avec une porphyrine de platine. Caractérisations avec des impulsions de durée 5 ns à 532 nm dans le système ouvert à F/5. La transmission linéaire avoisine 50,6 %.

Le seuil d'activation (à 70 % de la transmission linéaire) est relativement faible et vaut 600 mJ/cm^2. **Nous n'avons pas eu le temps d'exploiter plus à fond les performances de cette molécule, qui est potentiellement un candidat intéressant.**

Cependant, nous avons préparé une solution moins concentrée que la précédente et nous avons caractérisé son comportement en limitation optique dans un système ouvert à F/34 en régime nanoseconde et picoseconde. La figure III.27 résume les résultats expérimentaux.

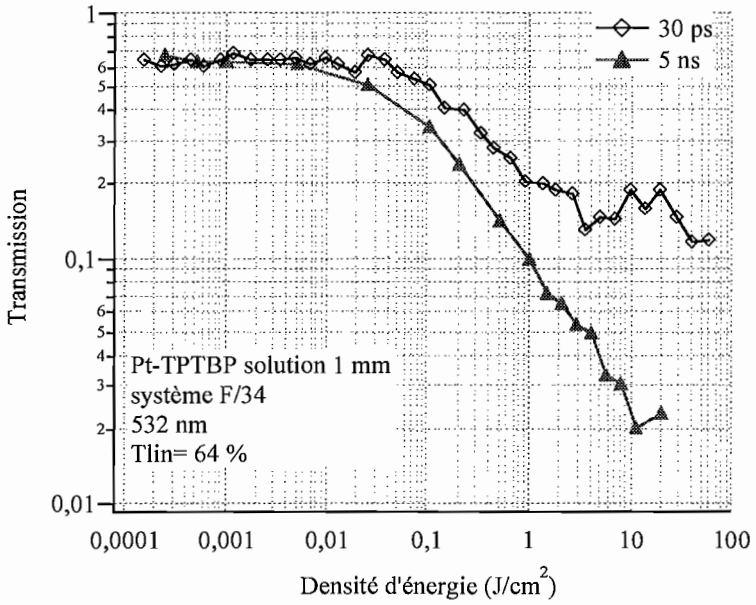


Figure III.27 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec une solution d'épaisseur 1 mm dopée avec une porphyrine de platine. Caractérisations à 532 nm dans le système ouvert à F/34 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps. La transmission linéaire avoisine ici 64 %.

Le fonctionnement en régime nanoseconde est une fois encore meilleur qu'en régime picoseconde. Les seuils d'activation sont 35 mJ/cm^2 (ns) et 150 mJ/cm^2 (ps). La courbe de limitation en régime picoseconde semble atteindre une saturation à fort flux (> 1 J/cm^2). L'éclairement équivalent est alors 19 GW/cm^2.

Des essais d'intégration de cette molécule en matrice xérogel ont été entrepris. Mais la stabilité chimique de la molécule semble trop faible pour résister à la synthèse sol-gel. De plus, la faible quantité de molécules disponible ne nous a pas permis de tenter d'autres essais d'intégration.

III.4.A.3. Le palladium meso tetraphenyl 2,3 TNP (Pd-TPTNP)

L'ajout de complexes benzéniques sur les macrocycles périphériques accroît la taille de la molécule et renforce ainsi l'extension des liaisons π conjuguées. **Ce greffage a pour effet immédiat de décaler la bande Q vers le rouge d'environ 85 nm.** Le spectre de la molécule est comparé avec celui de la porphyrine de palladium originale sur la figure III.28.

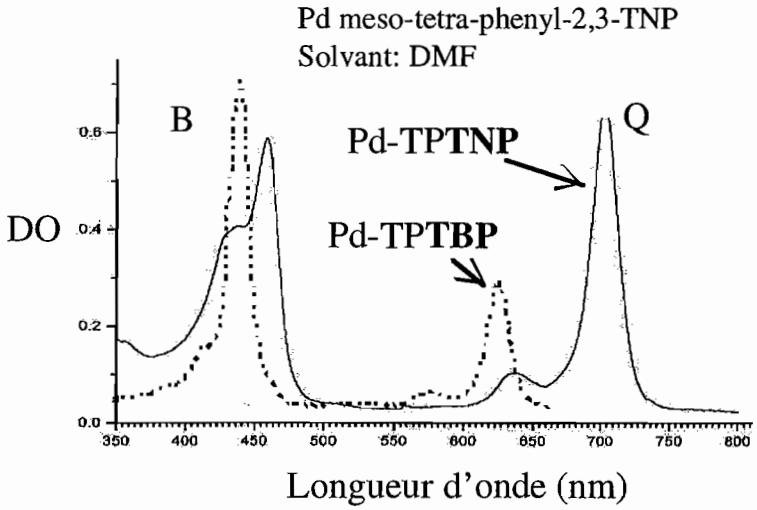


Figure III.28 : Spectre d'absorption de la nouvelle molécule de Pd-TPTNP (trait plein) comparée à celui de la Pd-TPTBP (traits pointillés).

Toujours dans les mêmes conditions expérimentales, nous visualisons sur la figure III.29 les performances d'une solution de Pd-TPTNP dans le THF. Ici, la transmission linéaire à 532 nm vaut 69 %. Le banc de caractérisation est le système ouvert à F/5.

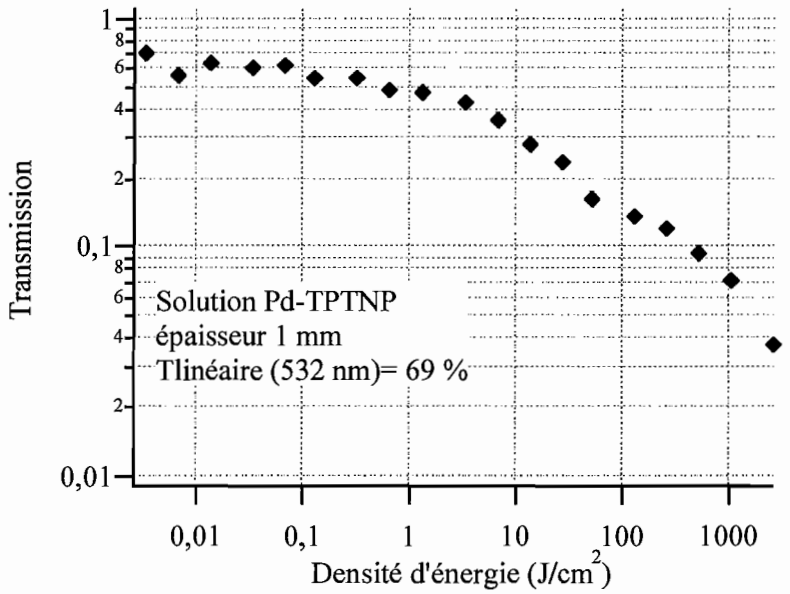


Figure III.29 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec une solution d'épaisseur 1 mm dopée avec une porphyrine de palladium substituée. Caractérisations avec des impulsions de durée 5 ns à 532 nm dans le système ouvert à F/5. La transmission linéaire avoisine ici 69 %.

Les performances de cette molécule par rapport à une porphyrine de palladium non substituée ne semblent pas améliorées à 532 nm.

Cette molécule a posé des problèmes d'insertion dans les xérogels, c'est pourquoi nous ne présenterons pas de résultats à ce sujet.

III.4.A.4. L'octabromotetraphenylporphyrine de zinc (Zn-OBTPP)

Cette molécule de Zn-OBTPP se distingue des molécules précédentes par le **greffage des atomes de brome sur les positions pyrrole** (figure III.30). Cet ajout transforme la structure planaire de la porphyrine en une structure « selle de cheval ». Le recouvrement des orbitales des états triplets $\pi\sigma^*$ et $\sigma\pi^*$ avec l'état singuler $S_1(\pi\pi^*)$, ainsi que l'effet de rotation libre, apportent simultanément une diminution du temps de passage singulet-triplet et du temps de vie de l'état triplet [Su 1998]. La bande Q est très faible comparativement à la bande B et son pic est centré à 672 nm. Le spectre de transmission est présenté sur la figure III.30.

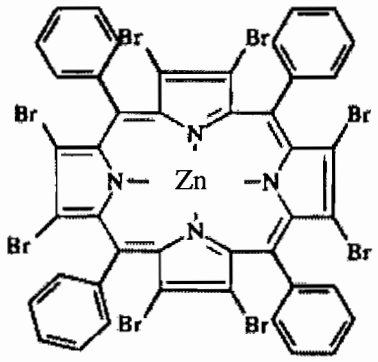


Figure III.30 : Structure moléculaire de la Zn-OBTPP.

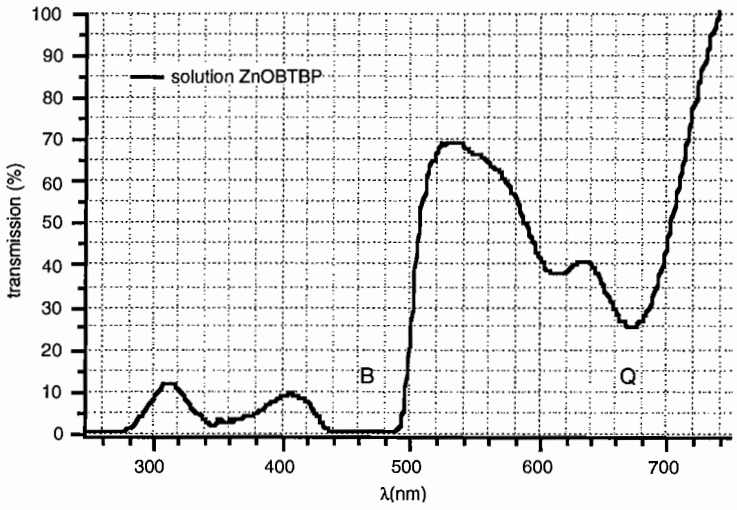


Figure III.31 : Spectre de transmission de la Zn-OBTPP en solution dans le THF.

L'échantillon que nous avons étudié est une solution d'épaisseur 1 mm. Le solvant est le THF. La transmission linéaire à 532 nm vaut ici 70 %. Nous présentons sur la figure III.32 la courbe de limitation obtenue dans le système ouvert à F/5 en régime nanoseconde.

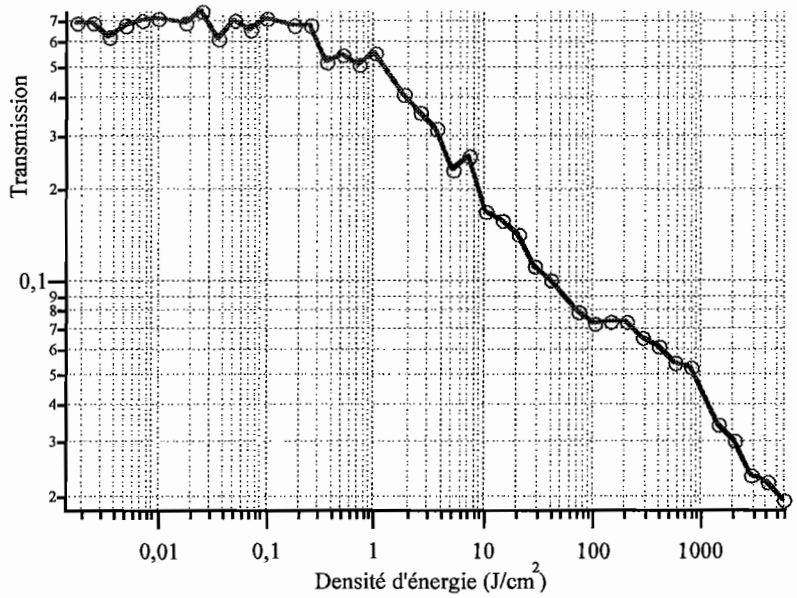


Figure III.32 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec une solution d'épaisseur 1 mm dopée avec une porphyrine de zinc bromée. Caractérisations à 532 nm dans le système ouvert à F/5 avec des impulsions de durée 5 ns. La transmission linéaire avoisine ici 70 %.

Ces résultats sont très encourageants et des expériences complémentaires sont proposées dans la suite du chapitre. La quantité de molécules est suffisante pour préparer des échantillons en matrice solide. Malheureusement, la synthèse sol-gel dégrade la molécule dont la stabilité chimique est trop faible. Nous n'avons donc pas pu obtenir un xérogel massif d'épaisseur 1 mm. De ce fait, nous avons dû modifier le protocole de fabrication et nous avons préparé des xérogels dopés déposés en film mince (correspondant à des épaisseurs de quelques dizaines de µm).

La partie suivante expose des expériences complémentaires menées avec cette molécule insérée dans une matrice xérogel. Nous discutons de l'influence de la configuration géométrique et aussi de la durée de l'impulsion excitatrice.

III.4.B. Étude de xérogels dopés avec des porphyrines.

Nous avons préparé des matrices dopées **en films minces**. Les molécules que nous avons retenues sont les suivantes:

- la tetraphenyltetrabenzoporphyrine de palladium (Pd-TPTBP)
- l'octabromotetraphenylporphyrine de zinc (Zn-OBTPP)

Nous avons caractérisé chacun de ces échantillons dans le banc ouvert à F/34 avec des impulsions de durée nanoseconde et picoseconde.

III.4.B.1. La tetraphenyltetrabenzoporphyrine de palladium (Pd-TPTBP)

Nous présentons ici les performances de la Pd-TPTBP piégée dans une matrice xérogel d'épaisseur 67 µm. Nous avons étudié le comportement de la molécule face aux impulsions picoseconde et nanoseconde dans le banc ouvert à F/34. La figure III.33 atteste d'une meilleure performance de limitation en régime impulsionnel nanoseconde plutôt qu'en régime picoseconde. Cette observation est en corrélation avec les observations faites par M. Brunel [Brunel 1996]. Par cette expérience, nous mettons bien en évidence que la contribution des états triplets est prépondérante.

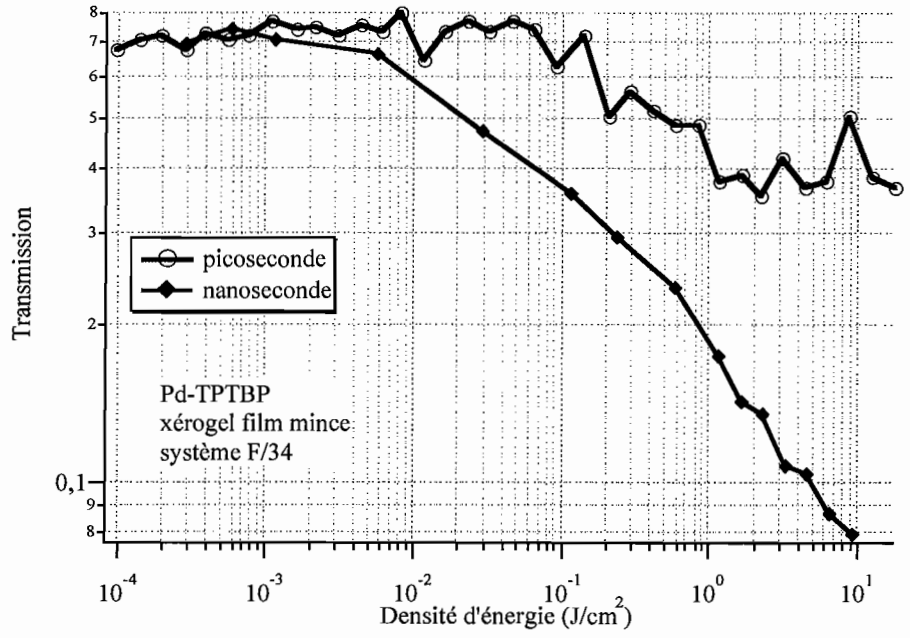


Figure III.33 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie ou entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 67 µm dopé avec une porphyrine de palladium. Caractérisations à 532 nm dans le système ouvert à F/34 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps. La transmission linéaire avoisine ici 70 %.

Ces courbes expérimentales sont exploitées dans le chapitre VI afin de remonter aux paramètres moléculaires.

III.4.B.2. L'octabromotetraphenylporphyrine de zinc (Zn-OBTPP)

Nous avons pu insérer cette molécule dans une matrice xérogel en film mince. L'épaisseur de la couche est égale à environ 57 µm. Nous voulons comparer les performances de l'échantillon solide avec la solution de 1 mm. Bien que les épaisseurs soient différentes, cela ne devrait pas poser de problème d'interprétation, puisque dans les deux cas nos échantillons sont considérés minces devant la longueur d'interaction du faisceau (environ 1 mm). Nous pouvons négliger les variations spatiales du faisceau lors de sa propagation dans l'épaisseur du matériau.

Le banc de caractérisation est dans un premier temps le système ouvert à F/34. Nous comparons sur la figure III.34 les résultats obtenus en matrice solide et en solution.

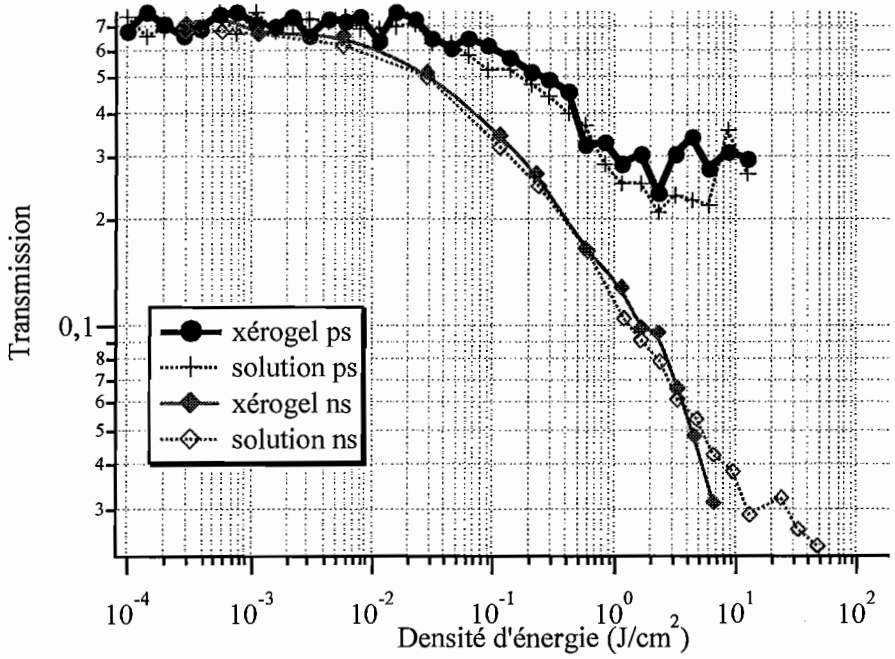


Figure III.34 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec la porphyrine de zinc bromée encagée dans un film xérogel et dans une solution. Caractérisations à 532 nm dans le système ouvert à F/34 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps. Pour les deux échantillons, la transmission linéaire avoisine ici 70 %.

Ces résultats démontrent que, d'une part la molécule conserve ses propriétés optiques dans la matrice solide et que, d'autre part l'état triplet participe activement à l'effet de limitation, comme nous l'avions annoncé. Le fonctionnement en limiteur optique en régime nanoseconde est meilleur que celui en régime picoseconde. Pour des fluences supérieures à 2 J/cm^2, nous observons un effet de saturation en régime picoseconde, certainement dû au dépeuplement de l'état fondamental.

En complément de ces courbes de limitation, nous avons aussi étudié le comportement de ces échantillons dans le banc ouvert à F/5 avec des impulsions de durée nanoseconde. La figure III.35 résume les résultats. Ceux ci sont comparés avec ceux précédemment mesurés dans le banc ouvert à F/34.

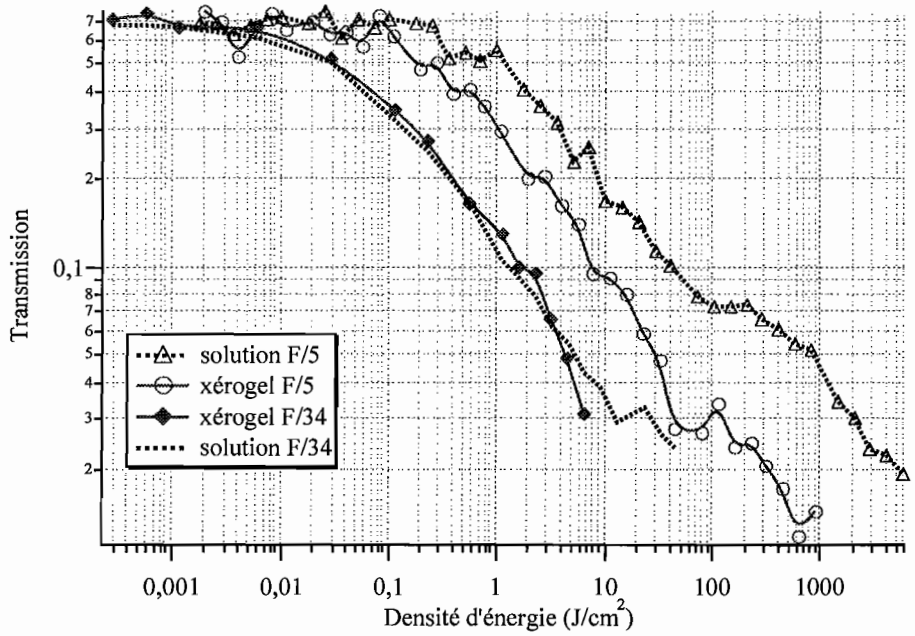


Figure III.35 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec la porphyrine de zinc bromée encagée dans un film xérogel et dans une solution. Caractérisations à 532 nm dans les systèmes ouvert à F/5 et F/34 avec des impulsions de durée 5 ns. Pour les deux échantillons, la transmission linéaire avoisine 70 %.

Dans le système ouvert à F/34, il n'y a pas de différence entre la matrice xérogel et la solution (ce sont les résultats de la figure III.33). Par contre des divergences apparaissent dans la configuration F/5. La matrice solide présente un meilleur comportement de limitation. Cette différence de résultat est due principalement à la différence d'épaisseur des échantillons. Pour ce régime de focalisation forte (2,8 µm), le milieu le plus mince (donc le plus concentré) possède un meilleur recouvrement avec le faisceau laser que le plus épais (la solution).

III.4.C. Conclusion sur les nouvelles molécules à base de porphyrine.

Nous avons mis en évidence des comportements de limitation optique avec de nouvelles molécules à base de macrocycles porphyrines. Une porphyrine de platine a été étudiée et a montré de bonnes performances. Le greffage d'atomes de brome sur les positions pyrrole d'une porphyrine de zinc a amélioré les performances en favorisant le passage vers les états triplets. La manipulation de ces porphyrines à des fins d'insertion dans les matrices xérogels massives s'est révélée délicate. Néanmoins, nous venons de démontrer l'efficacité de limitation optique de la molécule d'octabromotetraphenylporphyrine de zinc insérée dans une matrice xérogel en film mince. Un xérogel dopé avec cette molécule, possédant une épaisseur de 57 µm, de transmission 70 % à 532 nm, présente un seuil d'activation d'environ 30 mJ/cm^2 dans le système ouvert à F/34. Lorsque l'échantillon est disposé dans le système ouvert à F/5, l'énergie transmise reste inférieure à 1 µJ, même pour une énergie incidente de 50 µJ (impulsions nanosecondes, 532 nm).

III.5. Conclusion sur les absorbants saturables inverses

L'ingéniérie moléculaire développée autour des phtalocyanines et porphyrines a permis de stabiliser chimiquement des molécules (greffage de substituants axiaux) et de favoriser le passage vers l'état triplet (greffage de substituants axiaux et périphériques). Les impulsions de durée nanoseconde sont alors mieux absorbées par les molécules. L'insertion de ces molécules dans les matrices xérogel a été rendue possible dans la majorité des cas. Les propriétés optiques des molécules sont alors conservées en matrice xérogel. Les molécules organiques présentant de trop fortes interactions (SiPc, SiNc) avec les constituants de la matrice xérogel s'agrègent lorsque le dopage devient important. Des modifications de la synthèse sol-gel pourraient permettre l'insertion de ces molécules. Les molécules à base de porphyrine n'ont pu être intégrées que dans des matrices xérogels en film mince. Celles-ci ont d'ailleurs montré de bonnes performances.

Les phtalocyanines d'étain insérées dans des matrices xérogels ou polymères ont présenté de très bonnes performances de limitation à 532 nm à la fois en régime impulsionnel nanoseconde et picoseconde. Des seuils d'activation obtenus dans le système ouvert à F/34 avoisinent 50 mJ/cm^2. L'octabromotetraphenylporphyrine de zinc encagée dans un film xérogel

d'épaisseur 57 µm présente un seuil d'activation d'environ 35 mJ/cm^2 en régime nanoseconde dans ce même système. Les performances de limitation en régime impulsionnel picoseconde semblent moins bonnes. Toutefois, dans le système ouvert à F/5, cet échantillon présente les meilleures performances à 532 nm pour la limitation d'impulsions nanosecondes : l'énergie transmise n'atteint jamais 1 µJ alors que l'énergie incidente est supérieure à 50 µJ.

Chapitre IV
Les mécanismes de la réfraction non linéaire

IV.1. Introduction.

Le terme " réfraction non linéaire " fait référence à tous les processus non linéaires provoquant une modification de l'indice de réfraction à l'intérieur du matériau étudié. La variation d'indice Δn photoinduite dans le milieu agit sur la phase de l'onde sortante. Suivant le type de mécanisme mis en jeu (électronique, moléculaire, thermique) et pour différentes échelles de temps, la variation d'indice de réfraction Δn induite dans le matériau est positive ou négative.

Le matériau se comporte alors comme une lentille convergente ($\Delta n > 0$) ou divergente ($\Delta n < 0$). Pour tirer profit de ce mécanisme, il est nécessaire d'utiliser un système optique possédant un plan focal intermédiaire (PFI). L'image conjuguée du PFI est le plan focal détecteur (PFD) dans lequel se trouve l'élément à protéger. Le matériau non linéaire est disposé proche du PFI. Quel que soit le signe de Δn, la limitation optique doit se traduire par une diminution de la densité d'énergie dans le PFD (équivalente à une modification de la mise au point du système). Le signe de Δn ne dépend que du mécanisme non linéaire, **il ne dépend pas de la position du matériau dans le dispositif optique.** Les figures IV.1 à IV.4 illustrent assez clairement les conséquences d'un effet de réfraction non linéaire pour obtenir un effet de limitation optique. Les traits pleins désignent le tracé des rayons lumineux en régime linéaire. Les traits pointillés correspondent au cas non linéaire. Nous avons rajouté dans ce système un iris avant la lentille de reprise. Sur les figures IV.1 et IV.2, le matériau non linéaire se comporte comme une lentille divergente ($\Delta n < 0$). La figure IV.1 illustre le cas où le matériau est situé en amont du plan focal. La figure IV.2 montre le cas où le matériau est situé derrière le plan focal. Dans les deux cas, la densité d'énergie est diminuée sur le détecteur. Mais nous remarquons que l'iris a une action importante puisqu'il obture une partie de l'énergie défocalisée (figure IV.2). Dans le cas où l'échantillon est placé précisément dans le plan focal, il n'y a pas d'effet de défocalisation, puisque le faisceau est collimaté. Regardons maintenant sur les figures IV.3 et IV.4 le cas d'un matériau non linéaire se comportant comme une lentille convergente ($\Delta n > 0$).

Il apparaît également une diminution de la densité d'énergie dans les deux cas de figure. Mais l'effet de limitation est accrue dans le cas où le matériau est placé en amont du plan focal (figure IV.3), puisque l'iris obture une partie du faisceau défocalisé.

Ainsi, quel que soit le signe de la non linéarité Δn, il apparaît une diminution de la densité d'énergie sur le détecteur. L'effet de limitation peut être amélioré avec l'usage d'un iris judicieusement placé dans le trajet optique. **Pour bénéficier de cette amélioration de limitation (par obturation de l'iris), il faut donc placer un matériau possédant un $\Delta n < 0$ derrière le plan focal et un matériau possédant un $\Delta n > 0$ doit être placé avant le plan focal.**

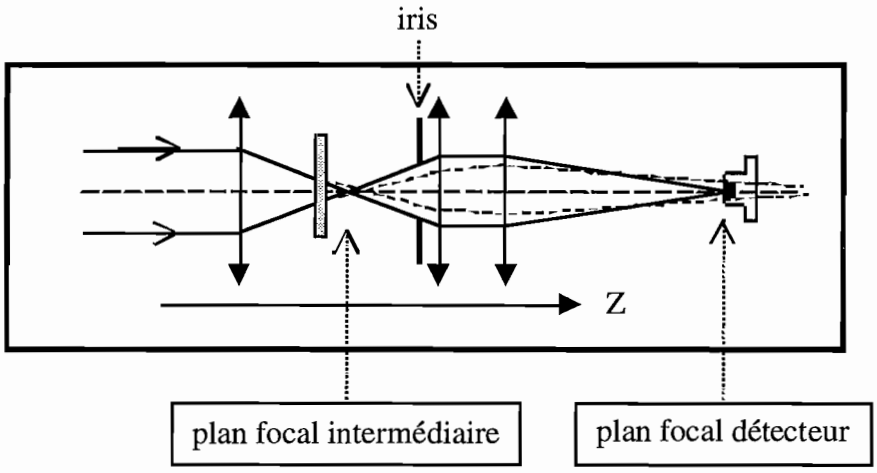


Figure IV.1 : Cas d'un matériau possédant un $\Delta n < 0$ placé en amont du plan focal intermédiaire. Application du principe de la réfraction non linéaire à la limitation optique. Les traits en pointillés décrivent le tracé lumineux en régime non linéaire suite à un effet d'autodéfocalisation. La fluence au niveau du plan focal détecteur est alors diminuée.

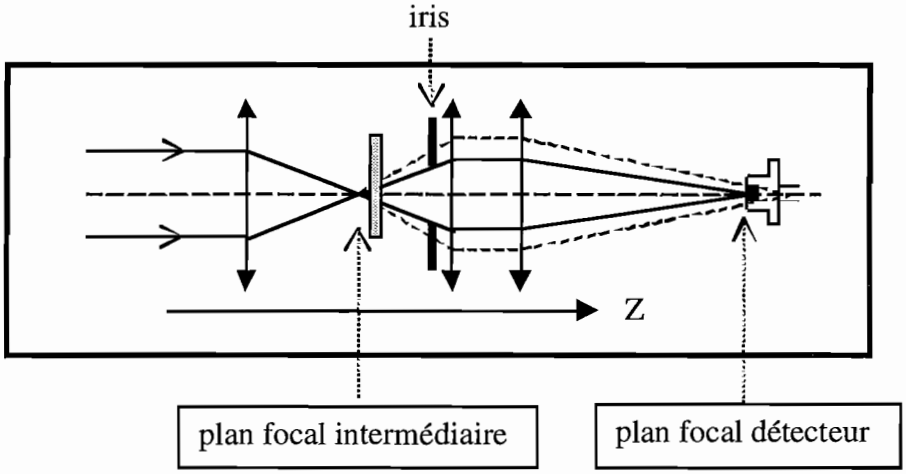


Figure IV.2 : Cas d'un matériau possédant un $\Delta n < 0$ placé en aval du plan focal intermédiaire. L'usage de l'iris améliore ici l'effet de limitation en obturant une partie de l'énergie du faisceau défocalisé.

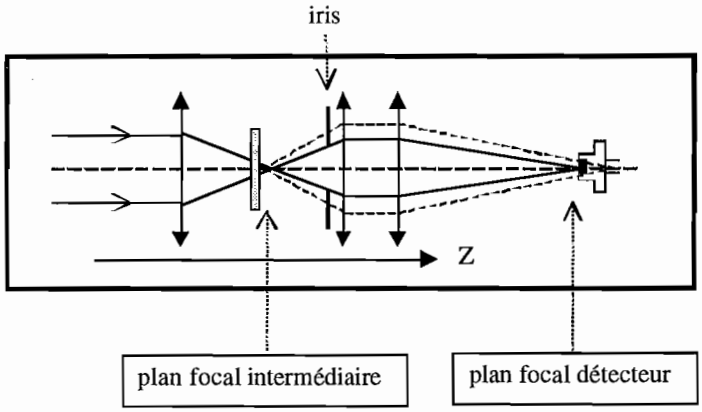


Figure IV.3 : Cas d'un matériau possédant un $\Delta n > 0$ placé en amont du plan focal intermédiaire. L'usage de l'iris améliore ici l'effet de limitation en obturant une partie de l'énergie du faisceau défocalisé

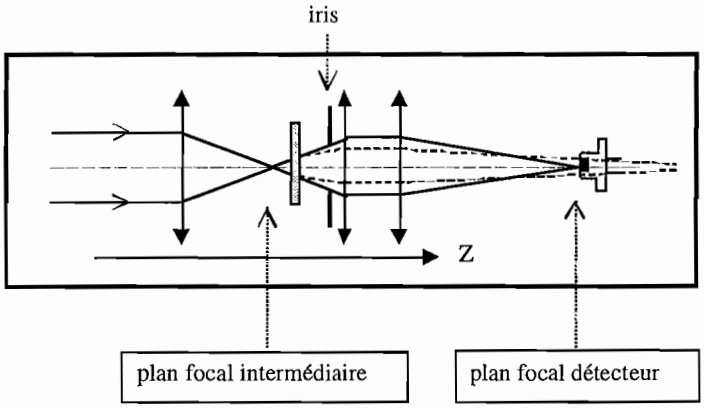


Figure IV.4 : Cas d'un matériau possédant un $\Delta n > 0$ placé en aval du plan focal intermédiaire.

Nous exposons dans ce chapitre les principaux mécanismes responsables des effets de réfraction non linéaire qui sont susceptibles d'être exploités pour l'application à la limitation optique. Nous discutons des ordres de grandeur des mécanismes et de l'influence de la durée de l'impulsion d'excitation. Nous présentons des expériences de Z-scan avec des xérogels dopés et non dopés afin de mettre en évidence des effets de réfraction d'indice non linéaire.

IV.2. Les mécanismes de la réfraction d'indice non linéaire

Dans cette deuxième partie, nous énumérons les principaux mécanismes qui provoquent des variations d'indice dans un matériau. Il est possible de classer ces mécanismes en deux catégories. La première regroupe les variations d'indice d'origine électronique, très rapides et

liées aux susceptibilités non linéaires du matériau. La seconde catégorie réunit l'ensemble des mécanismes cumulatifs d'origine moléculaire et thermique.

IV.2.A. Les effets instantanés

L'indice de réfraction local d'un matériau traversé par une impulsion d'éclairement I suit la loi d'évolution :

$$n = n_0 + n_2 I, \tag{IV.1}$$

où n_0 est l'indice de réfraction linéaire du matériau et n_2 est l'indice de réfraction non linéaire (n_2 en m^2W^{-1}). Cette description porte le nom d'" effet Kerr optique ". La vitesse de phase de l'onde ($v=c/n$) dépend de sa propre intensité.

Dans les milieux centrosymétriques (comme par exemple les liquides, les gaz et dans certains cristaux), la susceptibilité d'ordre deux $\chi^{(2)}$ est nulle; on peut alors écrire la polarisation totale $P(\omega)$ comme la somme d'une polarisation linéaire $P_l(\omega)$ et non linéaire $P_{nl}(\omega)$.

$$\begin{aligned} &P(\omega) = P_l(\omega) + P_{nl}(\omega) = \varepsilon_0 \chi_{eff}(\omega) E(\omega) \\ &\text{avec } n^2(\omega) = 1 + \chi_{eff}(\omega) \\ &P_l(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) \\ &P_{nl}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) \frac{3}{4} \end{aligned} \quad . \tag{IV.2}$$

χ_{eff} est la susceptibilité effective du milieu et a pour définition :

$$\chi_{\text{eff}} = \chi^{(1)} + \frac{3}{4}\chi^{(3)} |\mathrm{E}(\omega)|^2 \quad . \tag{IV.3}$$

$\chi^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire et $\chi^{(3)}$ la susceptibilité non linéaire du 3ème ordre.

Avec η_0, l'impédance dans l'espace libre, définie par :

$$\eta_0 = \mu_0 c_0 = \frac{1}{\varepsilon_0 c_0} \quad . \tag{IV.4}$$

μ_0 est la perméabilité du vide : $4\ \pi.10^{-17}$ H/m.

c_0 est la célerité de la lumière dans le vide : 3.10^8 m/s.
ε_0 est la permittivité du vide : $8{,}8542.10^{-12}$ F/m.

La polarisation non linéaire $P_{nl}(\omega)$ correspond à une variation de susceptibilité $\Delta\chi$ donnée par :

$$\Delta\chi = \frac{P_{nl}(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} = \frac{3}{4}\chi^{(3)}|E(\omega)|^2 = 2\chi^{(3)}\frac{\eta_0}{n}I(\omega)\frac{3}{4} \quad . \tag{IV.5}$$

Comme $n^2 = 1+\chi_{eff}$, la variation d'indice Δn s'écrit : $\Delta n = \frac{\partial n}{\partial \chi}\Delta\chi = \frac{\Delta\chi}{2n}$, par conséquent :

$$\Delta n = \frac{3}{4}\chi^{(3)}\frac{\eta_0}{n^2}I(\omega) = n_2 I(\omega) \quad . \tag{IV.6}$$

Dans le cas d'une polarisation linéaire de la lumière, la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$ est reliée à l'indice non linéaire Kerr n_2 par l'expression :

$$n_2 = \frac{3}{4}\frac{\eta_0}{n^2}\chi^{(3)} = \frac{3}{4}\frac{\chi^{(3)}}{n^2\varepsilon_0 c_0} \quad . \tag{IV.7}$$

Le temps de réponse de l'effet Kerr est instantané (sub-femtoseconde), il correspond au temps mis par le cortège électronique à se déformer sous l'effet du champ électrique. Parmi les matériaux présentant de l'effet Kerr, on peut citer les semi-conducteurs, les solvants organiques (le CS_2, le méthanol ; le toluène,...), les verres et les cristaux.

Nous reportons dans le tableau IV.1 quelques résultats trouvés dans la littérature.

Les valeurs de n_2 sont souvents exprimées en esu (système d'unités CGS). Pour obtenir une valeur de n_2 dans le système international (MKS), la conversion à utiliser est alors la suivante :

$$\boxed{n_2\left(cm^2/W\right) = \frac{40\pi\ 10^4}{cn_0}\ n_2(esu)} \quad . \tag{IV.8}$$

Cristaux	n_2 (cm^2/W)	Méthode de mesure	Conditions expérimentales	référence
LBO	$2,8 \pm 0,5.10^{-16}$	Z-scan	532 nm, 25 ps	[Li 1997]
BBO	$4,8 \pm 0,9.10^{-16}$	Z-scan	532 nm, 25 ps	[Li 1997]
Z-scan	$36 \pm 7,2.10^{-16}$	Z-scan	532 nm, 25 ps	[Li 1997]
KTP	$37 \pm 7,4.10^{-16}$	Z-scan	532 nm, 25 ps	[Li 1997]
LiNbO3	53 ± 10.10^{-16}	Z-scan	532 nm, 25 ps	[Li 1997]
Verres				
BK7	101 ± 25.10^{-16}	Dommage laser	532 nm, 18 ns	[Soileau 1989]
SiO_2	60 ± 15.10^{-16}	Dommage laser	532 nm, 18 ns	[Soileau 1989]
Solvants organiques				
CS_2	$3,9 \pm 1.10^{-14}$	Distorsion du profil en champ lointain	532 nm, 18 ns	[Soileau 1989]
CS_2	$4 \pm 0,6.10^{-14}$	Z-scan	532 nm, 1064 nm 27 ps	[Sheik-Bahae 1990]
CS_2	2.10^{-14}	X	Domaine visible	[Boyd 1992]
toluène	6.10^{-15}	Z-scan	532 nm, 29 et 61 ps	[Wei 1992]
méthanol	$7,8.10^{-16}$	Z-scan	532 nm, 29 et 61 ps	[Wei 1992]
méthanol	$6,9.10^{-16}$	Z-scan	532 nm, 15 ps	[Hughes 1995]
méthanol	$7,0.10^{-16}$	Z-scan	532 nm, 29 et 61 ps	[Van Stryland 1993]
Semiconducteurs				
BaF_2	$0,9 \pm 0,15.10^{-14}$	Z-scan	532 nm, 27 ps	[Sheik-Bahae 1990]
MgF_2	$0,25.10^{-14}$	Z-scan	532 nm, 27 ps	[Sheik-Bahae 1990]
ZnSe	$-6,8 \pm 1,4.10^{-14}$	Z-scan résolu en temps	532 nm, 43 ps	[Wang 1994]
ZnSe	-3.10^{-8}	Distorsion du profil en champ proche	472 nm, 2 ns	[Milward 1991]
ZnSe	$3,5.10^{-15}$	Z-scan	610 nm, 125 fs	[Krauss 1994]
ZnSe	$1,6.10^{-14}$	Z-scan	780 nm, 75 fs	[Krauss 1994]
CuCl	$4,6.10^{-16}$	Z-scan	532 nm, 28 ps	[Said 1997]

Tableau VI.6.1 : Données bibliographiques sur les valeurs d'indice de réfraction non linéaires de divers matériaux et solvants usuels. Les solvants possèdent généralement des coefficients n_2 plus élevés que les solides. Parmi les matériaux solides, les milieux semi-conducteurs se classent en premier devant les verres et les cristaux.

IV.2.B. Les effets cumulatifs

Les effets cumulatifs désignent tous les mécanismes autres que les effets électroniques et effets réorientationnels moléculaires dits " rapides ", dont les temps d'activation et/ou les temps de vie caractéristiques sont de l'ordre de grandeur de nos durées d'impulsion (i.e : quelques dizaines de picosecondes jusqu'à quelques dizaines de nanosecondes). Les principaux mécanismes susceptibles de se produire dans les xérogels dopés par des molécules organiques sont liés aux effets de diffusion thermique et aux effets de redistribution des populations. **Nous allons décrire comment ces deux mécanismes interviennent dans les matériaux et dans quelles conditions il est possible de les négliger.**

IV.2.B.1. Les effets thermiques

Lorsque la lumière laser illumine un milieu absorbant (solution ou solide), l'énergie absorbée par les molécules dopantes provoque instantanément une élévation de température localisée ΔT. Cet échauffement entraîne une variation de densité $\Delta\rho$ du milieu par dilatation et crée une variation d'indice Δn. De manière générale, Δn suit la loi d'évolution décrite par l'expression IV.9.

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \Delta\rho + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_\rho \Delta T \quad . \tag{IV.9}$$

Une étude approfondie du sujet a été développée par P. Brochard dans le cadre de ses travaux de thèse [Brochard 1995]. Nous rappelons les principales équations nécessaires à la compréhension des processus physiques. Ces équations sont issues des lois thermodynamiques et de la propagation de la chaleur.

Notons que ce processus n'a pas lieu d'exister si l'on considère une caractérisation optique à l'échelle picoseconde, car le temps d'activation des effets thermiques est de l'ordre de la nanoseconde.

Le temps de montée de l'effet thermique est égal à w_0/v_s où w_0 est le rayon (ou waist) du spot laser et v_s la vitesse de propagation du son (vitesse acoustique) dans le matériau. L'onde de pression engendrée par le choc thermique se déplace à la vitesse v_s. En considérant un spot typique de rayon 10 µm et une vitesse acoustique de 1000 m/s, le temps mis par l'onde pour traverser le spot est environ de 10 nanosecondes. La queue d'une impulsion laser de durée 10 ns

subit alors la variation d'indice provoquée par le début de l'impulsion. Ce résultat implique une étude des mécanismes transitoires de la réfraction non linéaire.

Nous ne cherchons pas ici à expliquer les équations hydrodynamiques couplées provenant des phénomènes thermodynamiques. Celles-ci ont été développées dans le mémoire de thèse de P. Brochard. Or une des équations contient une erreur typographique. C'est pourquoi, après avoir humblement rectifié ce détail, nous présentons l'expression finale de la variation d'indice totale. Nous rappelons toutefois en annexe un descriptif du développement de ces équations. La variation d'indice totale Δn (équation IV.10) est proportionnelle à un facteur Δn_{stat} lié aux paramètres statiques du matériau et aux caractéristiques de l'impulsion laser (équation IV.11). Elle dépend aussi de fonctions dynamiques f_{diff} et f_{ac} liées aux phénomènes diffusifs et acoustiques apparaissant dans le milieu :

$$\Delta n(r,u,m) = \Delta n_{stat}\left(f_{diff}(r,u) + f_{ac}(r,u,m)\right) \tag{IV.10}$$

où le paramètre r est la position radiale, les paramètres u et m sont des coefficients temporels normalisés à la durée d'impulsion τ. $N = t/\tau$ et $m = t_{ac}/\tau$, où t_{ac} est le temps acoustique (voir le détail en annexe),

avec :

$$\Delta n_{stat} = -\frac{dn}{dT}\cdot\frac{2E}{\pi\omega^2}\cdot\frac{\alpha_0}{\rho_0 c_p} \tag{IV.11}$$

γ_e est la constante électrostrictive du matériau :

$$\gamma_e = \frac{\left(n_0{}^2 - 1\right)\left(n_0{}^2 + 2\right)}{3} \tag{IV.12}$$

E, l'énergie incidente (J),
n_0, l'indice de réfraction linéaire du matériau,
α_0, le coefficient d'absorption du matériau (cm^{-1}),
ρ_0, la densité volupique du matériau ($g.cm^{-3}$),
β, le coefficient d'expansion volumique (K^{-1}),

$$f_{dn}(r,u,m) = f_{diff}(r,u) + f_{ac}(r,u,m) \tag{IV.13}$$

$$f_{diff}(r,u) = \frac{1}{2} Erfc(-u) exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) \tag{IV.14}$$

$$f_{ac}(r,u,m) = \frac{m^2}{\sqrt{2\pi(2+m^2)}} \times$$
$$\int_{\frac{r}{\omega}}^{\infty} \frac{exp\left[-2(s^2+u^2)\right]}{s^2 - \left(\frac{r}{\omega}\right)^2} \left(\frac{u-sm}{2+m^2} X(s,m,u) - \frac{u+sm}{2+m^2} Y(s,m,u)\right) ds \tag{IV.15}$$

Il fallait écrire sous l'intégrale *exp[-2(s²+u²)]* plutôt que *exp[-2 s²+u²]*.

$$X(s,m,u) = exp\left[\frac{(2s+mu)^2}{2m+m^2}\right] Erfc\left[-\frac{2s+mu}{\sqrt{2m+m^2}}\right] \tag{IV.16}$$

$$Y(s,m,u) = exp\left[\frac{(2s-mu)^2}{2m+m^2}\right] Erfc\left[-\frac{2s-mu}{\sqrt{2m+m^2}}\right] . \tag{IV.17}$$

$$\Delta n_{diff}(r,u) = \Delta n_{stat} . f_{diff}(r,u) \tag{IV.18}$$

Δn_{diff} est la variation d'indice provoquée par le mécanisme de diffusion.

$$\Delta n_{ac}(r,u,m) = \Delta n_{stat} . f_{ac}(r,u) \tag{IV.19}$$

Δn_{ac} est la variation d'indice provoquée par le phénomène acoustique.

$$\Delta n_{tot}(r,u) = \Delta n_{diff}(r,u) + \Delta n_{ac}(r,u,m) \tag{IV.20}$$

Δn_{tot} est la variation d'indice totale.

Après ces rappels théoriques, nous avons appliqué les équations ci-dessus pour simuler l'évolution dynamique de la réfraction d'indice Δn induite dans trois milieux différents contenant un même dopant **afin d'observer l'influence de la matrice environnante**. Le dopant est un colorant standard qui ne possède aucune propriété non linéaire. Sa fonction principale est d'absorber l'impulsion laser afin de chauffer le milieu. Le premier milieu possède les

caractéristiques d'une solution de méthanol dopée. Le deuxième milieu désigne un verre de silice fondue dopé avec le même colorant. Le troisième milieu représente un xérogel dopé avec le même colorant et dont les caractéristiques sont voisines de celle du verre de silice fondue.

Les paramètres optiques de l'impulsion laser que nous avons retenus pour ces trois simulations sont :

- la longueur d'onde: 532 nm,
- le waist du faisceau au foyer 17 µm,
- la largeur temporelle de l'impulsion: 5 ns,
- l'énergie incidente: 31 µJ,
- la densité d'énergie : 6,83 J/cm^2,
- l'éclairement : 7,7.10^{+8} W/cm^2.

Nous calculons les variations d'indices dynamiques Δn_{diff}, Δn_{ac} et Δn_{tot} dans chacun des milieux à la position radiale r = 0 (centre du faisceau). Nous représentons ces résultats en fonction du temps sur les figures IV.5, IV.6 et IV.7. De plus, sur chacune des figures, nous ajoutons le profil temporel de l'impulsion, qui induit les phénomènes thermiques.

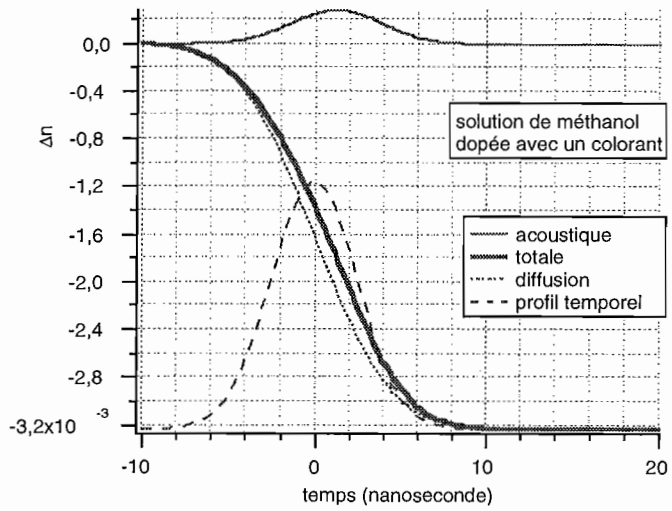


Figure IV.5 : Evolution des variations d'indice de réfraction d'origine acoustique diffusive et totale en fonction du temps pour la position radiale r=0 dans la solution de méthanol dopée. La courbe en tirets est le profil temporel de l'impulsion. Les paramètres physiques du solvant sont : dn/dT: -4.10^{-4} K^{-1}, c_p: 2,38 J g^{-1} K^{-1}, γ:1,2, la densité ρ : 0,79 g/cm^3, la vitesse acoustique: 1100 m/s. L'épaisseur de l'échantillon: 2 mm, la transmission linéaire: 64 %, α_0 = 2,23 cm^{-1}. La variation d'indice en régime stationnaire Δn_{stat} est égale à –324.10^{-5}.

La contribution diffusive est globalement dominante, le régime stationnaire est atteint en une vingtaine de nanosecondes. La contribution acoustique reste assez négligeable.

En comparant la valeur numérique Δn_{stat} avec les valeurs de n_2 Kerr présentées dans la première partie du chapitre, nous trouvons des valeurs beaucoup plus importantes. Dans notre exemple, le n_2 effectif $\left(n_2 = \frac{\Delta n}{DE/\sqrt{\pi}\tau} \right)$ vaut : $1{,}36.10^{-9}$ cm^2/W, soit cinq ordres de grandeur plus élevés que le disulfure de carbone CS_2 ($n_2 = 4.10^{-14}$ cm^2/W) qui est déjà très non linéaire.

Généralement, les variations d'indice induites par les effets thermiques sont supérieures à celles induites par les effets instantanés. De plus, une fois le régime stationnaire atteint (quelques dizaines de nanosecondes), les effets rapides sont complètement négligés.

Observons maintenant la simulation obtenue dans le cas d'un verre de silice fondue présentant les mêmes propriétés d'absorption et la même épaisseur que celles de la solution de méthanol dopée.

La géométrie du faisceau étant identique, seules les propriétés du matériau changent. Les résultats sont présentés sur la figure IV.6.

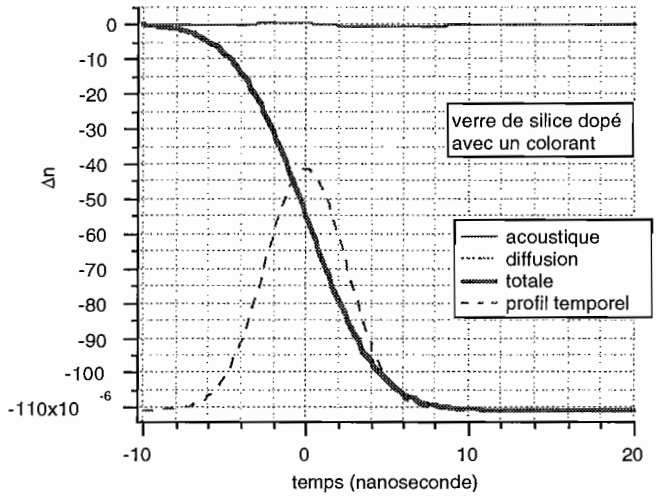


Figure IV.6 : Evolution des variations d'indice de réfraction d'origine acoustique, diffusive et totale en fonction du temps pour la position radiale r=0 dans le verre de silice fondue dopé. La courbe en tirets est le profil temporel de l'impulsion. Les paramètres physiques de la silice sont : dn/dT : $-128.10^{-5}K^{-1}$, c_p: 0,8 J $g^{-1}K^{-1}$, γ:1, la densité, ρ : 2,2 g/cm^3, la vitesse acoustique: 5900 m/s. L'épaisseur de l'échantillon: 2 mm, la transmission linéaire: 64 % (α_0 = 2,23 cm^{-1}). La variation d'indice en régime stationnaire Δn_{stat} est égale à -11.10^{-5}.

La contribution acoustique est complètement négligeable devant la contribution diffusive. La variation d'indice totale suit approximativement la variation d'indice induite par diffusion thermique.

Voyons à présent le cas d'un xérogel dopé dont les caractéristiques matériaux sont semblables à celles de la silice fondue, et les propriétés thermophysiques sont supposées être : la constante électrostrictive : γ_e=1,56 (n_0=1,47),

- la variation d'indice en fonction de la température dn/dT est prise identique à celle de la silice fondue: - 1,3.10^{-5} K^{-1},
- la capacité thermique c_p est supposée identique à celle de la silice fondue : 0,8 J $g^{-1}K^{-1}$,
- la densité ρ correspond à environ 70 % celle du verre de silice : 1,54 g/cm^3, γ= 1 et Δn_{stat} = - 16.10^{-5},
- la vitesse de propagation acoustique a été mesurée (chapitre I). Elle est prise égale à 2000 m/s.

Les résultats sont reportés sur la figure IV.7.

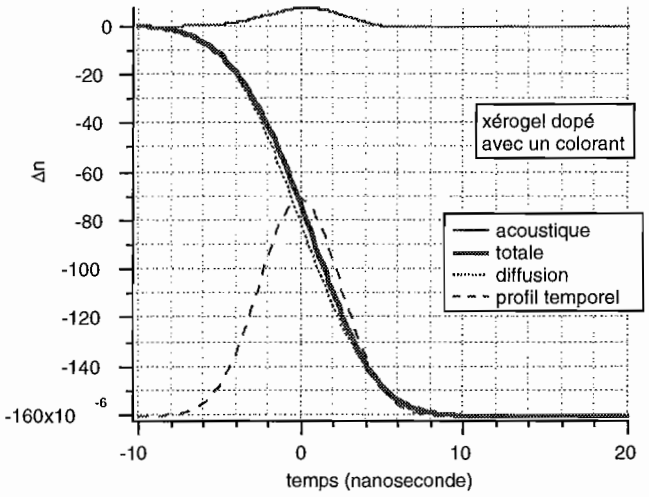


Figure IV.7 : Evolution des variations d'indice de réfraction partielles (associées aux contributions acoustiques f_{ac} et diffusives f_{diff}) et totale en fonction du temps pour la position radiale r=0 dans le xérogel dopé. La courbe en tirets est le profil temporel de l'impulsion. . Les paramètres physiques de la silice sont : dn/dT : -1,3.$10^{-5}K^{-1}$, c_p : 0,8 J $g^{-1}K^{-1}$, la densité ρ : 1,54 g/cm^3,γ: la vitesse acoustique: 2000 m/s, l'épaisseur de l'échantillon: 2 mm, la transmission linéaire: 64 %. La variation d'indice en régime stationnaire Δn_{stat} est égale à –16.10^{-5}.

La vitesse de propagation acoustique étant plus proche de celle du méthanol que celle de la silice, ces résultats sont qualitativement assez proches de ceux calculés avec la solution de méthanol dopée. Quantitativement, la variation d'indice en régime stationnaire est plus forte avec le xérogel qu'avec le matériau de silice.

D'un point de vue quantitatif, les résultats sont assez comparables à ceux de la silice, puisque nous avons choisi des valeurs de paramètres matériaux proches de celles de la silice fondue.

D'un point de vue général sur ces simulations, nous voyons que **les contributions acoustiques sont relativement faibles comparées aux contributions de diffusion thermique.**

Dans la suite du mémoire, nous n'aborderons plus la théorie des variations d'indice induites par des effets thermiques et acoustiques, bien qu'ils puissent se produire dans les xérogels dopés. Dans la partie I.4 du chapitre I, nous avons mis en évidence la présence d'ondes acoustiques photoinduites dans un xérogel dopé avec des molécules de nigrosine. Nous verrons dans la partie IV.3.C de ce chapitre que la réfraction d'origine thermique existe dans les xérogels dopés. Cependant, nous montrerons qu'ils peuvent être négligés par rapport à d'autres mécanismes de réfraction non linéaires associés au dopage de molécules présentant de l'absorption saturable inverse (partie IV.3.D de ce chapitre).

Nous présentons maintenant un autre mécanisme de réfraction non linéaire lié cette fois-ci aux propriétés d'absorption non linéaire de la molécule dopant le milieu.

IV.2.B.2. Les effets moléculaires

Nous avons vu dans la partie IV.2.A de ce chapitre que la variation d'indice pouvait être reliée à une déformation du nuage électronique (n_2 Kerr). Nous venons de voir que la variation d'indice pouvait être d'origine thermique. La variation d'indice peut aussi être associée à des mécanismes d'absorption non linéaire faisant intervenir les redistributions de population moléculaires. Des molécules présentant la propriété d'absorption saturable inverse sont sujettes à ce type de comportement. La variation d'indice Δn est alors proportionnelle à la population des états excités N. L'équation IV.21 exprime la relation entre Δn et N [Van Stryland 1993].

$$\begin{aligned} \Delta n &= \sigma_n N \\ \sigma_n &= \frac{\lambda}{2\pi}\sigma_r \end{aligned} \qquad \text{(IV.21)}$$

σ_n désigne le changement d'indice de réfraction par excitation par unité de volume,
σ_r est la section efficace de réfraction non linéaire (cm^2),
N est la densité de molécules dans l'état excité,
il est possible d'exprimer l'indice non linéaire par l'indice Kerr effectif n_2 :

$$n_2 = \frac{\tau\alpha\sigma_n}{h\upsilon} \qquad \text{(IV.22)}$$

avec τ la durée de vie de l'état excité, α l'absorption du milieu et $h\upsilon$ l'énergie du photon.

Pour les milieux semi-conducteurs, la redistribution engendre des porteurs de charges libres dans la bande de conduction, on parle alors de réfraction associée aux porteurs libres.

Nous rapportons dans le tableau IV.2 quelques données bibliographiques concernant les valeurs de σ_n dans quelques milieux semi-conducteurs et moléculaires.

matériaux	$\sigma_n(cm^3)$	Méthode de mesure	Conditions expérimentales	référence
ZnSe	$1,1.10^{-21}$	Z-scan	532 nm, 29 ps	[Van Stryland 1993]
ZnSe	$-1,7.10^{-20}$ (-3.10^{-8} cm²/W)	Distorsion du profil	472 nm, 2 ns	[Milward 1991]
ZnTe	$-2,75.10^{-21}$	Distorsion du profil	563 nm, 6 ns	[Ji 1994]
CuCl	$4,5.10^{-22}$	Z-scan	532 nm, 28 ps	[Said 1997]
CAP dans le méthanol	$1,52.10^{-22}$ ($1,3.10^{-14}$ cm²/W)	Z-scan	532 nm, 29 ps	[Van Stryland 1993]
CAP dans le méthanol	$2,5 \pm 1,0.10^{-22}$ ($\Delta n=1,2.10^{-5}$)	Z-scan	532 nm, 15 ps	[Hughes 1995]
SiNc dans le toluène	4.10^{-23} ($3,3.10^{-15}$ cm²/W)	Z-scan	532 nm, 29 ps	[Wei 1992]

Tableau IV.2 : Données bibliographiques des sections efficaces de réfraction non linéaire dans les milieux semi-conducteur et pour les molécules organiques. Le signe de la non linéarité est associé à la transition de l'absorption. Le signe change suivant que la transition s'effectue à droite ou à gauche du pic d'absorption. Au même titre que l'indice de réfraction linéaire n_0 est relié au coefficient d'absorption linéaire α_0 par les relations de Kramers Kronig, le principe de causalité peut aussi expliquer les relations entre l'indice non linéaire Δn et l'absorption non linéaire α_{nl} [Hutchings 1992]. Les matériaux semi-conducteurs présentent des valeurs plus élevées que les milieux organiques. Ces valeurs sont comparables avec celle du disulfure de carbone (CS_2).

Les temps de vie caractéristiques de la réfraction induite sont liés directement à la durée de vie de l'état excité. Dans les matériaux semi-conducteurs, le temps de recombinaison (radiatif et non radiatif) peut varier de quelques dizaines de nanosecondes à la milliseconde (ZnSe :10 ns [Milward 1991], ZnTe : 60 ns [Ji 1994]).

Dans les milieux organiques, la durée de vie correspond au temps de fluorescence (désexcitation radiative du niveau singulet : typiquement quelques nanosecondes) ou au temps de phosphorescence dans le cas où il y a passage vers l'état triplet (temps de vie supérieur à la microseconde).

Suivant les durées d'impulsions utilisées au cours des mesures expérimentales (5 ns et 30 ps), **les mécanismes thermiques et moléculaires décrits précédemment sont susceptibles d'intervenir dans les xérogels dopés avec des molécules organiques.**

Nous présentons maintenant l'étude expérimentale des mécanismes de réfraction non linéaire dans les xérogels dopés et non dopés.

IV.3. Mise en évidence expérimentale des effets de réfraction non linéaire.

Afin de distinguer la contribution des différents mécanismes, nous avons caractérisé nos échantillons avec des durées d'impulsions de 5 nanosecondes et 30 picosecondes par la méthode classique du Z-scan. Cette méthode est décrite dans la partie IV.3.A. De plus, différentes variétés de dopants ont été piégées dans les xérogels pour déterminer le mécanisme de réfraction non linéaire dominant.

Nous présentons d'abord la méthode de caractérisation du Z-scan, puis nous étudions le comportement d'un xérogel vierge en régime picoseconde. Des résultats expérimentaux dans les deux régimes impulsionnels sont présentés avec des xérogels dopés par un colorant ordinaire (nigrosine) pour l'étude de la réfraction non linéaire d'origine thermique dans les xérogels dopés. Puis nous étudions la réfraction non linéaire d'origine moléculaire avec des xérogels dopés par des molécules présentant de l'absorption saturable inverse, dans les deux régimes impulsionnels.

IV.3.A. La méthode expérimentale du Z-scan.

Présentée en 1990 par M. Sheik-Bahae [Sheik-Bahae 1990], cette méthode de caractérisation des mécanismes optiques non linéaires (absorption et réfraction) dans les matériaux est séduisante grâce à sa simplicité de mise en œuvre. De plus, la sensibilité de la mesure est compétitive avec d'autres techniques de mesures (interférométrie non linéaire, distorsion de faisceau, mélange à quatre ondes dégénéré). La méthode consiste à déplacer longitudinalement (suivant l'axe de propagation Z) le matériau de part et d'autre du plan focal d'un laser impulsionnel. Un iris de petite ouverture placé sur l'axe optique en champ lointain recueille une partie du flux transmis. Pour chaque position en Z, l'énergie transmise à travers cet iris est mesurée. Cette méthode expérimentale a l'avantage de mettre en évidence immédiatement des effets d'absorption non linéaire et/ou de réfraction non linéaire. Une mesure préliminaire consiste à utiliser la méthode du Z-scan en pleine ouverture (le faisceau n'est pas obturé par l'iris) afin de détecter les processus d'absorption non linéaire. Les processus de réfraction non linéaire (lentille induite) sont détectés lorsque l'on filtre spatialement le faisceau à l'aide d'un iris de petit diamètre. Le signe de la non linéarité induite est rendu manifeste par l'allure de la courbe de Z-scan. La représentation graphique classique est la transmission normalisée (iris fermé/iris ouvert) en fonction de la position Z de l'échantillon. Un pic suivi d'un creux traduit la présence d'une lentille induite divergente ($\Delta n < 0$), le contraire correspondrait à une lentille convergente ($\Delta n > 0$). La figure IV.8 explique schématiquement le principe en supposant une lentille induite mince ($\Delta n < 0$).

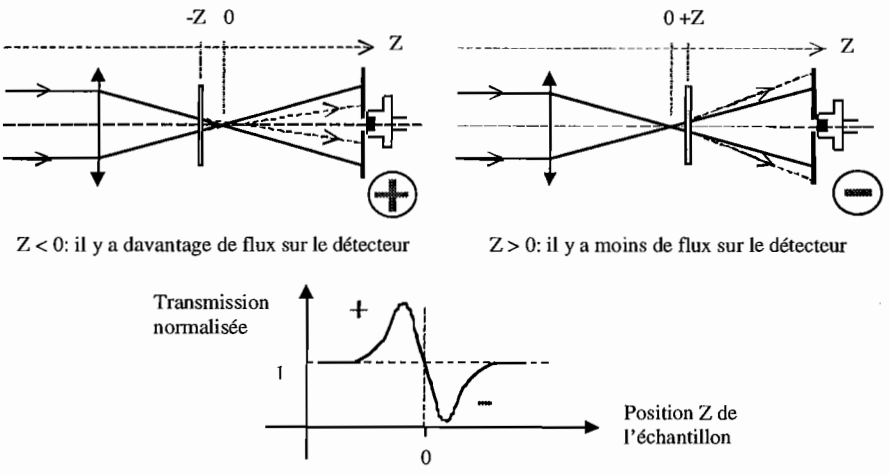


Figure IV.8 : Méthode du Z-scan.

Dans cet exemple, le matériau se comporte comme une lentille divergente (non linéarité négative). Les traits en pointillés correspondent au trajet suivi par les rayons optiques dans le cas non linéaire. Les traits pleins correspondent au cas linéaire (pas de déviation). Le principe consiste à déplacer de part et d'autre d'un plan focal l'échantillon non linéaire suivant l'axe de propagation du faisceau incident. Le flux émergeant est recueilli à travers un iris de petit diamètre. La détection des variations du flux à travers l'iris permet de déterminer immédiatement le signe de la non linéarité.

De nombreuses interprétations des courbes expérimentales sont proposées dans la littérature pour remonter à l'indice non linéaire induit. Les différents modèles utilisés sont spécifiques à un type d'expérience et nécessitent des approximations.

En général, les variations d'indice mesurées correspondent à des variations de phase sur l'axe optique. Des modèles utilisant la méthode de décomposition en onde gaussienne ou l'approximation de la lentille mince supposent l'utilisation d'un faisceau expérimental gaussien temporellement et spatialement. De plus, ces modèles supposent que les matériaux sont minces. Les modifications internes spatiales du faisceau sont négligées au cours de sa propagation dans le milieu. Des méthodes analytiques plus rigoureuses développées par Hermann et McDuff [Hermann 1993] et une résolution numérique basée sur la méthode de décomposition en mode Laguerre Gaussien [Chapple 1994] permettent l'analyse de Z-scan en milieu épais.

Dans les milieux Kerr à très faible absorption, Zhao [Zhao 1993] propose l'utilisation de la technique du Z-scan avec un profil de faisceau « top-hat » (ou chapeau haut-de-forme) afin d'accroître par 2,5 la sensibilité de la mesure. Rhee [Rhee 1996] constate une augmentation de précision de 1,5 en utilisant un profil de faisceau proche d'une tache d'Airy. Des méthodes comparatives permettent de s'affranchir du profil spatial rigoureusement gaussien [Bridges 1995].

Toutes les méthodes de résolution employées dans les articles précédents supposent d'autre part que les variations d'indice sont instantanées (la durée d'impulsion est longue devant le temps de montée de l'effet). Ces méthodes sont bien adaptées pour déterminer les indices non linéaires Kerr n_2.

D'autres techniques toujours basées sur la méthode du Z-scan utilisent des filtres spatiaux passe-haut ou annulaires. Ce type de mesure appellé « Eclipsing-Z-scan » permet d'affiner la précision des mesures [Xia 1994].

Afin de tenir compte des effets de réfraction et d'absorption non linéaire internes (instantanés et cumulatifs) dans les milieux organiques absorbants (épais ou minces), Hughes et Burzler [Hughes 1995, Burzler 1996] présentent une méthode de résolution basée sur la " méthode de propagation de faisceau " (BPM). Ce procédé est décrit dans le chapitre VI. Cette méthode présente aussi l'avantage d'utiliser n'importe quel type de profil incident.

IV.3.B. Étude des mécanismes de réfraction instantanés.

Afin d'étudier les mécanismes de réfraction non linéaire d'origine électronique, nous avons choisi d'utiliser le laser délivrant des impulsions de 30 ps afin de bénéficier de forts éclairements. Nous utilisons le banc optique ouvert à F/34. Le rayon du spot laser au foyer est 17 µm. Nous cherchons dans un premier temps à tester notre montage avec un échantillon très fortement non linéaire : nous avons utilisé une cuve étalon de disulfure de carbone (CS_2) de 2 mm d'épaisseur.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- w_0 =17 µm, λ=532 nm,
- énergie totale disponible : 4,5 mJ,
- durée d'impulsion (HWH1/e) : 30 ps,
- iris de diamètre 1 mm placé 40 cm derrière le plan focal.

La courbe expérimentale est présentée sur la figure IV.9. L'allure est typique d'un effet d'autofocalisation (lentille induite convergente). L'éclairement est ici approximativement 0,8 GW/cm^2. Par la mesure de la dynamique pic-creux ΔT_{pc} et l'utilisation des expressions IV.23-IV.24-IV.25 [Sheik-Bahae 1990], nous trouvons une valeur de n_2 égale à 8.10^{-14} cm^2/W (4.10^{-14} cm^2/W dans le tableau IV.1).

$$\Delta T_{pc} = 0,406\Delta\varphi \qquad \text{(IV.23)}$$

ΔT_{pc} : variation de transmission pic-creux, $\Delta\varphi$: variation de la phase.

$$\Delta\varphi = kn_2 I\ell \qquad \text{(IV.24)}$$

avec :

$$n_2 = \frac{\Delta T_{pc}}{0,406kI\ell} \quad . \qquad \text{(IV.25)}$$

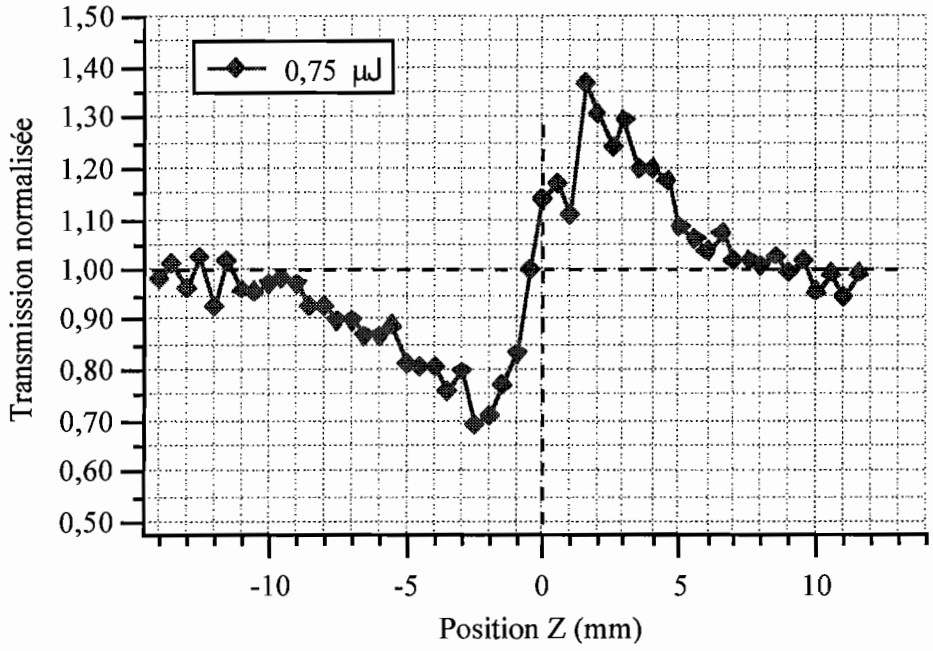


Figure IV.9 : Courbe de Z-scan obtenue avec une cuve de disulfure de carbone (CS_2) pour une énergie incidente de 0,75 microjoule.

Nous présentons dans le chapitre VI une courbe théorique ajustée à cette courbe expérimentale. Avec la simulation que nous avons développée, nous trouvons un indice non linéaire n_2 de valeur 1.10^{-14} cm^2/W. Cette valeur est assez comparable avec celles trouvées dans le tableau IV.1.

Nous voulons maintenant caractériser le comportement non linéaire d'un **xérogel vierge** (**non dopé**) soumis à une impulsion très intense. Nous cherchons à mesurer l'indice de réfraction non linéaire Kerr par la même méthode de Z-scan.

L'échantillon est un xérogel non dopé, poli, d'épaisseur 2 mm. Sa transmission est d'environ 92 %, ce qui correspond aux pertes aux interfaces. Le milieu ne présente pas d'absorption à 532 nm.

Plusieurs expériences de Z-scan effectuées à pleine ouverture ne détectent aucun effet d'absorption non linéaire jusqu'à un éclairement de 100 GW/cm^2 (tout le flux est collecté). Au delà de 100 GW/cm^2, la matrice se dégrade.

Après avoir placé un iris de diamètre 1 mm à 40 cm derrière l'échantillon, des expériences de Z-scan avec des énergies incidentes de 12 et 24 microjoules n'ont pas mis en évidence de distorsion de faisceau (figure IV.10). Les éclairements respectifs valent environ 50 et

100 GW/cm^2 (en supposant un faisceau spatialement et temporellement gaussien). Ces courbes sont assez bruitées et il nous est difficile de détecter une allure typique de Z-scan.

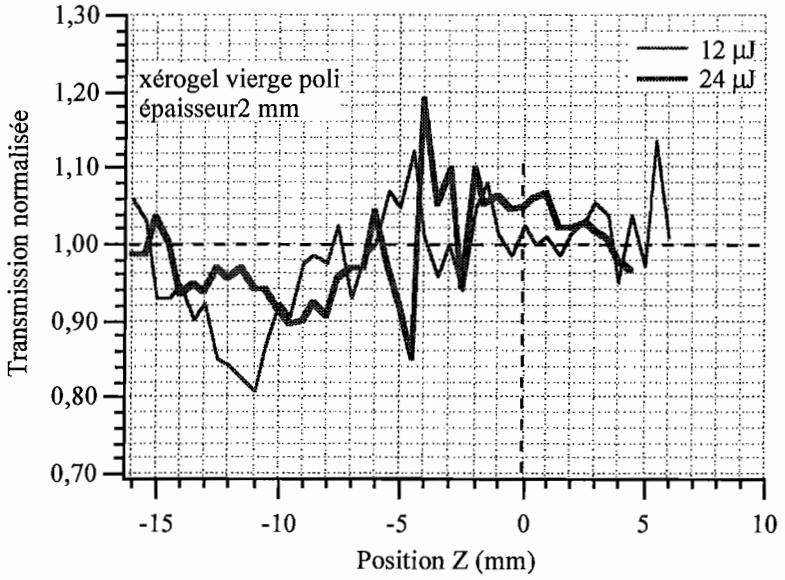


Figure IV.10 : Courbes de Z-scan obtenues avec une matrice xérogel non dopée sous un éclairement de 50 et de 100 GW/cm^2.

Pour un éclairement de 100 GW/cm^2, un calcul numérique utilisant les équations IV.23-IV.24-IV.25 montre que notre montage expérimental est supposé mesurer des valeurs de n_2 d'environ 10^{-17} cm^2/W. Les valeurs des paramètres sont les suivants : on suppose une variation de transmission pic-creux ΔT_{pc} détectable de 10 %, et l'épaisseur de l'échantillon est l = 2 mm.
Le coefficient non linéaire n_2 de la matrice xérogel vierge est par conséquent inférieur à cette valeur. Notre montage expérimental n'est pas assez sensible pour pouvoir mesurer la valeur du coefficient n_2.

Une expérience de Z-scan du même type a été effectuée avec la matrice xérogel vierge en régime nanoseconde et n'a donné aucun signe mettant en évidence une quelconque propriété non linéaire de la matrice xérogel non dopée. La réfraction d'indice non linéaire associée aux propriétés intrinsèques de la matrice xérogel est par conséquent très faible. Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude des mécanismes de réfraction non linéaire d'origine thermique dans les xérogels dopés.

IV.3.C. Étude des mécanismes de réfraction non linéaire d'origine thermique.

Afin d'étudier **exclusivement les non linéarités provoquées par des effets thermiques** dans les xérogels, nous avons dopé des matrices xérogels avec un chromophore désigné sous le nom de nigrosine. Cette molécule commerciale rassemble différents composés polymériques contenant des groupes phénazines. Les masses molaires ne sont malheureusement pas fournies ce qui nous empêche de calculer les concentrations. Dans nos expériences, le rôle de la molécule est d'absorber la lumière incidente et de redistribuer l'énergie absorbée dans le milieu sous forme de chaleur. Les propriétés spectroscopiques de cette molécule sont favorables pour ce type d'expérience : la molécule possède un spectre d'absorption large, et la désexcitation des états d'énergie supérieure vers l'état fondamental s'effectue de manière non radiative par passage dans les états vibroniques.

Nous examinons le comportement de réfraction non linéaire thermique d'une matrice dopée et d'une solution dopée.

Pour cette étude, nous avons synthétisé trois xérogels de concentrations différentes en nigrosine. Nous avons également préparé trois solutions de nigrosine dans le méthanol avec des concentrations différentes comparables aux xérogels.

Cette étude comparative nous permet de quantifier la matrice hôte xérogel par rapport à une solution de méthanol.

Des expériences de Z-scan ont été effectuées en régimes impulsionnels picoseconde et nanoseconde dans la même configuration géométrique. Le système optique est ouvert à F/34. Au foyer, le diamètre du spot laser vaut 34 µm.

IV.3.C.1. Z-scan en régime picoseconde

Des expériences de Z-scan en régime impulsionnel picoseconde ont été effectuées avec un xérogel dopé avec de la nigrosine pour des énergies inférieures à 12 µJ. Nous n'observons aucun effet non linéaire. Pour une énergie de 12 µJ, nous rapportons sur la figure IV.11 la courbe de Z-scan mesurée (iris fermé). Comme toutes les expériences de Z-scan précédentes, l'expérience a consisté à déplacer l'échantillon en partant des $Z < 0$ vers les $Z > 0$. Nous illuminons toujours la même zone de l'échantillon. La densité d'énergie dans le matériau augmente puis diminue une fois le plan focal dépassé. La densité d'énergie est optimale au foyer. Nous voyons sur la figure IV.11 que pour les $Z > 0$, la transmission du matériau ne revient pas à la transmission de départ. Un processus de dégradation moléculaire pouvantt expliquer cette observation. Autour de $Z = 0$,

il est possible que les molécules soient endommagées en raison du fort éclairement. Ces molécules dégradées perdent alors leurs propriétés d'absorption.

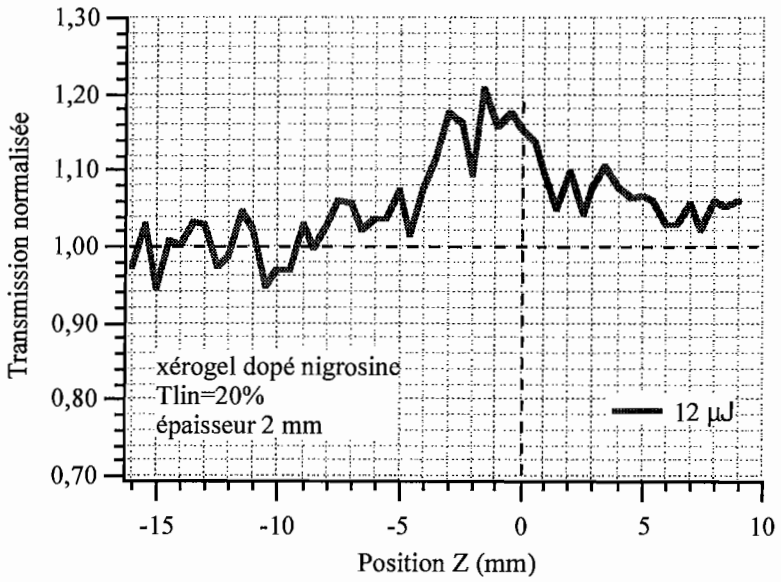


Figure IV.11 : Courbe de Z-scan (iris fermé) obtenue avec un xérogel dopé avec de la nigrosine en régime picoseconde. La transmission est normalisée à la transmission linéaire (T_{lin}= 64 %). Il n'apparaît pas de réfraction non linéaire, mais en raison des forts éclairements, un processus de photodégradation semble se produire.

En régime picoseconde, nous n'observons aucun effet de réfraction non linéaire avec les xérogels dopés avec de la nigrosine. Des expériences effectuées en régime nanoseconde sont présentées dans la partie suivante, et confirment l'idée que s'il existe de la réfraction non linéaire dans ce type de matériau, elle est d'origine thermique.

IV.3.C.2. Z-scan en régime nanoseconde

Nous présentons dans cette partie de nombreuses expériences de Z-scan effectuées en régime nanoseconde avec des xérogels et des solutions dopées avec de la nigrosine. Le banc de Z-scan est identique à celui utilisé dans les expériences en picoseconde. La longueur d'onde est 532 nm et la durée d'impulsion est 5 nanosecondes. Le rayon du faisceau au foyer est de 17 µm.

Pour une densité d'énergie de 6,5 J/cm^2, une expérience préliminaire de Z-scan pleine ouverture en régime nanoseconde atteste d'une absence totale d'absorption non linéaire à la fois dans les solutions et dans les xérogels dopés avec la nigrosine.

Les solutions ainsi que les xérogels testés présentent des transmissions de 64 %, 42 % et 20 %. Les épaisseurs des cuves font 2 mm, et les xérogels préalablement polis ont également une

épaisseur de 2 mm. Tous les échantillons ont été testés dans la même géométrie de faisceau et dans les mêmes conditions. Les enregistrements sont effectués en monocoup. Pour éviter les processus de dégradation dus à l'accumulation de tirs sur un échantillon, nous déplaçons l'échantillon entre deux tirs.

Chaque échantillon a subi deux séries de mesures de Z-scan, la première avec une énergie incidente de 12 µJ (équivalente à une densité d'énergie au foyer de 2,5 J/cm^2) et la seconde avec 31 µJ (6,5 J/cm^2).

Tous les résultats expérimentaux sont reportés sur les figures IV.12 à IV.17.

Nous représentons en abscisse la position de la face avant des échantillons : face avant du xérogel poli et face avant interne de la cuve.

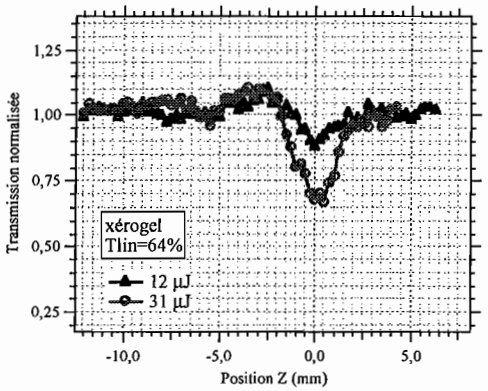


*Figure IV.12 : Courbes de Z-scan en régime nanoseconde avec un **xérogel dopé nigrosine** pour deux énergies incidentes. La transmission linéaire est égale à 64 %.*

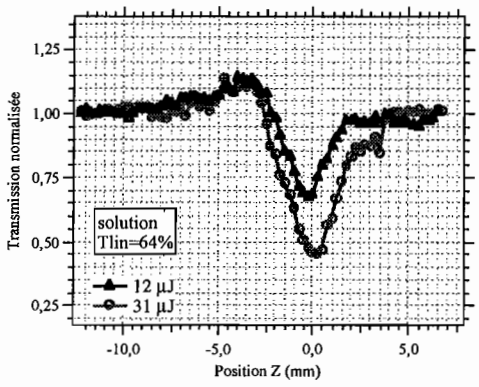


*Figure IV.13 : Courbes de Z-scan en régime nanoseconde avec une **solution dopée nigrosine** pour deux énergies incidentes. La transmission linéaire est égale à 64 %.*

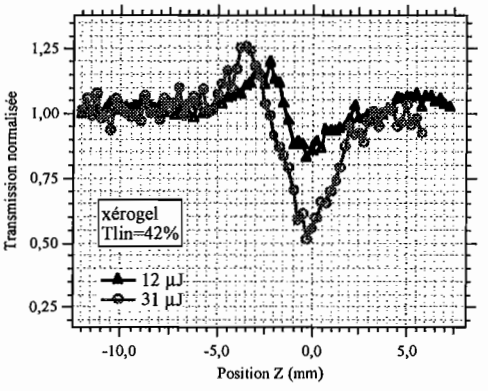


*Figure IV.14 : Courbes de Z-scan en régime nanoseconde avec **un xérogel dopé nigrosine** pour deux énergies incidentes. La transmission linéaire est égale à 42 %.*

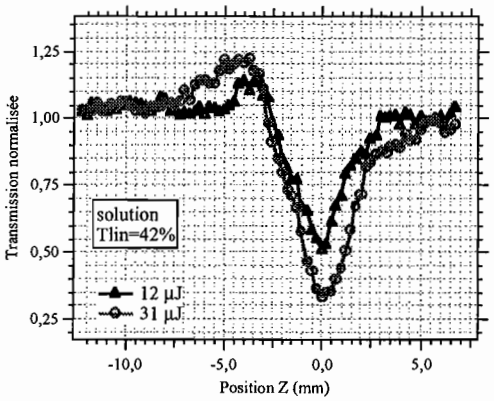


*Figure IV.15 : Courbes de Z-scan en régime nanoseconde avec **une solution dopée nigrosine** pour deux énergies incidentes. La transmission linéaire est égale à 42 %.*

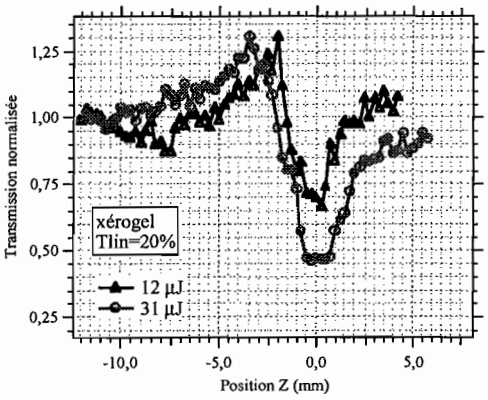


Figure IV.16 : Courbes de Z-scan en régime nanoseconde avec un ***xérogel dopé nigrosine*** *pour deux énergies incidentes. La transmission linéaire est égale à 20 %.*

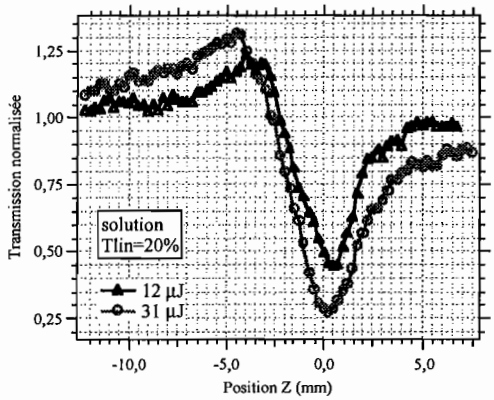


Figure IV.17 : Courbes de Z-scan en régime nanoseconde avec une ***solution dopée nigrosine*** *pour deux énergies incidentes. La transmission linéaire est égale à 20 %.*

Le signe négatif de la non linéarité (pic suivi d'un creux) traduit bien un processus thermique. La double dissymétrie des courbes de Z-scan reflète un processus thermique en régime transitoire. Sur toutes les courbes, le creux est positionné dans le plan focal, et la dynamique du creux est plus importante que la dynamique du pic. L'interprétation est la suivante : c'est dans le plan focal que la densité d'énergie est la plus forte, puisque le diamètre du faisceau est le plus faible. Par conséquent, l'échauffement local et l'effet non linéaire induit est plus important. De plus, la contribution de l'onde acoustique agit d'autant plus rapidement que le diamètre du faisceau est petit (la distance à parcourir est plus faible).

La figure IV.18 permet de comprendre pourquoi l'effet de défocalisation est plus important lorsque la face avant se situe dans le plan focal (Z = 0). Nous avons dessiné l'échantillon dans trois positions A, B et C (respectivement face avant en Z = -2,5 mm, 0 mm et 2,5 mm). La courbe pleine correspond à la courbe de Z-scan obtenue avec le xérogel dopé nigrosine de transmission 42 % pour une énergie de 31 µJ (Figure IV.14). La courbe en pointillés représente la densité d'énergie du faisceau. Elle est bien sûr maximale au foyer. L'effet de défocalisation est optimal lorsque le matériau bénéficie d'une densité d'énergie maximale (face avant dans le foyer), mais aussi lorsque le matériau est placé dans les Z > 0. La position B est par conséquent optimale.

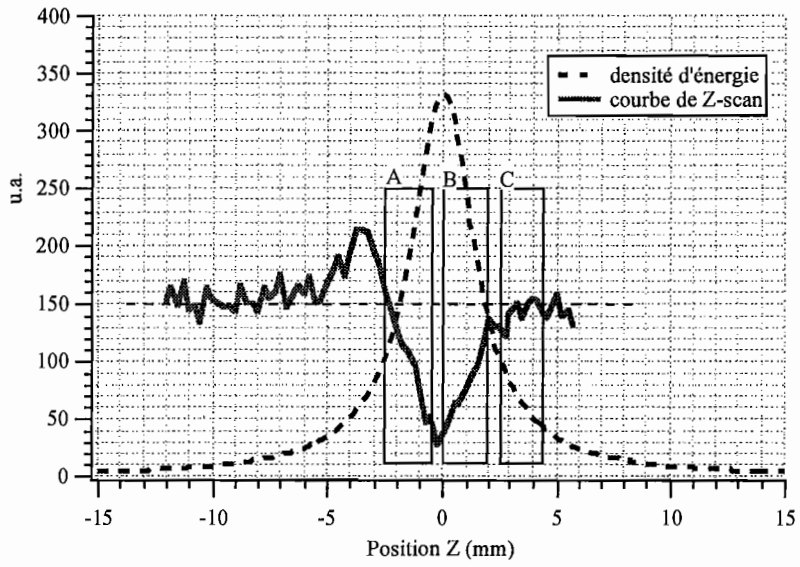


Figure IV.18 : Représentation de l'échantillon d'épaisseur 2 mm dans trois position A, B et C. Le trait plein est une courbe de Z-scan expérimentale. Le trait pointillé désigne la densité d'énergie du faisceau. La réfraction non linéaire agit de manière optimale pour une application à la limitation optique lorsque la face avant de l'échantillon est placée au foyer (position B).

Nous avons synthétisé les résultats dans le tableau IV.2.

Type de matrice	Transmission linéaire	Densité d'énergie (J/cm^2)	Valeur de la transmission normalisée du pic	Valeur de la transmission normalisée du creux	écart de la dynamique pic-creux ΔT_{pc}
xérogel	64 %	2,5	1,10	0,90	0,20
		6,5	1,10	0,70	0,40
	42 %	2,5	1,15	0,85	0,30
		6,5	1,25	0,55	0,70
	20 %	2,5	1,25	0,70	0,55
		6,5	1,30	0,45	0,85
solution	64 %	2,5	1,13	0,68	0,45
		6,5	1,13	0,45	0,68
	42 %	2,5	1,15	0,55	0,60
		6,5	1,23	0,35	0,88
	20 %	2,5	1,20	0,45	0,75
		6,5	1,30	0,27	1,03

Tableau IV.2. : Synthèse des résultats provenant des figures IV.12 à IV.17.

Nous remarquons que, pour une concentration donnée, les écarts de la dynamique pic-creux ΔT_{pc} sont toujours supérieurs dans les liquides plutôt que dans les xérogels. L'effet non linéaire est dans tous les cas plus fort dans le milieu liquide. Que ce soit en matrice solide ou en solution, l'effet non linéaire (proportionnel à ΔT_{pc}) augmente avec la concentration et avec la densité d'énergie.

Le comportement du matériau xérogel tend à ressembler à celui de la solution lorsque l'on augmente la concentration et que l'on accroît la densité d'énergie incidente. À forte concentration, il est possible que la structure de la matrice soit modifiée et que plusieurs molécules soient localisées dans les mêmes pores. Ceci pourrait expliquer pourquoi les performances du xérogel sont peu différentes de celles obtenues avec la solution.

Ce comportement général des milieux solides et liquides est en accord avec les facteurs de mérite statiques et dynamiques introduits par P. Brochard [Brochard 1997], dont les paramètres sont les constantes thermophysiques de **la matrice hôte (solvant ou xérogel non dopé)**.

Nous rappelons la définition de ces facteurs de mérite à l'aide des expressions suivantes :

$$F_{Mstat} = \frac{1}{C_p} \cdot \frac{dn}{dT}$$
$$F_{Mdyn} = F_{Mstat}\, exp\left(-\frac{1}{1,62} \frac{\sqrt{\gamma}}{v_s} \frac{\omega_0}{\tau_p} \right) \quad . \qquad \text{(IV.26)}$$

Nous avons rassemblé dans le tableau IV.3. les valeurs des paramètres matériaux nous permettant le calcul des facteurs de mérite. Les paramètres du faisceau laser retenus pour le calcul sont : le waist au foyer ω_0 =17 µm et la durée d'impulsion τ_p = 5 ns. La capacité calorifique C_p est reliée au coefficient de capacité thermique massique c_p par la relation $C_p = \rho . c_p$, ρ étant la densité du milieu.

	Eau	Méthanol	Verre de silice	Matrice xérogel
c_p (J g^{-1} K^{-1})	4,18	2,45	0,8	*0,8*
λ (mW cm^{-1} K^{-1})	5,55	2	14	*14*
ρ (g cm^{-3})	1	0,79	2,2	1,54
dn/dT (K^{-1})	-9.10^{-5}	-40.10^{-5}	$-1,28.10^{-5}$	$-$ *1,3.10^{-5}*
D (m^2 s^{-1})	$1,4.10^{-7}$	$0,9.10^{-7}$	8.10^{-7}	6.10^{-7}
γ ($(c_p)_p/(c_p)_v$)	1,01	1,2	*1*	*1*
v_s (m s^{-1})	1480	1100	5900	**2000**
F_{Mstat}	$21,5.10^{-6}$	206.10^{-6}	$7,3.10^{-6}$	$\mathbf{10,6.10^{-6}}$
F_{Mdyn}	$5,2.10^{-6}$	$25,5.10^{-6}$	$5,1.10^{-6}$	$\mathbf{3,7.10^{-6}}$

Tableau IV.3. : Caractéristiques physiques de l'eau, du méthanol, du verre de silice et de la matrice xérogel. Les valeurs en italique sont des données approximatives. Soit c_p : la capacité thermique massique, λ : la conductivité thermique, ρ : la densité, dn/dT : la variation d'indice en fonction de la température, D : le coefficient de diffusivité, γ: le rapport des capacités thermiques massiques (pression/volume), v_s : la vitesse de propagation de l'onde acoustique.

Les matériaux solides possèdent un facteur de mérite statique vingt fois moins bon que le solvant méthanol mais comparable à celui de l'eau. La matrice xérogel possède le facteur de mérite dynamique le plus faible.

Les courbes expérimentales de Z-scan mettent clairement en évidence un profond effet de limitation lorsque la face avant du matériau est disposée dans le plan focal et qu'un iris récolte une partie du flux. C'est pourquoi nous présentons dans la partie suivante des résultats de limitation optique obtenus avec ces échantillons dans la même géométrie de faisceau.

IV.3.C.3. Courbes de limitation obtenues avec des xérogels dopés et des solutions dopées avec de la nigrosine

Nous avons donc caractérisé le comportement en limitation optique de ces matériaux en régime impulsionnel nanoseconde. La face avant des échantillons est disposée dans le plan focal.

L'usage d'un iris à diaphragme variable nous a permis d'étudier l'influence de l'ouverture du système sur les performances de limitation. L'iris disposé à 40 cm du plan focal, récolte dans une première expérience 90 % du flux linéaire. Nous diminuons le diamètre pour recueillir 70 % puis 40 % et enfin 3 %. Dans la dernière expérience, la configuration est identique à celle utilisée dans les expériences de Z-scan.

Les résultats expérimentaux sont reportés sur les figures IV.19 à IV.24. Nous avons normalisé toutes les courbes afin de les comparer.

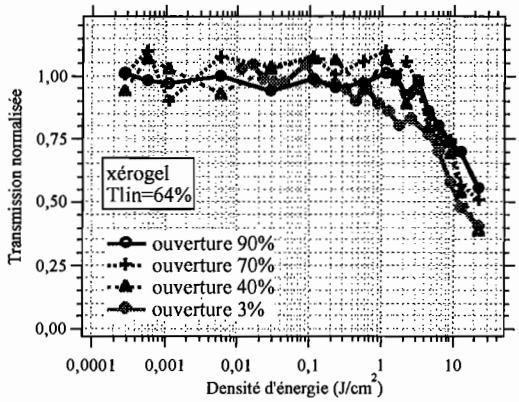


*Figure IV.19 : Courbes de limitation optique avec **un xérogel dopé nigrosine** pour quatre diamètres d'iris. La transmission linéaire est de 64 %.*

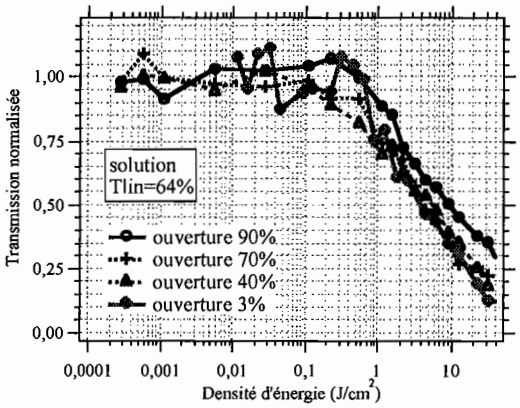


*Figure IV.20 : Courbes de limitation optique avec **une solution dopée nigrosine** pour quatre diamètres d'iris. La transmission linéaire est de 64 %.*

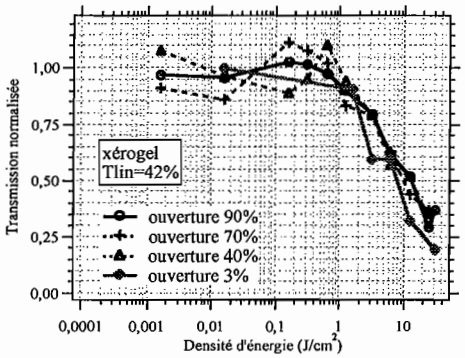


*Figure IV.21 : Courbes de limitation optique avec **un xérogel dopé nigrosine** pour quatre diamètres d'iris. La transmission linéaire est de 42 %.*

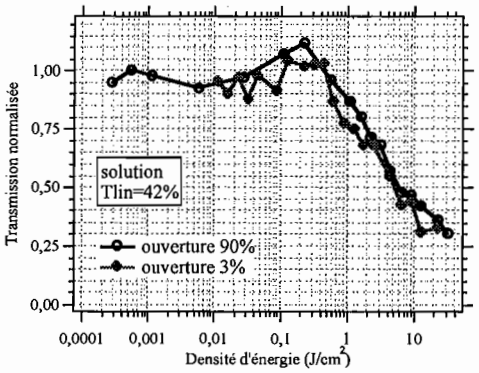


*Figure IV.22 : Courbes de limitation optique avec **une solution dopée nigrosine** pour deux diamètres d'iris. La transmission linéaire est de 42 %.*

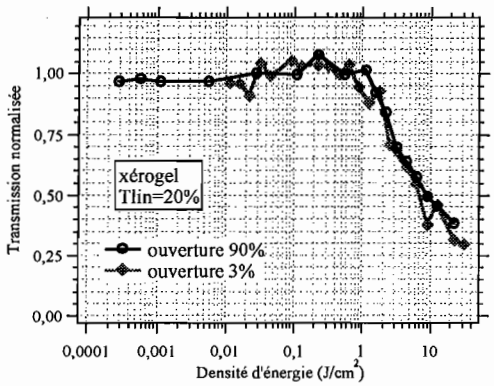


*Figure IV.23 : Courbes de limitation optique avec **un xérogel dopé nigrosine** pour deux diamètres d'iris. La transmission linéaire est de 20 %.*

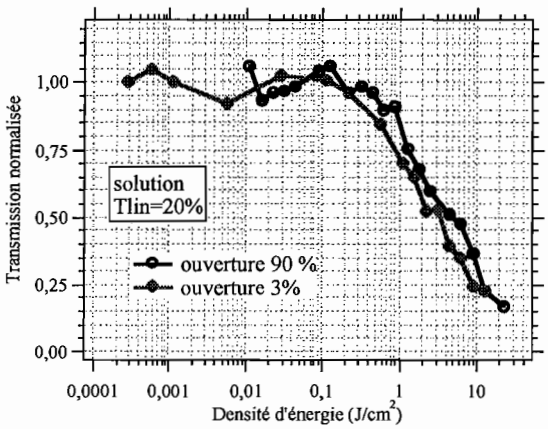


*Figure IV.24 : Courbes de limitation optique avec **une solution dopée nigrosine** pour deux diamètres d'iris. La transmission linéaire est de 20 %.*

Sur les figures IV.19 et IV.20 correspondant aux résultats des échantillons les moins concentrés, le diamètre de l'iris a une influence sur les seuils d'activation (défini comme étant la densité d'énergie pour laquelle la transmission mesurée est égale à 70 % de la transmission linéaire). Plus l'iris est fermé, plus le système est sensible aux variations de phase. Les seuils d'activation sont plus faibles avec les solutions.
De manière générale, quelle que soit la nature de l'échantillon, l'influence de l'iris devient négligeable lorsque les concentrations augmentent. En outre, les seuils d'activation diminuent lorsque les concentrations augmentent.

Nous présentons dans le tableau IV.4. les seuils d'activation mesurés sur les figures IV.19 à IV.24.

		Seuils d'activation (J/cm^2) pour différentes proportions énergies transmises au travers de l'iris			
échantillon	Transmission linéaire	90 %	70 %	40 %	3 %
xérogel	64 %	12	9	8	6
	42 %	4	4	4	2,6
	20 %	3,2	x	x	2,4
solution	64 %	2,6	2	1,8	1,4
	42 %	2,4	x	x	1,6
	20 %	1,6	x	x	1,2

Tableau IV.4. : Résumés des seuils d'activation mesurés pour chacune des expériences. Les cases marquées d'une croix n'ont pas fait l'objet d'expérience.

Un bon matériau limiteur doit posséder une bonne transmission linéaire et une bonne efficacité de limitation (densité optique induite supérieure à 1). Dans les expériences précédentes, nous avons fortement obturé le faisceau pour voir si l'on améliore le seuil d'activation. Nous introduisons le facteur de mérite F défini par l'expression (IV.27).

$$F = \frac{DO(10\ J/cm^2)}{DO(initiale)} \quad . \qquad \text{(IV.27)}$$

		Facteur de mérite F pour différentes énergies transmises au travers de l'iris			
échantillon	Transmission linéaire	90 %	70 %	40 %	3 %
xérogel	64 %	0,59	0,63	0,37	0,15
	42 %	0,615	0,49	0,39	0,21
	20 %	0,43	x	x	0,18
solution	64 %	1,25	1,14	0,67	0,27
	42 %	0,83	x	x	0,24
	20 %	0,7	x	x	0,27

Tableau IV.5. : Facteur de mérite mesuré pour chacune des expériences de limitation.

Ce facteur de mérite permet d'évaluer si la diaphragmation est justifiable pour une amélioration globale des performances de limitation optique. Les valeurs reportées dans le tableau IV.5. montrent que la baisse de transmission introduite par la réduction de l'iris dégrade la qualité de limitation optique des échantillons. Au prix d'une perte de transmission linéaire, le seuil d'activation n'est pas sensiblement amélioré.

Ces expériences montrent qu'il est possible d'obtenir un effet de limitation optique basé sur de la réfraction non linéaire d'origine thermique dans un xérogel dopé. Les seuils d'activation mesurés avec ces échantillons sont compris entre 2,4 et 12 J/cm^2. Ces valeurs de seuil sont plus élevées que celles obtenues avec des échantillons présentant de l'absorption saturable inverse (ASI) (quelques dizaines de mJ/cm^2).

En supposant que dans les molécules ASI, l'échauffement provoqué par l'absorption des états excités est comparable à l'échauffement induit dans les molécules de nigrosine, les effets thermiques doivent alors être pris en compte à partir des densités d'énergie supérieures à quelques J/cm^2.

Pour compléter notre étude sur les mécanismes de réfraction non linéaire, nous présentons dans la partie suivante des expériences de Z-scan avec des xérogels dopés avec des molécules organiques présentant la propriété d'absorption saturable inverse.

IV.3.D. Mécanismes de réfraction non linéaire dans les xérogels dopés avec des molécules présentant de l'absorption saturable inverse.

Nous venons de voir dans la partie précédente que des effets de lentille thermique apparaissent dans les matériaux xérogels lorsque ceux-ci présentent de l'absorption linéaire. Que se passe-t-il si ce même matériau présente de l'absorption non linéaire ? Pour répondre à cette question, nous avons mené des expériences de Z-scan identiques à celles présentées dans la partie précédente.

Le matériau que nous avons étudié est une matrice xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopée avec une phtalocyanine d'étain. Le chapitre III du mémoire démontre que cet échantillon possède de très bonnes propriétés d'absorption saturable inverse. Nous avons également étudié une matrice xérogel d'épaisseur 1 mm ainsi qu'une matrice polymère d'épaisseur 0,5 mm dopées avec le même chromophore. Les matrices xérogels sont polies, les matériaux possèdent tous une bonne qualité de surface. La transmission linéaire de ces trois échantillons à 532 nm est égale à environ 75 %.

Afin de nous affranchir dans un premier temps des effets thermiques, nous présentons des résultats de Z-scan obtenus en régime picoseconde. Nous présentons ensuite des résultats en régime nanoseconde.

Dans cette étude, nous ne nous intéressons qu'au cas des matrices solides dopées. La caractérisation de solutions dopées n'est pas présentée.

IV.3.D.1. Mécanisme de réfraction non linéaire en régime picoseconde

Pour mettre en évidence un mécanisme de réfraction non linéaire dans ces matériaux, nous devons éliminer la contribution de l'absorption non linéaire. Pour cela, nous devons mesurer dans un premier temps une courbe de Z-scan en récupérant l'intégralité du flux (configuration Z-scan pleine ouverture). Le diamètre de l'iris doit être supérieur au diamètre du faisceau. La seconde étape consiste à recommencer la mesure de Z-scan en ne récupérant que la partie centrale du flux émergeant (Z-scan iris fermé). Cette seconde mesure est sensible à la fois aux effets de réfraction et d'absorption non linéaires s'ils existent simultanément. Nous normalisons ces deux courbes par rapport à leurs transmission de départ. Car loin du plan de focalisation (à une vingtaine de millimètres), l'échantillon se situe dans une région où la densité d'énergie est faible (régime linéaire). Afin de révéler la présence de réfraction non linéaire, nous effectuons le rapport courbe (Z-scan iris fermé)/courbe (Z-scan pleine ouverture). Le résultat de cette division

est une courbe de Z-scan montrant le signe et la magnitude de la réfraction non linéaire. Dans le chapitre VI, la simulation des expériences de Z-scan nous aide à mieux comprendre l'allure des courbes de Z-scan mesurées.

Nous travaillons à la longueur d'onde de 532 nm avec une énergie incidente de 3 µJ, la durée d'impulsion est égale à 30 picosecondes. Pour mesurer la courbe de Z-scan iris fermé, le diaphragme laisse passer environ 3 % de l'énergie totale.

Les résultats sont présentés sur les figures IV.25, IV.26 et IV.27.

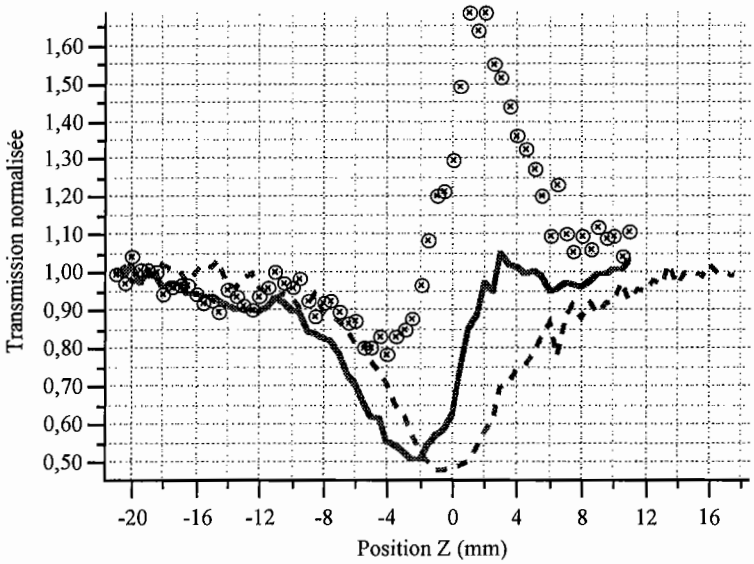


Figure IV.25 : Courbes de Z-scan avec ***une matrice xérogel d'épaisseur 0,5 mm*** *dopée avec une phtalocyanine d'étain. Le trait en pointillés correspond à la mesure de Z-scan pleine ouverture, le trait plein correspond à la mesure avec l'iris, et la courbe composée de ronds correspond au rapport des deux mesures.*

Les minima des deux courbes de Z-scan sont très fortement décalés (environ 1 mm). Le minimum de la courbe de Z-scan pleine ouverture est situé dans le plan focal. Ceci ne paraît pas absurde car c'est précisément dans le plan focal que la densité d'énergie est maximale et qu'il y a un maximum d'efficacité de l'ASI. Le minimum de la courbe de Z-scan avec iris est situé en amont du plan focal (en Z = -1mm). Nous rappelons que la longueur de Rayleigh Z_r (ou longueur d'interaction) est ici approximativement égale à 1,7 mm. En Z = -1mm, la densité d'énergie est quasiment égale à celle du plan focal.

La division des deux courbes de Z-scan nous montre qu'il existe de la réfraction non linéaire. Le signe de la variation d'indice induite est alors positif (allure typique d'une courbe de Z-scan composée d'un creux et suivi d'un pic). Ce comportement est par conséquent différent de celui observé avec les xérogels dopés avec de la nigrosine.
Il est attribué à la redistribution des populations des niveaux excités de la molécule dopante. La variation d'indice est proportionnelle à la population du niveau excité. Nous verrons dans le chapitre VI des courbes théoriques utilisant ce mécanisme.
La magnitude ΔT_{pc} du rapport est ici égale à 0,90 ; la courbe est assez dissymétrique par rapport à T = 1 et Z = 0.

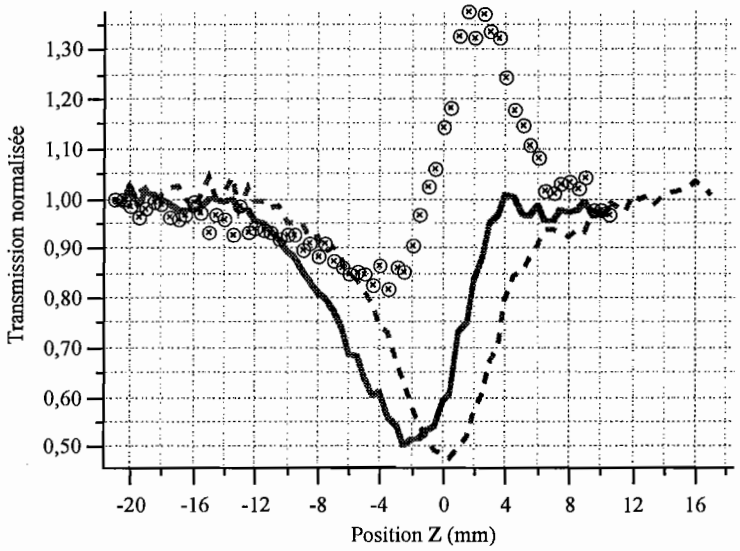


Figure IV.26 : Courbes de Z-scan avec une ***matrice xérogel d'épaisseur 1 mm*** *dopée avec une phtalocyanine d'étain. Le trait en pointillés correspond à la mesure de Z-scan pleine ouverture, le trait plein correspond à la mesure avec l'iris, et la courbe composée de ronds correspond au rapport des deux mesures.*

Bien que cet échantillon soit moins concentré en dopant et plus épais que le précédent, les résultats sont assez semblables. La valeur du pic est toutefois un peu moins élevée.

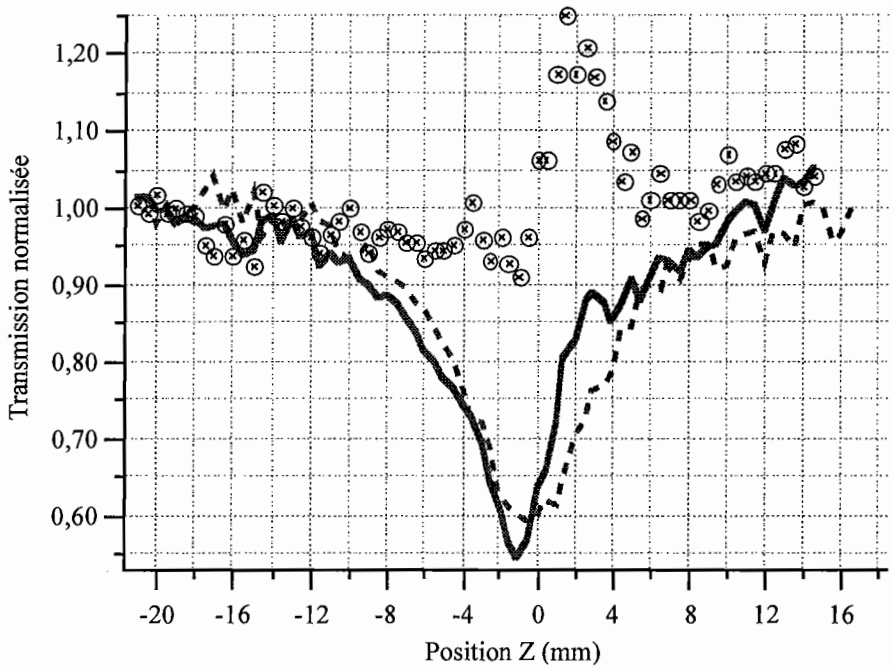


Figure IV.27 : Courbes de Z-scan avec une ***matrice polymère d'épaisseur 0,5 mm*** *dopée avec une phtalocyanine d'étain. Le trait en pointillés correspond à la mesure de Z-scan pleine ouverture, le trait plein correspond à la mesure avec l'iris, et la courbe composée de ronds correspond au rapport des deux mesures.*

La matrice polymère a des caractéristiques très voisines du premier xérogel testé (même épaisseur et même concentration). Il apparaît des petites différences de comportement. Les minima des deux courbes expérimentales sont peu décalés (environ 0,5 mm). La valeur du pic est moins élevée que celle du premier xérogel. Cet échantillon présente également un comportement de lentille convergente.

Les fortes dissymétries du rapport des courbes de Z-scan montrent que le mécanisme de la réfraction non linéaire est faible vis à vis de l'absorption non linéaire. La magnitude ΔT_{pc} du rapport est environ égale à 0,35. Cette courbe présente également une dissymétrie par rapport à T = 1 et Z = 0. Après cette étude en régime impulsionnel picoseconde, nous proposons maintenant d'étudier le comportement de ces trois échantillons avec des impulsions de durée 5 nanosecondes.

IV.3.D.2. Mécanisme de réfraction non linéaire en régime nanoseconde

Nous utilisons un banc expérimental identique au précédent afin de pouvoir comparer nos résultats expérimentaux en régime picoseconde et nanoseconde.

Nous avons mesuré des courbes de Z-scan pour deux énergies incidentes. La première est la même que pour les mesures en régime picoseconde : 3 microjoules, et la seconde énergie incidente est égale à 12 microjoules. Les densités d'énergies associées sont respectivement 0,6 J/cm^2 et 2,6 J/cm^2. Dans la seconde expérience, il est possible que les effets thermiques interviennent (voir la partie IV.3.c). Lorsque l'iris est mis en place, il ne laisse passer que 3 % de l'énergie totale.

Nos résultats sont présentés sur les figures IV.28 à IV.33.

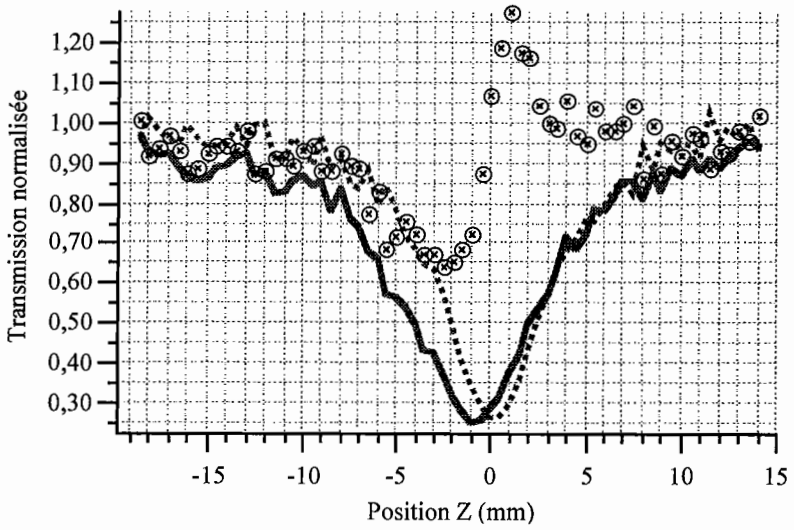


Figure IV.28 : Courbes de Z-scan avec une ***matrice xérogel d'épaisseur 0,5 mm*** *dopée avec une phtalocyanine d'étain. L'énergie incidente est égale à* ***3 µJ (0,6 J/cm^2)****. Le trait en pointillés correspond à la mesure de Z-scan pleine ouverture, le trait plein correspond à la mesure avec l'iris, et la courbe composée de ronds correspond au rapport des deux mesures.*

Comparativement à la courbe IV.23 (picoseconde), la valeur du creux est plus petite. L'effet de limitation est meilleur en régime nanoseconde, c'est bien ce que nous observons dans nos expériences de limitation (voir le chapitre III). Le minimum de la courbe de Z-scan avec iris (trait plein) est également décalée de –1 mm par rapport à la courbe obtenue pleine ouverture (trait en pointillés). Le rapport des courbes de Z-scan (les marqueurs ronds) donne une courbe assez différente de celle obtenue en régime picoseconde, elle semble moins dissymétrique par rapport à Z = 0, il existe toutefois une légère dissymétrie par rapport à T = 1. Dans ces deux régimes impulsionnels, l'énergie étant la même, les éclairements sont bien plus élevés en régime picoseconde. De plus, la distribution des populations dans les niveaux excités n'est pas répartie de la même manière. Le chapitre VI du mémoire nous aidera à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

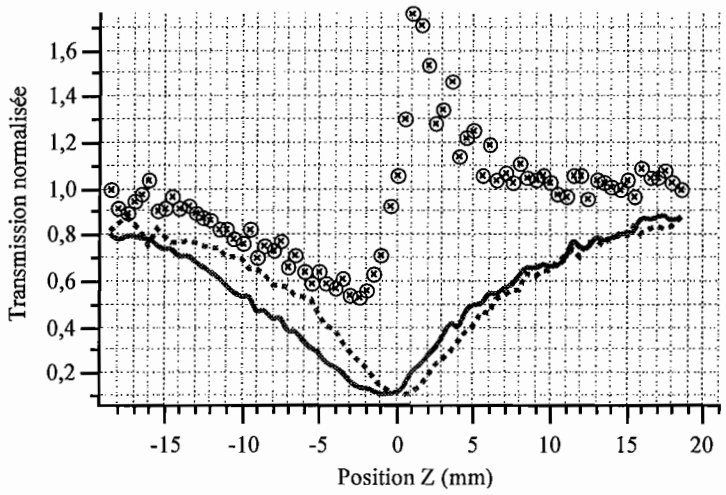


Figure IV.29 : Courbes de Z-scan avec une ***matrice xérogel d'épaisseur 0,5 mm*** *dopée avec une phtalocyanine d'étain. L'énergie incidente est égale à* ***12 µJ (2,6 J/cm²)****. Le trait en pointillés correspond à la mesure de Z-scan pleine ouverture, le trait plein correspond à la mesure avec l'iris, et la courbe composée de ronds correspond au rapport des deux mesures.*

En augmentant l'énergie incidente, nous améliorons l'effet de limitation. La population des états excités étant plus importante, il est normal d'obtenir un effet de réfraction plus important. Le rapport des courbes de Z-scan (marqueurs ronds) possède une magnitude ΔT_{pc} plus forte que sur la courbe IV.28 et est environ égale à 1,25. La dissymétrie par rapport à T=1 existe toujours.

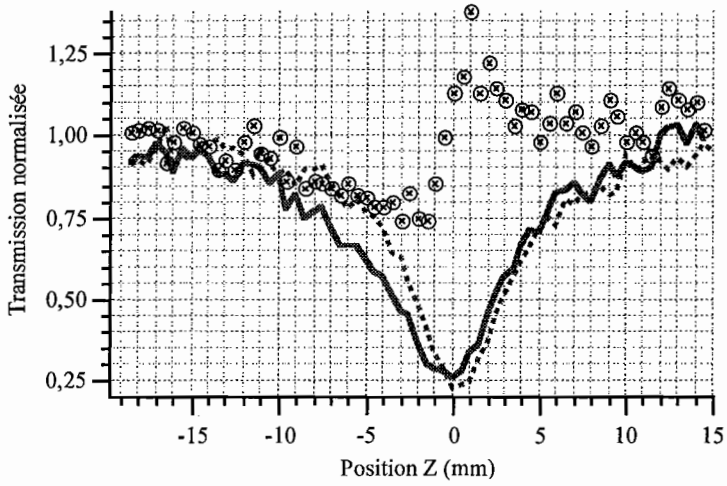


Figure IV.30 : Courbes de Z-scan avec une ***matrice xérogel d'épaisseur 1 mm*** *dopée avec une phtalocyanine d'étain. L'énergie incidente est égale à* ***3 µJ (0,6 J/cm²)****. Le trait en pointillés correspond à la mesure de Z-scan pleine ouverture, le trait plein correspond à la mesure avec l'iris, et la courbe composée de ronds correspond au rapport des deux mesures. Ces résultats sont assez comparables avec ceux de la matrice xérogel 0,5mm. La magnitude ΔT_{pc} est égale à 0,5.*

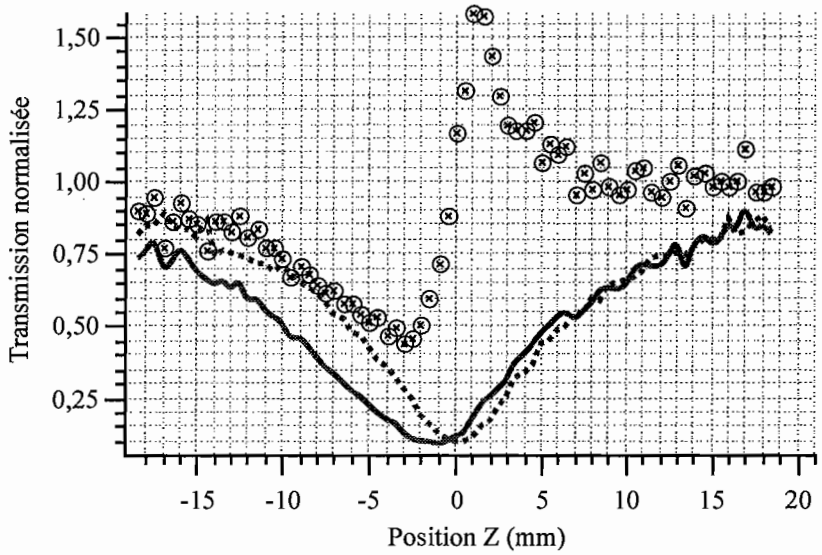


Figure IV.31 : Courbes de Z-scan avec une ***matrice xérogel d'épaisseur 1 mm*** *dopée avec une phtalocyanine d'étain. L'énergie incidente est égale à* ***12 µJ (2,6 J/cm²)****. Le trait en pointillés correspond à la mesure de Z-scan pleine ouverture, le trait plein correspond à la mesure avec l'iris, et la courbe composée de ronds correspond au rapport des deux mesures.*

Les mêmes remarques s'appliquent également: les mesures sont très comparables à celles obtenues avec la matrice d'épaisseur 0,5 mm, et l'augmentation de l'énergie incidente améliore aussi la dynamique pic-creux du rapport des courbes de Z-scan. La magnitude ΔT_{pc} est environ égale à 1,1.

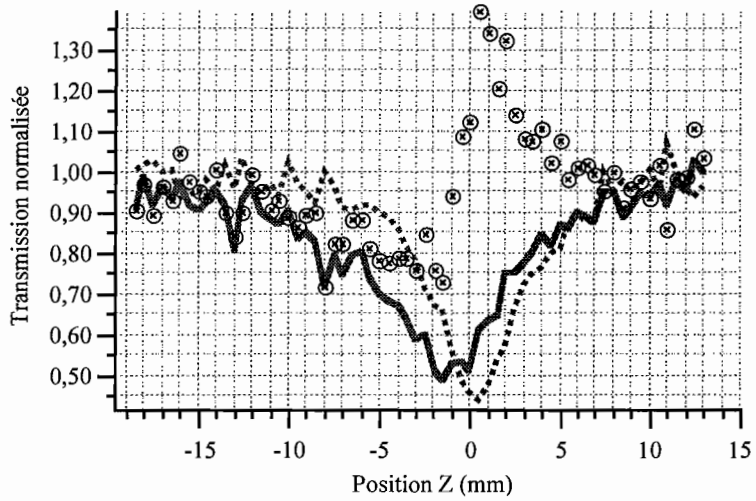


Figure IV.32 : Courbes de Z-scan avec une ***matrice polymère d'épaisseur 0,5 mm*** *dopée avec une phtalocyanine d'étain. L'énergie incidente est égale à* ***3 µJ (0,6 J/cm²)****. Le trait en pointillés correspond à la mesure de Z-scan pleine ouverture, le trait plein correspond à la mesure avec l'iris, et la courbe composée de ronds correspond au rapport des deux mesures.*

En comparant cette figure avec la figure IV.27, nous vérifions que l'absorption non linéaire est plus importante en régime nanoseconde (même remarque que pour les matrices xérogel). Par rapport à la matrice xérogel d'épaisseur 0,5 mm (figure IV.28), la magnitude du rapport ΔT_{pc} des courbes de Z-scan est légèrement moins forte et vaut environ 0,6 (même remarque qu'en régime picoseconde).

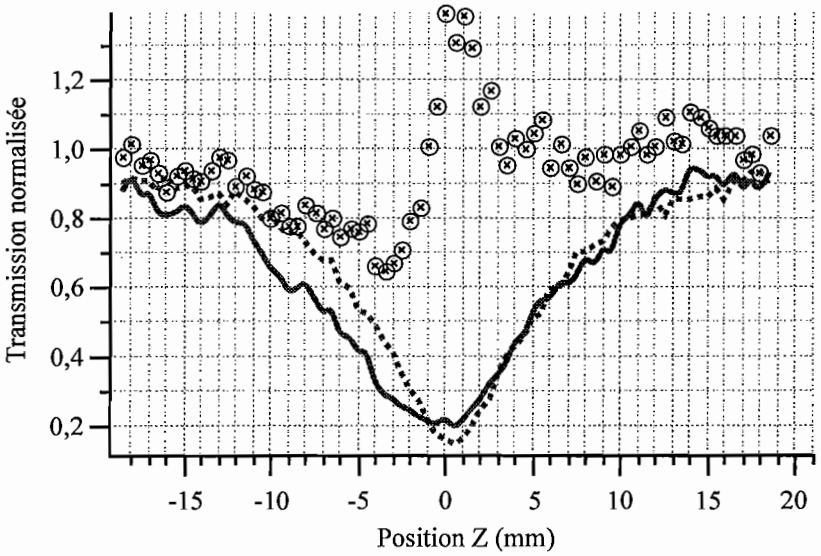


Figure IV.33 : Courbes de Z-scan avec une ***matrice polymère d'épaisseur 0,5 mm*** *dopée avec une phtalocyanine d'étain. L'énergie incidente est égale à* ***12 µJ (2,6 J/cm²)****. Le trait en pointillé correspond à la mesure de Z-scan pleine ouverture, le trait plein correspond à la mesure avec l'iris, et la courbe composée de ronds correspond au rapport des deux mesures. La magnitude ΔT_{pc} vaut 0,75.*

L'augmentation de l'énergie incidente améliore également la dynamique pic-creux de la courbe de Z-scan.

IV.3.D.3. Conclusion sur les expériences de Z-scan effectuées avec les matrices solides dopées avec un colorant ASI.

Nous avons mis en évidence des effets de réfraction non linéaire dans les matériaux xérogels et polymères dopés avec des molécules présentant de l'absorption non linéaire.
D'une part, des mesures de Z-scan en régime picoseconde ont été réalisées et ont révélé la présence de variation d'indice de réfraction positive. D'autre part, les mêmes expériences effectuées en régime nanoseconde montrent également une variation d'indice positive. un comportement de lentille induite. Cet effet est par conséquent lié à la propriété d'absorption saturable inverse de la molécule dopante, du à la distribution des populations dans les niveaux excités. La dynamique de l'effet dépend de plusieurs paramètres tels que : la durée d'impulsion,

la densité d'énergie ainsi que la nature de la matrice hôte. Nous verrons dans le chapitre VI qu'il est possible de simuler les courbes expérimentales de Z-scan en utilisant un coefficient de section efficace de réfraction non linéaire introduit par Van Stryland [Van Stryland 1993]. La variation d'indice est alors proportionnelle à la population de l'état excité via ce coefficient.

À l'échelle de temps nanoseconde, les effets de lentilles thermiques (lentille divergente) s'opposent aux effets de lentille induite par la distribution de population (lentille convergente). Les résultats de Z-scan en régime nanoseconde montrent un comportement de lentille convergente dominant. Les effets de lentilles thermiques sont par conséquent plus faibles.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir un effet de limitation optique en utilisant la réfraction non linéaire d'origine thermique dans une matrice xérogel dopée par un chromophore classique. Dans le système ouvert à F/34 avec la mise en place d'un iris récoltant 90 % du flux en régime linéaire. Les seuils d'activation sont légèrement supérieurs à 1 J/cm^2. Les performances sont moins bonnes qu'avec des solutions car les variations d'indice induites thermiquement dans la matrice xérogel sont moins fortes que celles induites dans les solvants.

Nous avons aussi mis en évidence des effets de réfraction non linéaire dans les matrices xérogel dopées avec un absorbant saturable inverse en régimes picoseconde et nanoseconde. Nous montrons que les effets de lentille thermique sont négligeables par rapport aux effets de lentilles liés à la distribution de population des niveaux excités de la molécule dopante.

Avec la présence d'effets de réfraction non linéaire dans les xérogels et polymères dopés avec une SnPc, la limitation optique peut être améliorée. En effet, la diminution de l'énergie transmise due à l'absorption saturable inverse est complétée par la réduction de la densité d'énergie au niveau du détecteur en raison de la défocalisation du faisceau.

Chapitre V
Absorption à deux photons

V.1. Introduction

Ce chapitre traite également d'un processus d'absorption non linéaire : il s'agit du mécanisme d'absorption à deux photons (ADP). L'absorption à deux photons est un processus non linéaire mettant en jeu l'absorption simultanée de deux photons d'énergie $h\nu_0$. Il n'est pas question ici d'aborder la théorie quantique de ce processus, mais plutôt de décrire analytiquement ce mécanisme non linéaire. Parmi les nouvelles applications utilisant l'ADP, nous pouvons citer l'imagerie de fluorescence [Kemnitz 1997], la microscopie tridimensionnelle [König 1996], le stockage de données tridimensionnel [Strickler 1991], les lasers à conversion de fréquence [Mukherjee 1993] et bien entendu la limitation optique [Tutt 1993]. Etudié initialement dans les milieux semi-conducteurs [Guha 1985], le mécanisme de l'ADP a été mis en évidence plus récemment dans des molécules organiques, étudiées aussi bien en solution [Xu 1993, Delysse 1997, Feneyrou 1997] que dans des matrices solides [Mukherjee 1993, He[1] 1995, He[2] 1995]. Nous verrons que pour les molécules organiques le processus d'ADP peut se combiner au processus d'absorption saturable inverse (ASI).

Nous avons caractérisé de nouvelles molécules organiques qui ont été synthétisées à l'Ecole Normale Supérieure. Mais en raison des droits de protection, nous n'avons pas eu l'autorisation de publier les structures des molécules. C'est pourquoi nous ne mènerons pas d'étude détaillée concernant l'influence de la structure moléculaire sur les performances de limitation. Nous décrirons qualitativement le comportement de limitation de trois molécules diluées dans le tetrahydrofurane (THF) étudiées dans plusieurs régimes temporels (nanoseconde, picoseconde et femtoseconde).

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous rappelons brièvement le principe de l'absorption à deux photons en exposant les avantages et inconvénients pour la limitation optique. Puis nous présentons quelques résultats expérimentaux dans la troisième partie.

V.2. Rappels sur l'absorption à deux photons (ADP)

Le processus ADP apparaît lorsque deux photons d'énergie $h\nu_0$ sont absorbés simultanément par la molécule. Ce phénomène se produit lorsque la somme des énergies ($h\nu_0$+$h\nu_0$) est supérieure ou égale à l'énergie de transition $h\nu_s$ dans la bande d'absorption.

Analytiquement, l'énergie $h\nu_0$ du photon incident doit vérifier l'expression suivante :

$$h\nu_s \leq 2h\nu_0. \tag{V.1}$$

Dans ces conditions, la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_0=c/\nu_0$) est située loin d'une résonance d'absorption. Ceci permet alors de bénéficier d'une excellente transmission en régime linéaire. Par conséquent, cette faible absorption nous autorise à concentrer davantage le milieu afin de tirer profit du processus d'absorption à deux photons.

Afin de décrire le processus ADP, nous introduisons le coefficient macroscopique d'absorption à deux photons β (exprimé en cm/W). Il est alors possible d'exprimer l'absorption totale α (en cm^{-1}) en fonction de l'absorption linéaire α_0 (en cm^{-1}), du coefficient β et de l'éclairement I (W/cm^2) :

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I. \tag{V.2}$$

Le coefficient d'absorption à deux photons β est relié à la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$ par l'intermédiaire de l'expression (V.3) [Tutt 1993]

$$\beta = \frac{3\omega}{2\varepsilon_0 c^2 n_0^2} \mathrm{Im}(\chi^{(3)}), \tag{V.3}$$

où ω est la pulsation du champ électrique, ε_0 la permittivité du vide, c la célérité de la lumière et n_0 l'indice de réfraction linéaire du milieu de propagation.

Un autre moyen pour qualifier la performance de la molécule est l'introduction du coefficient d'absorption à deux photons moléculaire σ_2 (expression (V.4)) (exprimé en cm^4/W) :

$$\sigma_2 = \frac{\beta}{N_a c_a 10^{-3}} \tag{V.4}$$

où N_a est la constante d'Avogadro et c_a la concentration en mol/l.

Dans un milieu non linéaire caractérisé par de l'absorption linéaire α_0 et de l'absorption à deux photons β, l'éclairement I d'une impulsion incidente est alors solution de l'équation de propagation (V.5) :

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I = -\alpha_0 I - \beta I^2. \qquad (V.5)$$

Très souvent, il est possible de négliger α_0 devant βI puisque l'énergie d'un photon est insuffisante pour peupler l'état excité. Avec cette approximation, il est possible de trouver une solution analytique (V.6) de l'équation de propagation :

$$I = \frac{I_0}{1 + I_0 \beta L} \qquad (V.6)$$

où I est l'éclairement en sortie d'échantillon, L l'épaisseur du matériau non linéaire et I_0 l'éclairement incident.

L'expression (V.6) suppose un éclairement incident uniforme et un profil transverse invariant sur toute l'épaisseur du matériau.

Dans le cas où l'éclairement incident est gaussien dans l'épaisseur du matériau, la transmission totale T s'exprime alors (expression (V.7)) [Tutt 1993]:

$$T = \frac{ln(1 + I_0 \beta L)}{I_0 \beta L}. \qquad (V.7)$$

Les équations (V.6) et (V.7) sont uniquement applicables dans le cas où les profils transverses du faisceau incident sont constants au cours de la propagation dans le matériau non linéaire. C'est pourquoi, la majorité des publications traite d'expériences où les faisceaux sont collimatés dans l'épaisseur de l'échantillon. Les spots de focalisation sont larges, et les épaisseurs des matériaux sont de l'ordre du centimètre.

Nous verrons que nous ne respectons pas ces conditions dans nos expériences.

Nous avons dit dans l'introduction que le mécanisme ADP pouvait être associé à l'ASI. Effectivement, le mécanisme d'absorption à deux photons est un mécanisme d'initiation dont le principal but est de peupler les états d'énergies supérieures. L'absorption totale α de la molécule peut alors s'écrire comme la somme des contributions de l'absorption linéaire $\alpha_0=\sigma_0 n_0$, de l'absorption à deux photons βI et de l'absorption des états excités $\sigma_{12}N$, ($\alpha=\alpha_0+\beta I+\sigma_{12}N$, où σ_0 est la section efficace d'absorption de l'état fondamental et n_0 la population du niveau fondamental ;σ_{12} est la section efficace d'absorption de l'état excité et N est la densité de population dans cet état excité en général $\sigma_0 << \sigma_{12}$). Les expériences présentées plus loin ont été menées en régime picoseconde et nanoseconde pour tenter de confirmer ce propos. De plus, nous

verrons dans le chapitre VI qu'il est possible de quantifier les paramètres β et σ_{I2} de la molécule, et que la contribution des états excités dans l'absorption globale peut devenir majoritaire.

Les milieux semi-conducteurs présentent des coefficients β généralement très élevés : on rapporte dans le matériau InSb une valeur de 5000 cm/GW [Murdin 1993]. Plus modestement les milieux moléculaires présentent des valeurs de β de l'ordre de quelques cm/GW [He[3] 1995, Ehrlich 1997, Delysse 1997] jusqu'à quelques dizaines de cm/GW [He 1997]. Bien que moins performantes, les molécules organiques permettent cependant une utilisation sur l'ensemble du spectre visible.

Après cette brève introduction, nous abordons l'étude expérimentale.

V.3. Étude expérimentale

Notre objectif est de dévoiler quelques propriétés générales de limitation observées avec des nouvelles molécules organiques. Nous ne cherchons absolument pas à décrire les raisons qui expliquent pourquoi telle molécule est plus performante qu'une autre. Les résultats que nous présentons sont de ce fait préliminaires et appellent des études et des expériences complémentaires.

Ces molécules ont été caractérisées dans quatre configurations expérimentales :

- à 532 nm en régime picoseconde dans le système ouvert à F/5 (w_0= 2,5 µm),
- à 532 nm dans le régime nanoseconde dans le système ouvert à F/5 (w_0= 2,8 µm),
- à 620 nm en régime nanoseconde dans le système ouvert à F/5 (w_0= 6,2 µm),
- à 800 nm en régime femtoseconde (w_0= 34 µm).

Les trois premières configurations expérimentales sont décrites dans le chapitre II. Nous avons volontairement omis la description de la chaîne laser femtoseconde dans le chapitre II car elle est relativement complexe et ne fait pas l'objet de notre travail. En quelques mots, cette chaîne laser femtoseconde est composée d'un oscillateur et d'un amplificateur régénératif à saphir dopé au titane délivrant une impulsion courte de largeur temporelle totale à mi-hauteur 120 fs à la cadence de 1 kHz. L'énergie maximale par impulsion est d'environ 500 µJ. Le spot de focalisation w_0 est environ égal à 34 µm.

Les expériences menées en régime femtoseconde (spot large et cadence élevée) sont très différentes de celles menées dans les autres régimes temporels (faible spot et très faible cadence). Nous devons donc être prudents sur l'interprétation des résultats.

V.3.A. Présentation des molécules

Nous avons étudié un ensemble de molécules issues de la même lignée et dont nous présentons un exemple de structure sur la figure V.1. Pour des raisons de confidentialité, nous n'avons pas été autorisés à divulguer les autres structures des molécules étudiées. La molécule XXS de type quadripolaire est caractérisée par une longue chaîne conjuguée contenant des groupes donneurs d'électrons. L'extension des liaisons π conjuguées permet d'accroître la non linéarité $\chi^{(3)}$ de la molécule. L'ingénierie moléculaire développée autour de cette molécule est basée sur des modifications structurales permettant notamment de décaler le maximum de la bande d'absorption.

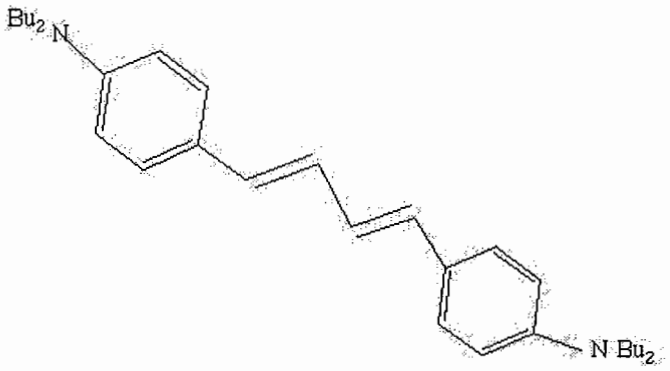


Figure V.1 : Structure moléculaire de la molécule XXS.

Le but recherché est d'obtenir la meilleure transparence possible sur le spectre visible et d'avoir un pic d'absorption dans la partie UV du spectre.

Parmi les molécules que nous avons étudiées, nous ne présentons que les trois molécules dénommées XXS, XXM et XXL. Nous présentons dans le tableau V.1 quelques caractéristiques des molécules en rapport avec les différentes expériences.

Nom générique	λ_{max}	C_0 (M ou mol/l)	T_{lin} 532 nm	T_{lin} 620 nm	T_{lin} 800 nm
XXS	390 nm	5.10^{-2}	45 %	85 %	86 %
XXM	388 nm	77.10^{-5}	75 %	92 %	85 %
XXL	348 nm	5.10^{-2}	84 %	84 %	83 %

Tableau V.1 : Caractéristiques des molécules ADP : le nom générique des molécules, la longueur d'onde λ_{max} correspondant au maximum d'absorption, la concentration C_0 et les transmissions linéaires T_{lin} pour différentes longueur d'onde, données pour une épaisseur de cuve de 10 mm.

Dans la mesure du possible, nous avons fait en sorte d'étudier ces molécules dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire avec la même concentration, dans le même solvant (THF), dans une cuve de même épaisseur. Ici, seule la XXM a posé des problèmes de dilution, c'est pourquoi elle est moins concentrée que les deux autres.

À titre d'exemple, nous présentons sur la figure V.2 les spectres d'absorption des molécules XXS et XXL diluées dans le THF et mesurées avec des cuves de 2 mm d'épaisseur. Nous exprimons les coefficients d'extinction ε_λ (en $l.cm^{-1}.mol^{-1}$) en fonction de la longueur d'onde. Les concentrations, choisies suffisamment faibles pour ne pas saturer l'acquisition des spectres d'absorption, sont 10^{-4} M pour la XXS et 5.10^{-5} M pour la XXL. La bande d'absorption de la XXL est décalée dans l'ultraviolet et possède ainsi une bonne transmission linéaire sur l'ensemble du spectre visible. Le spectre d'absorption de la XXM (non représenté) est assez semblable à celui de la XXS.

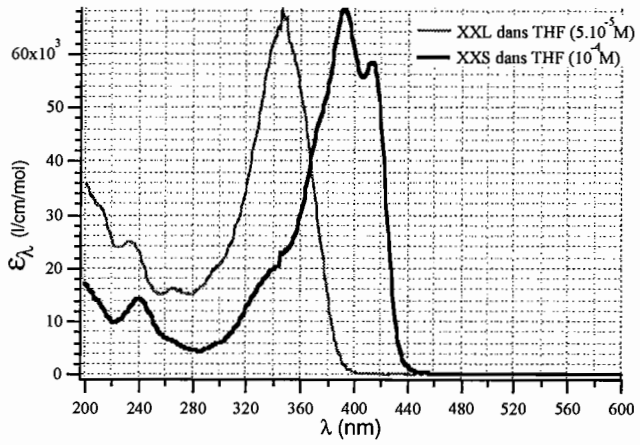


Figure V.2 : Spectres d'absorption des molécules XXS et XXL diluées dans du THF et disposées dans une cuve de 2 mm. Précisons que les concentrations sont différentes.

V.3.A.1. Étude expérimentale de la XXS

La structure moléculaire de la XXS est assez semblable à celle d'une molécule déjà étudiée par ailleurs par Ehrlich [Ehrlich 1997]. Nous rapportons sur la figure V.3 les résultats obtenus avec la XXS dans les quatre configurations expérimentales. Nous exprimons la transmission en fonction de la densité d'énergie.

Pour une concentration de 5.10^{-2} M (500 fois plus concentrée que la solution utilisée pour la mesure du spectre), la transmission linéaire à la longueur d'onde de 532 nm est diminuée en raison de la présence de la bande d'absorption. Les longueurs d'onde 620 nm et 800 nm sont plus éloignées de la bande d'absorption, par conséquent la transmission est meilleure. Pour la longueur d'onde de 532 nm, nous observons un meilleur comportement en régime picoseconde. Pour le régime temporel nanoseconde, il semble que le seuil d'activation soit légèrement meilleur à 620 nm plutôt qu'à 532 nm. À 800 nm, en régime femtoseconde, l'inflexion de la courbe débute aux environs de 10 mJ/cm^2.

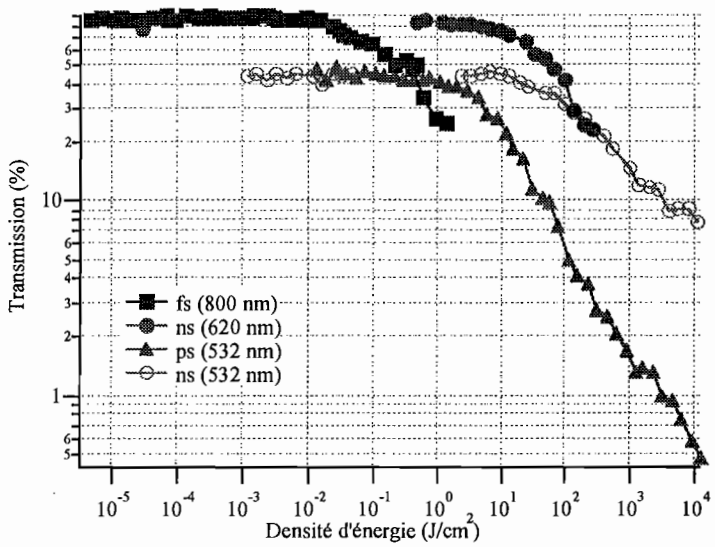


Figure V.3 : Résultats expérimentaux obtenus avec la molécule XXS dans les quatre configurations. Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie.

Pour répondre à la question : « Avons nous affaire à un mécanisme qui ne dépend que de l'éclairement ? », il faut représenter les résultats précédents en fonction de l'éclairement I (voir figure V.4). La réponse est non. Si l'on s'intéresse aux résultats obtenus à 532 nm, le seuil d'activation est meilleur en régime nanoseconde. Il semble qu'un mécanisme d'absorption autre que l'ADP intervienne et soit dominant à l'échelle de temps nanoseconde. Cette observation a

déjà été faite par Ehrlich [Ehrlich 1997]. En supposant que l'absorption est due à un processus ADP pur, il a trouvé un coefficient d'absorption « effectif » trente fois plus fort en régime nanoseconde. Il y a donc une forte participation des états excités. Dans nos expériences, pour un éclairement de 1 GW/cm^2, il y a environ 200 fois plus d'énergie dans l'impulsion nanoseconde que dans l'impulsion picoseconde. Ainsi, pour un même éclairement, la population de l'état excité est plus importante en régime nanoseconde qu'en régime picoseconde, l'absorption globale y est par conséquent plus élevée.

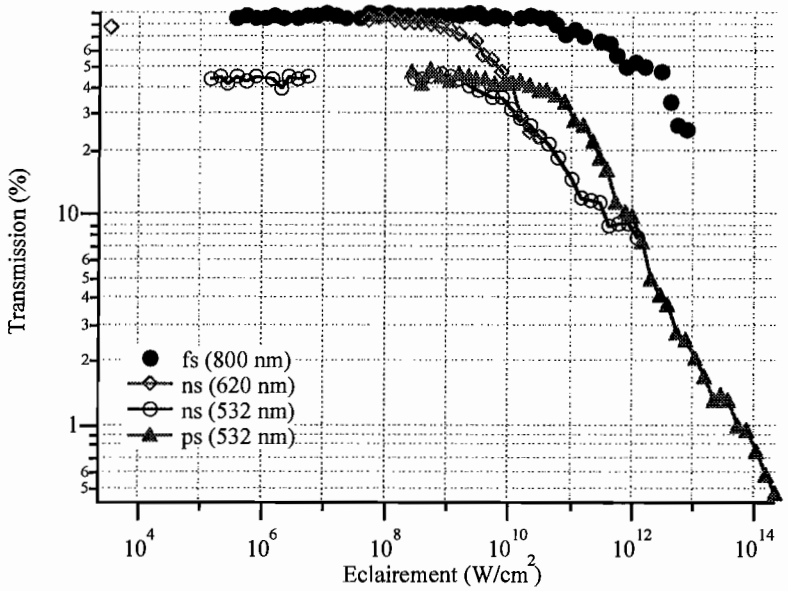


Figure V.4 : Résultats expérimentaux obtenus avec la molécule XXS dans les quatre configurations. Représentation de la transmission en fonction de l'éclairement I. À 532 nm, le comportement de la molécule est meilleur en régime nanoseconde : l'ADP n'agit pas seul.

Sur la plupart des figures, certaines courbes ne sont pas complètes. Nous avons délibérément omis l'enregistrement des points expérimentaux correspondant au régime de fonctionnement linéaire (transmission inchangée) des molécules, pour ne nous intéresser qu'à la partie non linéaire.

V.3.A.2. Étude expérimentale de la XXM

Nous présentons maintenant les résultats obtenus avec la molécule XXM dans les quatre configurations expérimentales.

La concentration de la solution est relativement faible (77.10^{-5} M).

La figure V.5 présente l'évolution de la transmission en fonction de la densité d'énergie et la figure V.6 en fonction de l'éclairement. Nous faisons la même remarque qu'avec la molécule précédente : le mécanisme ADP n'intervient pas tout seul, un mécanisme lié à l'absorption de l'état excité peut également expliquer ce comportement de limitation.

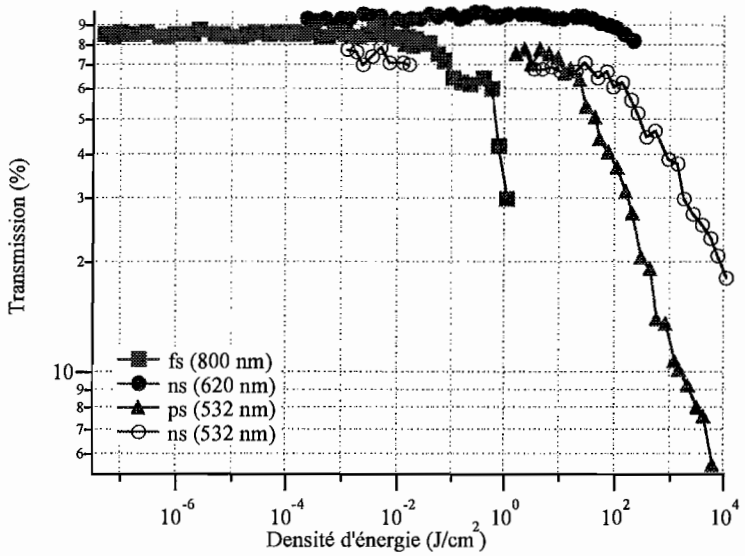


Figure V.5 : Résultats expérimentaux obtenus avec la molécule XXM dans les quatre systèmes. Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie.

Les seuils d'activation sont un peu plus élevés que ceux observés avec la molécule précédente. Précisons toutefois que la XXM est environ 65 fois moins concentrée que la XXS.

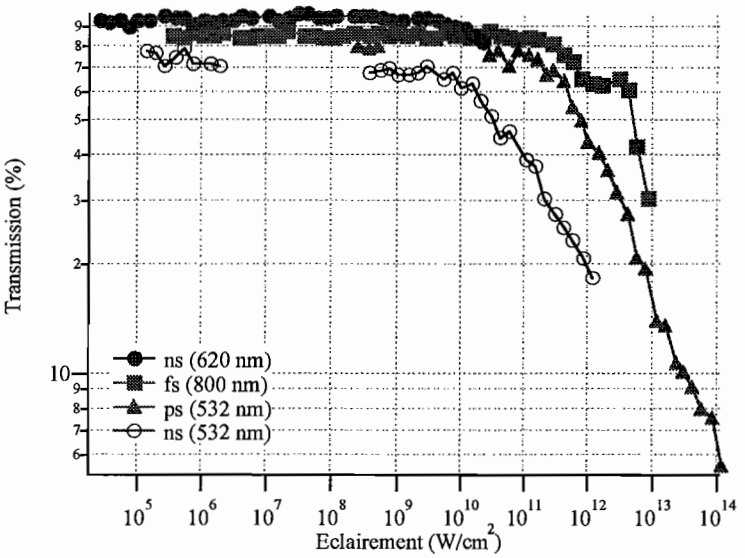


Figure V.6 : Résultats expérimentaux obtenus avec la molécule XXM dans les quatre configurations. Représentation de la transmission en fonction de l'éclairement I.

Pour la longueur d'onde 532 nm, les performances de la molécule sont meilleures en régime nanoseconde plutôt qu'en régime picoseconde.

Nous remarquons que la transmission linéaire est globalement supérieure à 70 % pour les trois longueurs d'onde.

V.3.A.3. Étude expérimentale de la XXL

Le pic d'absorption de cette molécule est le plus décalé vers le bleu. Nous représentons sur la figure V.7 l'évolution de la transmission en fonction de la densité d'énergie et sur la figure V.8 l'évolution de la transmission en fonction de l'éclairement. Ici, malgré la concentration relativement élevée (5.10^{-2} M) la transmission linéaire reste toujours supérieure à 80 %, et nous observons également des effets de limitation pour les trois longueurs d'onde dans les trois régimes temporels.

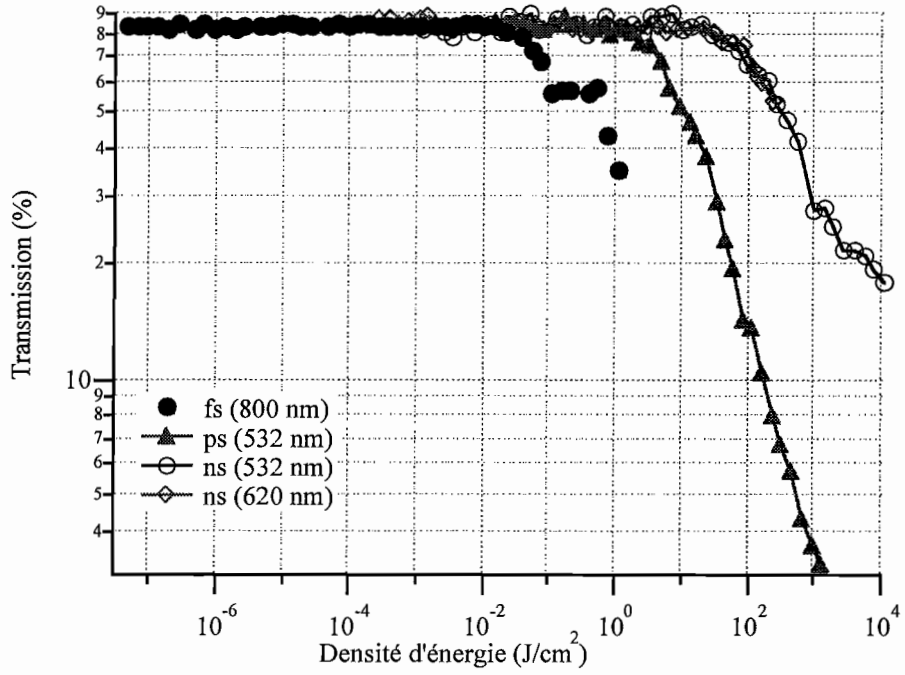


Figure V.7 : Résultats expérimentaux obtenus avec la molécule XXL dans les quatre configurations. Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie.

Les seuils d'activation sont assez comparables avec ceux observés avec la XXS, mais ici les transmissions linéaires sont plus élevées. En régime nanoseconde, quelle que soit la longueur d'onde (532 nm ou 620 nm), les performances sont identiques.

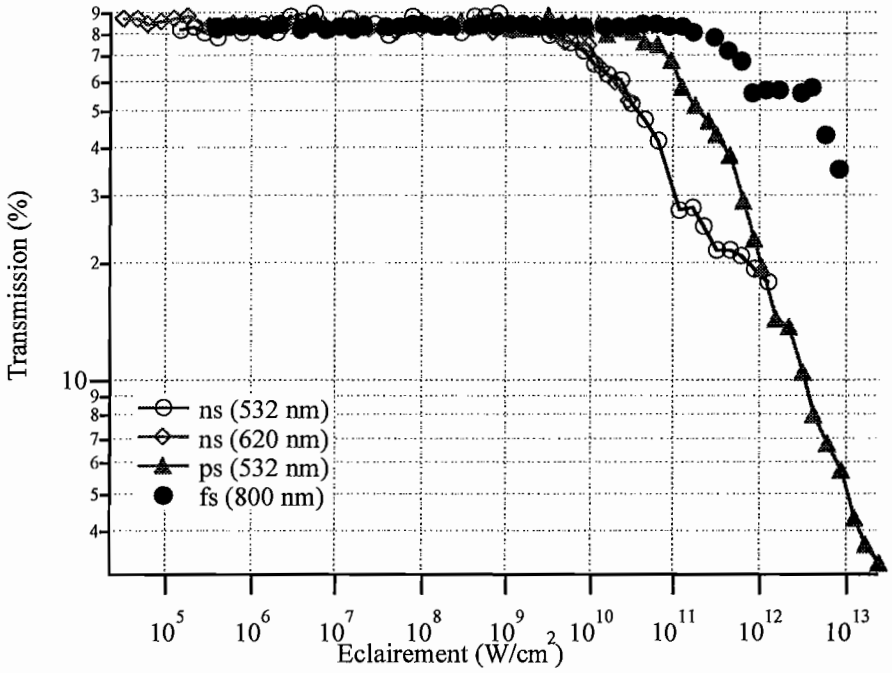


Figure V.8 : Résultats expérimentaux obtenus avec la molécule XXL dans les quatre systèmes. Représentation de la transmission en fonction de l'éclairement I.

Pour la longueur d'onde 532 nm, nous observons également un meilleur comportement en régime nanoseconde plutôt qu'en picoseconde.

Toutes les expériences précédentes ont été réalisées avec des épaisseurs de cuve de 10 mm. Dans le système ouvert à F/5, la longueur de Rayleigh Z_r (environ égale à 50 µm) est beaucoup plus petite que l'épaisseur de la cuve. Par conséquent un grand nombre de molécules présent dans la solution n'est pas efficace pour la limitation optique. Afin d'estimer la longueur d'interaction sur laquelle se produit le processus d'absorption non linéaire, nous utilisons une cuve d'épaisseur 2 mm. En diminuant l'épaisseur de la cuve, le volume de molécules est plus faible. Dans le même système ouvert à F/5, nous avons donc étudié le comportement en limitation optique de la molécule XXL dans la cuve de 2 mm à 532 nm en régime nanoseconde. La figure V.9 montre les résultats mesurés avec la cuve de 2 mm et avec la cuve de 10 mm. Dans les deux cas, la concentration est égale à 5.10^{-2} M.

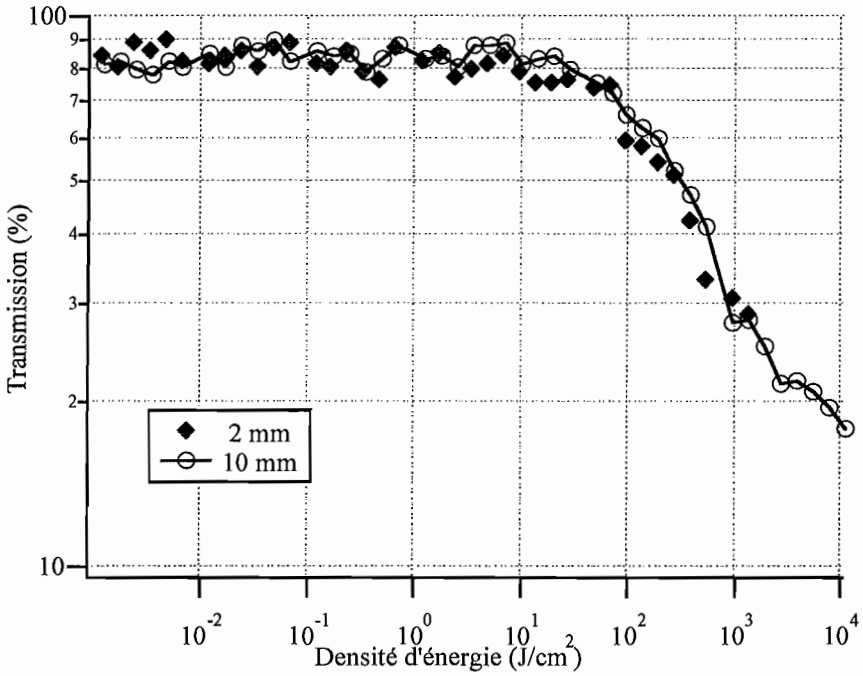


Figure V.9 : Résultats expérimentaux obtenus avec la molécule XXL dans le système ouvert à F/5 en régime nanoseconde à 532 nm avec deux épaisseurs de cuve : 2 mm et 10 mm. Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie.

Il n'y a aucune différence de comportement. Le processus d'absorption non linéaire se produit donc sur une épaisseur inférieure ou égale à 2 mm. Nous n'avons pas cherché à renouveller l'expérience en utilisant une cuve de plus faible épaisseur car les fortes densités d'énergie endommagent les parois de la cuve. Ainsi, avec l'utilisation d'une cuve épaisse, la face avant est protégée contre le dommage laser, mais en contrepartie un grand volume de molécules est inefficace pour la protection.

Cette molécule a été l'une des premières que nous ayons testées à 532 nm, et elle présente des performances relativement bonnes tout en possédant une excellente transparence dans le spectre visible. Nous exploiterons les résultats expérimentaux de cette molécule à 532 nm dans les simulations du chapitre VI.

Nous ne proposons pas d'ajuster ces courbes à l'aide de l'équation (V.6). Car cette équation n'est pas adaptée aux systèmes de focalisation expérimentaux.

V.4. Conclusion

Ces nouvelles molécules présentent un comportement de limitation optique. Nous attribuons ce comportement à une combinaison de mécanisme ADP et ASI. Les expériences menées sur ces molécules ont été effectuées dans un banc orienté « système » et il nous est difficile de définir les paramètres matériaux liés à chacune des molécules. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour mieux comprendre et quantifier la nature des mécanismes.
Des essais de piégeage de la molécule XXL dans la matrice xérogel ont été entrepris. Pour une concentration supérieure à 10^{-4} M, la molécule s'agrège. Afin d'augmenter la solubilité et la concentration, des essais de greffage sont en cours d'étude.

Nous abordons maintenant le chapitre VI dans lequel nous proposons quelques simulations. La partie VI.8 de ce chapitre est consacrée à l'absorption à deux photons et nous proposons d'ajuster les courbes de limitation (présentées sur la figure V.7) mesurées à 532 nm avec la molécule XXL en régime picoseconde et en régime nanoseconde. La simulation permet de mieux interpréter les courbes expérimentales, mais il subsiste encore des incertitudes sur les valeurs des paramètres β et σ_{12}.

Chapitre VI

Simulation

VI.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la modélisation des mécanismes non linéaires étudiés expérimentalement dans les chapitres précédents. Nous venons de voir que certains de ces mécanismes pouvaient se produire simultanément dans un matériau limiteur (ASI+RNL, ASI+ADP,...), cela nous a naturellement conduit à utiliser un programme prenant en compte tous ces mécanismes. Nous présentons donc dans ce chapitre les raisons qui nous ont incités à développer un modèle basé sur la méthode de propagation de faisceau (en anglais: Beam Propagation Method, ou BPM). Nous commençons tout d'abord par rappeler dans la partie VI.2 le principe de l'algorithme. Nous présentons dans la partie VI.3 le programme et la manière dont l'impulsion laser interagit avec le milieu non linéaire. Nous discutons des limitations du programme liées à la propagation du faisceau. Nous décrivons dans la partie VI.4 les modèles physiques utilisés dans le programme pour simuler nos expériences. Nous montrons dans la partie VI.5 l'influence de divers paramètres du programme sur les courbes de limitation et de Z-scan. La partie VI.6 est consacrée à l'étude du mécanisme ASI, appliqué au cas d'un xérogel dopé avec une phtalocyanine d'étain. Les mécanismes de la réfraction non linéaire sont traités dans la partie VI.7. Nous exposons dans la partie VI.8 le mécanisme de l'absorption à deux photons (ADP) combiné à celui de l'ASI.

VI.2. Principe de la BPM

Développée à la fin des années 1970 pour répondre aux besoins des nouvelles techniques de télécommunication, la BPM est bien adaptée pour simuler la propagation d'ondes guidées dans les milieux à variation d'indice [Van Roey 1981, Thylen 1983]. L'usage d'un modèle à une dimension spatiale (1 paramètre transverse) est suffisant pour décrire le comportement d'une impulsion se propageant dans une fibre optique, ou dans un ruban (optique intégrée). L'étude de l'interaction d'une impulsion lumineuse avec un milieu diélectrique présentant des propriétés optiques non linéaires (du second ou troisième ordre) est parfaitement adaptée par cette méthode. Soit $U(x,y,z,t)$, l'amplitude complexe du champ électrique d'une onde électromagnétique se propageant dans un milieu d'indice $n(x,y,z)$. $U(x,y,z,t)$ doit satisfaire l'équation d'onde (VI.1) :

$$\nabla^2 U(x,y,z,t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2}(x,y,z,t) = 0 \quad , \qquad \text{(VI.1)}$$

c est la célérité de la lumière dans le vide.

La solution de cette équation permet d'exprimer $U(x,y,z,t)$ comme une fonction du temps et une fonction de l'espace à 3 dimensions x, y, z :

$$U(x,y,z,t) = U(x,y,z).\exp\left(j2\pi\upsilon_0 t\right) \qquad \text{(VI.2)}$$

où υ_0 est la fréquence de l'onde et où $U(x,y,z)$ est solution de l'équation scalaire d'Helmholtz (VI.3) :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) U(x,y,z)+k_0^2 n^2(x,y,z)\ U(x,y,z)=0 \qquad \text{(VI.3)}$$

avec $k_0 = 2\pi\upsilon_0$ le vecteur d'onde.

Nous nous intéresserons à la propagation d'une onde suivant l'axe z, il est alors possible d'exprimer $U(x,y,z)$ comme le produit du champ complexe $U(x,y)$ et d'une composante décrivant la propagation suivant l'axe z :

$$U(x,y,z) = U(x,y).\exp\left(-j\beta(z).z\right) \qquad \text{(VI.4)}$$

En supposant que la variation d'indice $n(x,y,z)$ est faible suivant z comparée à la longueur d'onde, on peut considérer β constant pour un déplacement élémentaire en z. En injectant (VI.4) dans (VI.3), il vient :

$$\left\{\begin{array}{ll}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) U(x,y,z)+\left(k_0^2 n^2(x,y,z)-\beta^2(z)\right) U(x,y,z)=0 & \text{(VI.5)}\\ \frac{\partial^2}{\partial z^2}\ U(x,y,z)+\beta^2(z)\ U(x,y,z)=0 \quad . & \text{(VI.6)}\end{array}\right.$$

En posant :

$$\nabla_t^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \tag{VI.7}$$

si l'on considère ∇_t^2, non plus comme une entité mathématique, mais plutôt comme un opérateur, il est possible d'écrire formellement :

$$\beta(z) = \sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)} \quad ; \tag{VI.8}$$

alors, l'amplitude complexe $U(x,y,z + \Delta z)$ à la position $z + \Delta z$ peut être exprimée en fonction de $U(x,y,z)$:

$$U(x,y,z+\Delta z) = \exp\left(-j\Delta z\sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)}\right)U(x,y,z). \tag{VI.9}$$

L'expression sous la racine carrée peut être écrite sous une forme différente :

$$\begin{aligned}
\sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)} &= \sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)} + k_0 n(x,y,z) - k_0 n(x,y,z) \\
&= \frac{\left(\sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)} + k_0 n(x,y,z)\right)^2 - k_0 n(x,y,z)\left(\sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)} + k_0 n(x,y,z)\right)}{\sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)} + k_0 n(x,y,z)} \\
&= \frac{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z) + k_0 n(x,y,z)\sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)}}{\sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)} + k_0 n(x,y,z)} \\
&= \frac{\nabla_t^2 + k_0 n(x,y,z)\left(k_0 n(x,y,z) + \sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)}\right)}{\sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)} + k_0 n(x,y,z)} \\
&= \frac{\nabla_t^2}{\sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n^2(x,y,z)} + k_0 n(x,y,z)} + k_0 n(x,y,z) \quad .
\end{aligned} \tag{VI.10}$$

Un des points fondamentaux sur lequel repose la BPM est l'approximation liée à l'indice du milieu $n(x,y,z)$. L'indice total est constitué d'une partie constante n_0 correspondant à l'indice isotrope du milieu, puis d'une partie variable $\delta n(x,y,z)$:

$$n(x,y,z) = n_0 + \delta n(x,y,z) \quad . \tag{VI.11}$$

En supposant :

$$\delta n(x,y,z) << n_0 \tag{VI.12}$$

l'expression (VI.10) peut s'écrire sous la forme :

$$\sqrt{\nabla_t^{\,2} + k_0 n(x,y,z)} \approx \frac{\nabla_t^{\,2}}{\sqrt{\nabla t^2 + k_0^2 n_0^2} + k_0 n_0} + k_0 n_0 + k_0 \delta n(x,y,z) \quad . \tag{VI.13}$$

Dans l'expression du dénominateur, nous avons négligé le terme δn devant n_0, ce qui constitue une approximation.

Par conséquent, l'expression (VI.9) s'écrit :

$$U(x,y,z+\Delta z) = \left\{ exp\left(-j \left(\Delta z \left(\frac{\nabla_t^{\,2}}{\sqrt{\nabla_t^{\,2} + k_0^2 n_0^2} + k_0 n_0} \right) + k_0 n_0 + k_0 \delta n(x,y,z) \right) \right) \right\} \times U(x,y,z) \quad . \tag{VI.14}$$

L'expression (VI.14) peut être décomposée en un produit de plusieurs exponentielles. Chacune de ces exponentielles est associée à un type d'opérations que nous décrivons ci-dessous.

$$\begin{aligned} U(x,y,z+\Delta z) = \Bigg\{ & \exp\left(-j \frac{\Delta z}{2} \frac{\nabla_t^{\,2}}{\sqrt{\nabla_t^{\,2} + k_0^2 n_0^2} + k_0 n_0} \right) \exp\left(-j k_0 n_0 \frac{\Delta z}{2} \right) \\ & \times \exp\left(-j k_0 \delta n(x,y,z) \Delta z \right) \\ & \times \exp\left(-j \frac{\Delta z}{2} \frac{\nabla_t^{\,2}}{\sqrt{\nabla_t^{\,2} + k_0^2 n_0^2} + k_0 n_0} \right) \exp\left(-j k_0 n_0 \frac{\Delta z}{2} \right) \Bigg\} \\ & U(x,y,z) \\ & + \varepsilon\left(\Delta z^3 \right) \quad . \end{aligned} \tag{VI.15}$$

Les premier et troisième éléments de cette expression correspondent à la propagation de l'onde dans un milieu homogène d'indice n_0 et d'épaisseur $\Delta z/2$. On désigne alors l'opérateur propagation P par l'expression (VI.16) :

$$P = exp\left(-j\frac{\Delta z}{2}\frac{\nabla_t^{\,2}}{\sqrt{\nabla_t^{\,2} + k_0^2 n_0^2} + k_0 n_0}\right) \; exp\left(-jk_0 n_0 \frac{\Delta z}{2}\right) \quad . \tag{VI.16}$$

Le deuxième élément représente le déphasage dû à un effet de lentille mince. On désigne l'opérateur lentille L par l'expression (VI.17) :

$$L = exp\left(-jk_0 \delta n(x, y, z)\Delta z\right) \quad . \tag{VI.17}$$

Le terme d'erreur $\varepsilon(\Delta z^3)$ est dû à la création et à la dissociation des opérateurs.

La relation (VI.15) ne fait pas intervenir l'effet d'absorption α qui peut être d'origine linéaire et non linéaire ($\alpha = \alpha_{linéaire} + \alpha_{non\ linéaire}$). Or nous devons en tenir compte. Nous introduisons alors l'opérateur absorption A par l'expression (VI.18) :

$$A = exp(-\frac{\alpha}{4}\Delta z). \tag{VI.18}$$

Le chiffre 4 dans l'expression (VI.18) provient du fait que l'on manipule un champ électrique et non pas un éclairement (qui est le module carré du champ). En utilisant deux fois l'opérateur A, nous calculons l'absorption du champ $U(x,y,z)$ sur une distance Δz :

$$\begin{aligned} |U|^2 &= |U_0|^2 \, exp(-\alpha\Delta z) \\ U &= U_0 \, exp\left(-\frac{\alpha}{2}\Delta z\right) \\ &= U_0 \, exp\left(-\frac{\alpha}{4}\Delta z\right).exp\left(-\frac{\alpha}{4}\Delta z\right) \\ U &= U_0 \, A.A \quad . \end{aligned} \tag{VI.19}$$

L'expression VI.15 peut être écrite en tenant compte des opérateurs A, P et L (expressions (VI.16), (VI.17) et (VI.18)) :

$$U(x, y, z + \Delta z) = PALAP\, U(x, y, z) + \varepsilon\left(\Delta z^3\right) \quad . \tag{VI.20}$$

Lors de sa progression dans le milieu, l'onde subit une répétition d'opérations élémentaires dont la séquence est [propagation de $\Delta z/2$ – absorption – effet de lentille – absorption – propagation de $\Delta z/2$].

La BPM se distingue des autres méthodes de propagation de faisceau par sa rapidité d'exécution. En effet, le calcul de la propagation utilise l'algorithme de la transformée de Fourier rapide discrète. La propagation de l'onde est traitée dans l'espace de Fourier.

Le champ complexe peut s'écrire comme une série de Fourier à terme fini :

$$U(x,y,z) = \sum_{a=-\frac{N}{2}+1}^{N/2} \sum_{b=-\frac{N}{2}+1}^{N/2} U(z)\exp\left(j\left(k_{xa}x + k_{yb}y\right)\right) \qquad \text{(VI.21)}$$

où k_{xa}et k_{yb} désignent les composantes transverses directes :

$$k_{xa} = \frac{2\pi}{L_{dim}}n \quad , \quad k_{yb} = \frac{2\pi}{L_{dim}}n \qquad \text{(VI.22)}$$

où L_{dim} est la dimension de la fenêtre de calcul. La composante de Fourier U_{ab} à la position $z + \frac{\Delta z}{2}$ s'écrit :

$$U_{ab}\left(z + \frac{\Delta z}{2}\right) = exp(-jk_0 n_0)\,exp\left(-j\frac{\Delta z}{2}\frac{\nabla_t^2}{\sqrt{\nabla_t^2 + k_0^2 n_0^2 + k_0^2 n_0^2}}\right) U_{ab}(z) \qquad \text{(VI.23)}$$

où la dérivée transverse ∇_t^2 désigne les fréquences spatiales k_{xa} et k_{yb} de la série de Fourier bidimensionnelle.

$$\nabla_t^2 = -\left(k_{xa}^2 + k_{yb}^2\right) \quad . \qquad \text{(VI.24)}$$

Pour résumer, l'algorithme de la BPM permet d'écrire l'expression du champ électrique transverse d'une onde lumineuse $U(x,y,z+\Delta z)$ en fonction du champ électrique transverse $U(x,y,z)$. Dans sa progression sur une **distance élémentaire** Δz, le champ électrique $U(x,y,z)$ interagit avec le milieu environnant. Cette interaction est décomposée en une suite d'opérations élémentaires indépendantes dont la séquence est [*PALAP*] : [propagation d'une distance $\Delta z/2$,

effet d'absorption, effet de lentille, effet d'absorption, propagation d'une distance $\Delta z/2$]. Précisons que le calcul de la propagation s'effectue dans l'espace de Fourier. Les effets d'absorption et de réfraction peuvent être de nature non linéaire. C'est un des grands intérêts de l'utilisation d'une telle méthode de calcul pour interpréter nos courbes expérimentales. La séquence est représentée sur la figure VI.1

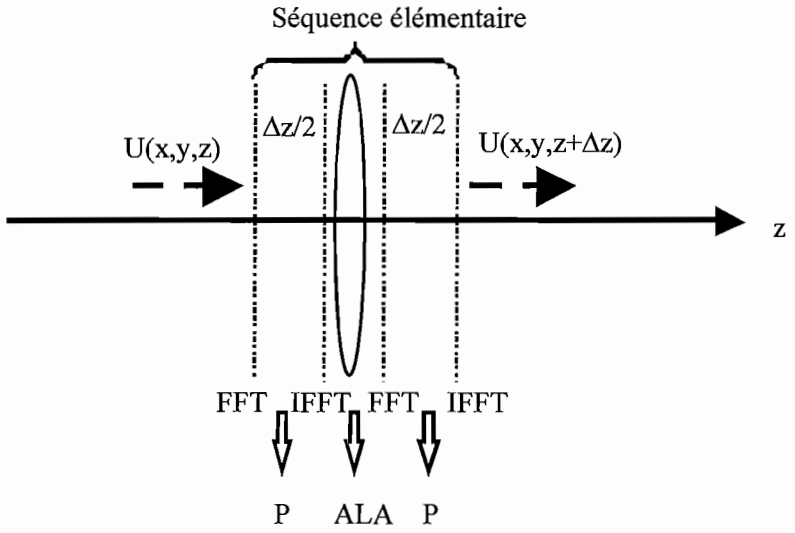


Figure VI.1 : Séparation des mécanismes élémentaires intervenant dans la propagation du champ électrique U(x,y,z) sur une distance de Δz. Le champ U(x,y,z) est décomposé dans l'espace de Fourier par la transformée de Fourier rapide FFT (Fast Fourier Transform). Il est ensuite propagé d'une distance Δz/2 par l'intermédiaire de l'opérateur P. La transformée de Fourier rapide inverse IFFT permet de revenir dans l'espace réel. Le champ électrique subit un effet d'absorption A, un effet de lentille L puis encore un effet d'absorption A. Le champ est à nouveau transformé dans l'espace de Fourier et propagé d'une distance Δz/2 par l'opérateur P.

VI.3. Présentation générale de la simulation

D'une manière générale le programme permet de simuler les interactions d'un faisceau laser impulsionnel dans un matériau possédant des propriétés optiques non linéaires du type absorbant saturable inverse (ASI), absorption à deux photons (ADP) et réfraction non linéaire (RNL). Suivant le type d'expérience à interpréter, nous pouvons **simuler une expérience de limitation ou une expérience de Z-scan**. Le calcul d'une courbe de limitation est simple, car il ne fait intervenir que la propagation du faisceau dans le milieu non linéaire. Dans le calcul d'une courbe de Z-scan, il faut tenir compte de la propagation dans le milieu non linéaire puis de la propagation dans l'espace libre avec la présence d'un diaphragme.

Tous ces mécanismes dépendent du temps, c'est pourquoi nous devons découper temporellement l'impulsion laser avec un **temps élémentaire** Δt suffisamment petit devant les temps caractéristiques des processus non linéaires (essentiellement les temps de vie des niveaux excités). Le profil temporel de l'impulsion laser est supposé gaussien et est découpé en **Nt** éléments. L'opérateur absorption A est gouverné par les équations d'évolution des populations mises en jeu dans les processus d'absorption moléculaires.

Le milieu non linéaire d'épaisseur Lz est découpé en un nombre **Nz** de tranches longitudinales. La distance élémentaire est alors Δz = **Lz/Nz**. Un découpage fin accroît la précision des calculs, mais augmente aussi les temps de calcul.

Le profil spatial du faisceau laser est inscrit dans une matrice carrée à deux dimensions possédant **Nx.Nx** éléments. La dimension transverse **Lx** de la fenêtre de calcul est invariante dans l'épaisseur de l'échantillon. La valeur de Lx est déterminée par le rayon w_0 du faisceau sur la face d'entrée du matériau non linéaire par la relation $Lx = 5\ w_0$.

VI.3.A. Calcul de la propagation dans le milieu non linéaire

Les processus d'interaction non linéaire dépendent du temps, c'est pourquoi nous propageons la totalité de l'impulsion laser dans la première tranche longitudinale du matériau, puis dans la seconde, puis dans la troisième et ainsi de suite jusqu'à la dernière tranche. Les tranches longitudinales sont indépendantes les unes des autres. La figure VI.2 décrit le procédé du calcul.

La première tranche temporelle de l'impulsion laser traverse la première tranche du matériau non linéaire. Elle interagit avec le milieu non linéaire et modifie les populations. Vient ensuite la deuxième tranche temporelle de l'impulsion laser, celle-ci traverse la première tranche du matériau. Elle modifie à son tour la distribution des populations pour la prochaine tranche temporelle. Arrive la troisième tranche temporelle et ainsi de suite jusqu'à ce que toute l'impulsion laser soit transmise. Le profil spatial du laser est alors reconstitué et l'impulsion peut aborder la deuxième tranche du matériau. La première tranche temporelle de l'impulsion se propage dans la seconde tranche du matériau, puis la deuxième tranche temporelle et ainsi de suite jusqu'à la queue de l'impulsion. En sortie d'échantillon, nous additionnons toutes les contributions pour reconstruire le faisceau laser transmis.

L'impulsion laser est en interaction complète avec le milieu non linéaire. Par sa forte luminance, le laser modifie les propriétés optiques du milieu (absorption, auto(dé)focalisation), qui à son tour modifient les propriétés du faisceau (modification de l'énergie).

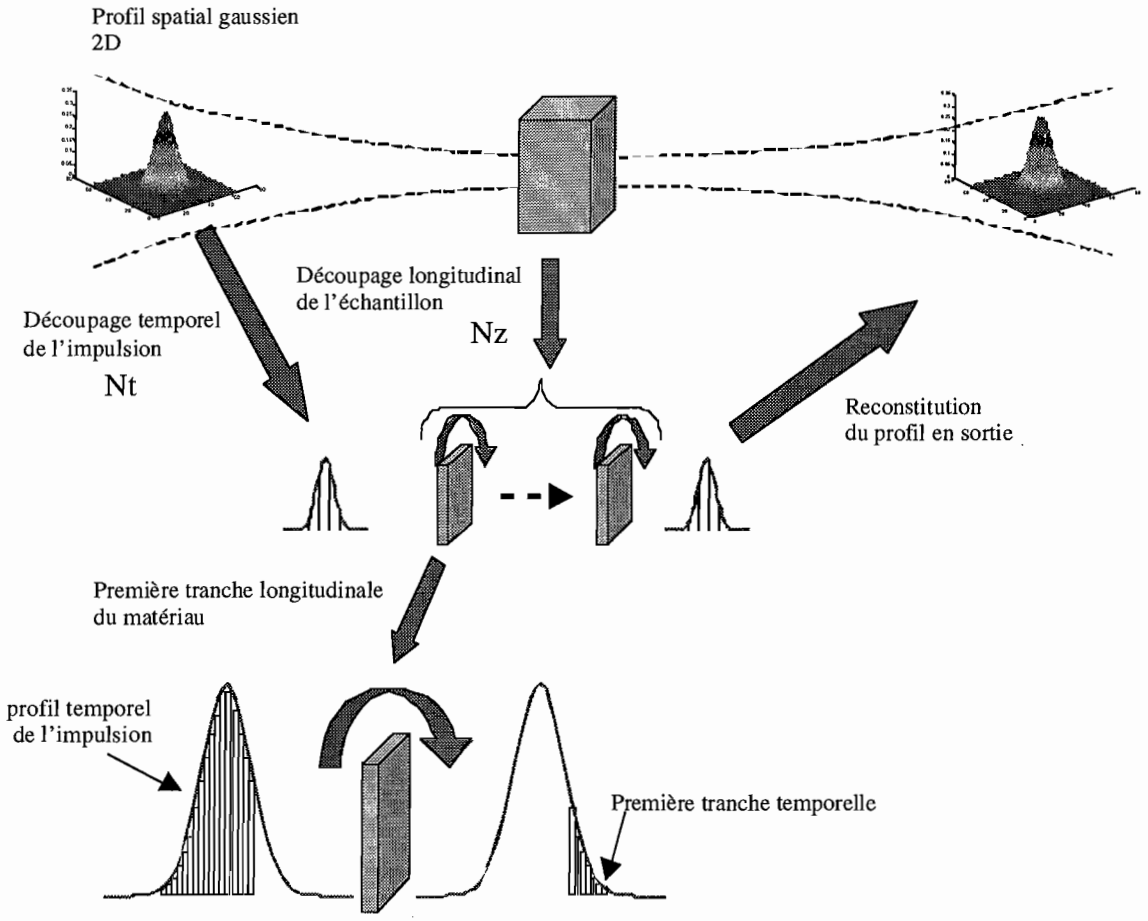


Figure VI.2 : Principe de la propagation du faisceau à travers l'échantillon. Le milieu non linéaire est découpé en Nz tranches longitudinales indépendantes. L'impulsion temporelle du faisceau, supposée gaussienne, est découpée en Nt tranches. Une fois que toute l'impulsion s'est propagée dans la première tranche longitudinale, elle se propage dans la deuxième et ainsi de suite. En sortie du matériau, le profil spatial est reconstitué.

VI.3.B. Problèmes liés au découpage transverse Δx

La BPM permet de calculer le profil spatial transverse d'un faisceau après s'être propagé d'une distance D. En raison de l'utilisation des transformées de Fourier numériques, une condition rigoureuse sur l'échantillonnage du profil transverse est nécessaire afin d'obtenir une bonne précision des calculs. En effet, le profil doit être découpé avec un pas fin sur un domaine spatial très grand (en théorie infini). Cette condition fixe la dimension de la fenêtre de calcul et le nombre d'éléments transverses Nx (dans la pratique, nous avons choisi de prendre une dimension de fenêtre de calcul cinq fois supérieure à celle du rayon du spot laser et la valeur de

Nx est comprise entre 32 et 512). De plus, cette condition doit être vérifiée quelle que soit la distance de propagation D. Or, cette condition n'est plus vérifiée si le faisceau possède une grande divergence. Une solution alternative consiste à augmenter le nombre d'éléments transverses : 1024, 2048, etc..., afin d'affiner la résolution. Nous n'avons pas envisagé cette solution en raison des temps de calcul devenant trop élevés. À chaque fois que l'on multiplie par deux la valeur de *Nx*, on multiplie par quatre le temps de calcul (la matrice est bidimensionnelle). Une autre solution consisterait à utiliser une méthode à pas adaptatif : à chaque déplacement longitudinal *dz*, la taille de la fenêtre de calcul est adaptée à celle du faisceau laser.

La solution que nous avons choisie pour nous affranchir de ce problème est la suivante : nous introduisons une distance d'interaction non linéaire D_{inl} au sein de laquelle tous les processus non linéaires se produisent (figure VI.3). Elle s'étend de part et d'autre du plan de focalisation confondu avec le milieu du matériau.

En dehors de cette distance, il n'y a que des processus linéaires qui n'ont pas lieu d'être traités avec la BPM. La distance d'interaction non linéaire D_{inl} doit alors vérifier deux critères :

- à l'intérieur de cette distance d'interaction non linéaire, la densité d'énergie minimale du faisceau doit toujours être inférieure à la valeur du seuil d'activation (définie comme étant la densité d'énergie à partir de laquelle le matériau devient non linéaire),
- à l'intérieur de cette distance d'interaction non linéaire, le profil spatial du faisceau doit toujours être plus petit que la dimension de la fenêtre de calcul.

Ce genre de problème se produit lorsque le spot de focalisation est très faible et que la propagation s'effectue sur des longueurs très grandes devant la longueur de Rayleigh Z_r.

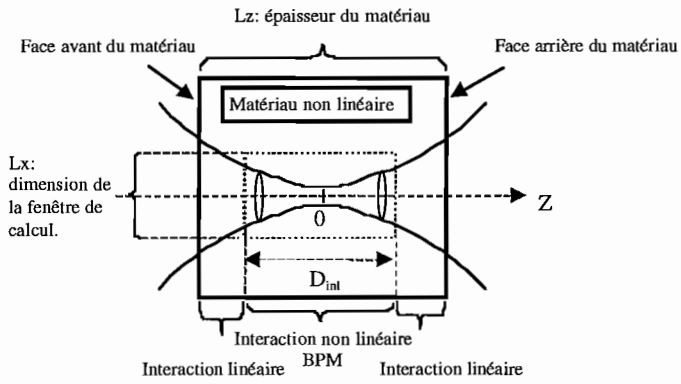


Figure VI.3 : Présentation de la distance d'interaction non linéaire D_{inl} dans l'épaisseur du matériau. À l'intérieur de cette distance, le profil spatial transverse du faisceau doit être plus petit que la dimension de la fenêtre de calcul. La densité d'énergie minimale du faisceau doit toujours être inférieure à la densité d'énergie du seuil d'activation de sorte que tous les processus non linéaires soient pris en compte.

Nous avons rencontré ce type de problème avec l'utilisation d'un échantillon d'épaisseur 10 mm disposé dans le système ouvert à F/5 (cas de la molécule XXL présentant un mécanisme ADP). Pour la molécule XXL, les seuils d'activation expérimentaux sont de l'ordre de 1 J/cm^2 en régime picoseconde et d'environ 10 J/cm^2 en régime nanoseconde. Nous avons caractérisé dans le chapitre V le comportement en limitation de cette molécule jusqu'à des densités d'énergie d'environ 1000 J/cm^2 (en régime picoseconde) et 10000 J/cm^2 (en régime nanoseconde) dans le plan focal.

Pour ces densités d'énergie maximales dans le plan focal, quelle est la distance D_{inl} qu'il faut choisir pour atteindre les valeurs des seuils d'activation ? Les courbes en trait pleins représentées sur la figure VI.4 répondent à cette question. Ces courbes calculées avec la BPM représentent l'évolution de la densité d'énergie du faisceau en fonction de la position Z. L'indice du milieu est ici pris égal à 1. Ces résultats montrent qu'il faut choisir une distance D_{inl} égale à environ 2 mm. La résolution spatiale transverse est ici égale à Δx = 2,6 µm (avec Nx=128), qui est à peine plus petit que le rayon du spot laser au foyer. Les densités d'énergie théoriques dans le plan focal sont de 8149 J/cm^2 et 815 J/cm^2 pour chacune des courbes. Avec le programme, nous calculons des valeurs égales respectivement à 7017 J/cm^2 et 702 J/cm^2. Ces différences s'expliquent par le manque de résolution spatiale. Nous n'avons pas cherché à améliorer la résolution spatiale en raison des temps de calcul devenant trop importants.

Les traits en pointillés sur la figure VI.4 représentent l'évolution de la densité d'énergie du faisceau dans le cas où la distance d'interaction D_{inl} est égale à 500 µm (typiquement l'épaisseur des échantillons dopés avec des molécules ASI). Les densités d'énergie maximales théoriques dans le plan focal sont 6490 J/cm^2 et 649 J/cm^2, et les valeurs calculées par le programme sont respectivement 6260 J/cm^2 et 626 J/cm^2. Pour diminuer le temps de calcul, nous avons pris une valeur de Nx égale à 32 (cette résolution est suffisante car avec Nx=64 ou 128, nous trouvons les mêmes résultats). La résolution spatiale transverse est alors égale à Δx = 2,6 µm. Le programme permet ainsi de simuler la propagation du faisceau sur une distance de 500 µm avec une assez bonne résolution.

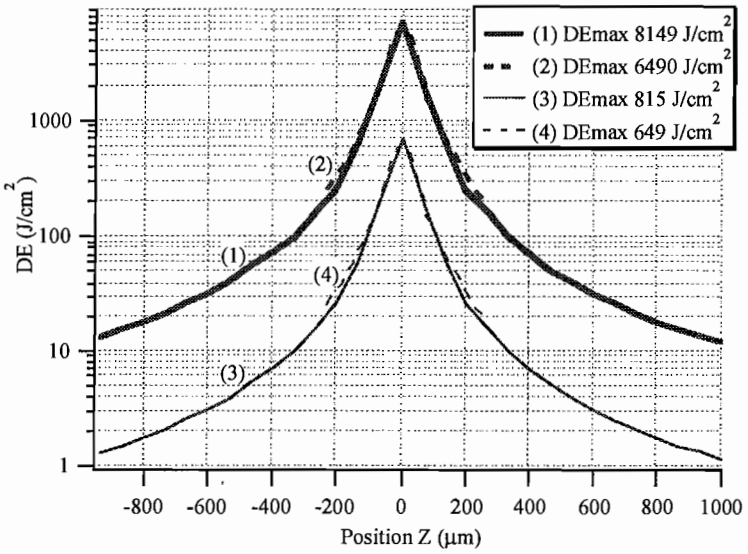


Figure VI.4 : Evolution de la densité d'énergie dans un milieu d'indice de réfraction égal à 1 en fonction de la position longitudinale Z.
Trait plein gras : ps (w_0=2,5 µm), $DE_{théorique}$= 8149 J/cm², $DE_{calculé}$= 7017 J/cm².
Trait plein fin : ps (w_0=2,5 µm), $DE_{théorique}$= 815 J/cm², $DE_{calculé}$= 702 J/cm².
Trait pointillé gras : ns (w_0=2,8 µm), $DE_{théorique}$= 6490 J/cm², $DE_{calculé}$= 6260 J/cm².
Trait pointillé fin : ns (w_0=2,8 µm), $DE_{théorique}$= 649 J/cm², $DE_{calculé}$= 626 J/cm².

VI.3.C. Calcul de la propagation dans l'espace libre

Dans l'espace libre, il n'y a pas d'interaction non linéaire. Pour chaque tranche temporelle de l'impulsion, nous calculons le profil du faisceau en champ lointain à une distance Z_{libre} séparant la face de sortie du matériau (plan de départ) et le plan d'observation (plan d'arrivée). En raison des longues distances (quelques dizaines de centimètres), la divergence du faisceau est si importante que le faisceau sort de la fenêtre de calcul de dimension Lx (figure VI.5). Il est alors possible d'effectuer une seule transformée de Fourier pour calculer la propagation du faisceau entre ces deux plans. Les dimensions des fenêtres de calcul du plan de départ Lx et d'arrivée Lx' doivent alors vérifier l'équation (VI.25) [Hughes 1995] :

$$\frac{Lx'}{Z_{libre}} = \frac{\lambda}{Lx} \qquad \text{(VI.25)}$$

avec :

- Lx' la dimension transverse de la fenêtre de calcul du plan final,
- Lx la dimension transverse de la fenêtre de calcul du plan de départ,
- Z_{libre} la distance de propagation libre entre les deux plans,
- λ la longueur d'onde.

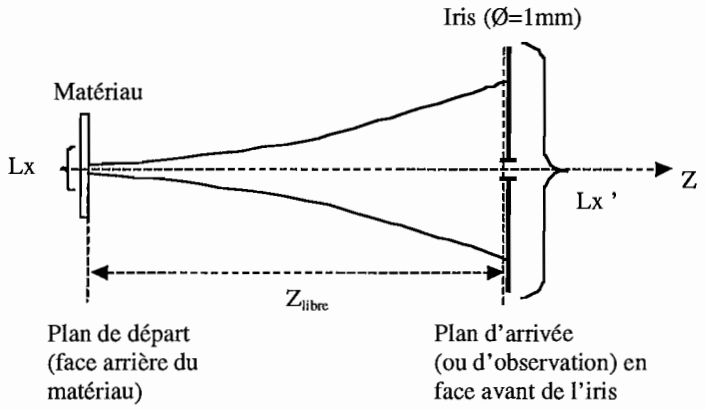


Figure VI.5 : Le calcul de la propagation du faisceau entre les deux plans s'effectue en une seule fois. Dans le plan d'arrivée le faisceau est ensuite filtré par un iris (uniquement pour simuler les courbes de Z-scan).

L'utilisation de la propagation libre n'intervient que dans la simulation des expériences de Z-scan.

Après avoir présenté le principe général de la BPM ainsi que la limitation du programme associée à la résolution spatiale transverse, nous présentons maintenant les équations décrivant le faisceau laser ainsi que les équations associées au modèle énergétique gouvernant la distribution des populations moléculaires. Une description détaillée des divers paramètres ainsi que les approximations associées au modèle sont commentées.

VI.4. Descriptifs des modèles physiques utilisés pour la simulation

VI.4.A. Équation du champ électrique

La BPM permet de propager un faisceau avec n'importe quel type de profil spatial. Cependant, pour simplifier les calculs et parce que le profil spatial du faisceau expérimental est proche d'un mode gaussien TEM_{00}, nous utilisons exclusivement un profil spatial gaussien.

L'expression totale (équation VI.26) du champ électrique $U(x,y,z,t)$ s'écrit alors :

$$U(x,y,z,t)=\sqrt{\frac{\frac{E_0}{\frac{\pi}{2}w_0^2}}{\sqrt{\pi}\ T_0}}\times\frac{1}{i+z\frac{\lambda_0}{\pi w_0^2}}\times exp\left[-\frac{\left(x^2+y^2\right)}{w_0^2+\frac{\lambda_0 z}{i\pi}}\right]\times exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t}{T_0}\right)^2\right] \quad \text{(VI.26)}$$

avec E_0 l'énergie totale intégrée sur le temps et l'espace. L'enveloppe temporelle de l'impulsion est approximée à une gaussienne de demi-largeur T_0 à 1/e. L'équation de conservation de l'énergie (équation VI.27) doit être vérifiée quelle que soit la position longitudinale z.

Le champ électrique dépend des trois paramètres d'espace *(x,y,z)* ainsi que du temps *t* :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int dx\ dy\int_{-\infty}^{+\infty}\left|U(x,y,z,t)\right|^2 dt = E_0 \ . \quad \text{(VI.27)}$$

VI.4.B. Présentation du modèle énergétique

Nous avons choisi d'utiliser un modèle à cinq niveaux d'énergie (figure VI.6) pour simuler les courbes expérimentales de limitation optique et de Z-scan obtenues en régimes picoseconde et nanoseconde. Ce modèle prend en compte les effets d'absorption non linéaire du type ASI et ADP. Bien que ce modèle contienne cinq niveaux d'énergie (trois singulets et deux triplets), nous faisons l'approximation que les couches d'énergie les plus élevées (niveaux S_2 et T_2) sont toujours dépeuplées. Cette approximation est justifiée dans la mesure où la résolution Δt du découpage temporel de l'impulsion laser est toujours supérieure au temps de vie de ces niveaux (Δt >> 0,1 ps). Ce modèle n'est donc pas adapté à l'interaction d'une impulsion de durée femtoseconde se propageant dans le milieu.

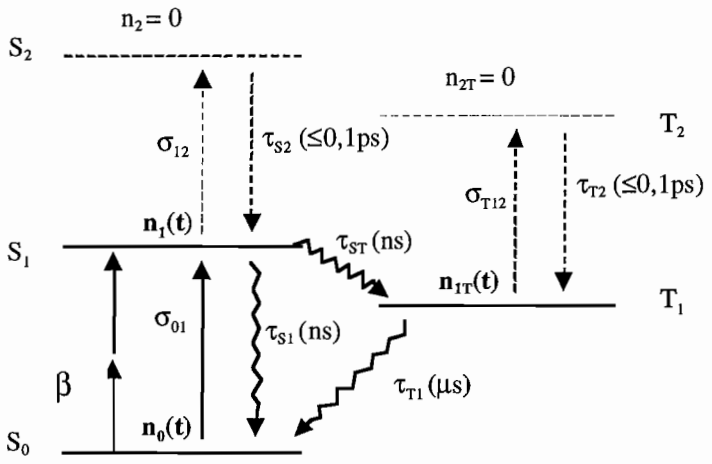


Figure VI.6 : Système à cinq niveaux d'énergie. Les niveaux d'énergie les plus élevés sont supposés vides en raison des temps de recombinaison très rapides (< 0,1 ps). Les processus d'absorption font intervenir les sections efficaces d'absorption σ_{01}, σ_{12}, σ_{T12} et le coefficient d'absorption à deux photons β.

Le système d'équation d'évolution des populations est réduit à trois équations (expression (VI.28)) :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_0(t)}{\partial t} = -\sigma_{01} n_0(t) \dfrac{I(t)}{h\upsilon_0} - \dfrac{\beta}{N_0} n_0(t) \dfrac{I^2(t)}{h\upsilon_0} + \dfrac{n_1(t)}{\tau_{S1}} + \dfrac{n_{1T}(t)}{\tau_{T1}} \\ \dfrac{\partial n_1(t)}{\partial t} = -\dfrac{n_1(t)}{\tau_{S1}} - \dfrac{n_1(t)}{\tau_{ST}} + \sigma_{01} n_0(t) \dfrac{I}{h\upsilon_0} + \dfrac{\beta}{N_0} n_0(t) \dfrac{I^2(t)}{h\upsilon_0} \\ \dfrac{\partial n_{1T}(t)}{\partial t} = \dfrac{n_1(t)}{\tau_{ST}} - \dfrac{n_{1T}(t)}{\tau_{T1}} \\ \text{avec} \quad N_0 = n_0(t) + n_0(t) + n_{1T}(t) \,. \end{cases} \tag{VI.28}$$

Ces équations s'appliquent pour chaque position définie par les coordonnées spatiales (x,y,z). N_0 est la concentration du milieu (ou densité volumique de population en cm^{-3}). I est l'éclairement (Wcm^{-2}). L'énergie $h\nu_0$ d'un photon est exprimée en joule (J). Les sections efficaces d'absorption σ_{01}, σ_{12} et σ_{T12} sont exprimées en cm^2. Dans ces équations, nous voyons apparaître le coefficient d'absorption à deux photons β ($cm^2.W^{-1}$). Le calcul de ces populations s'applique pour chaque point élémentaire de position cartésienne (x,y), à chaque intervalle de temps Δt.

VI.4.C. Définition de l'absorption totale

L'absorption totale $\alpha_{total}(x,y,z,t)$ est la somme des contributions de tous les niveaux d'énergie affectés des coefficients d'absorption :

$$\alpha_{total}(x,y,z,t) = \sigma_{01} n_0(x,y,z,t) + \sigma_{12} n_1(x,y,z,t) + \sigma_{T12} n_{1T}(x,y,z,t) + \frac{\beta}{N_0} I(x,y,z,t) n_0(x,y,z,t) \quad \text{(VI.29)}$$

Le dernier terme de l'expression (VI.29) est la contribution de l'absorption à deux photons.

VI.4.D. Définition de la réfraction non linéaire

Nous pouvons introduire l'expression de la variation d'indice totale Δn (expression (VI.30)).

$$\Delta n(x,y,z,t) = n_2 I(x,y,z,t) + \sigma_n \left(n_1(x,y,z,t) + n_{1T}(x,y,z,t) \right) + \sigma_{th} . \alpha_{total}(x,y,z,t) . F(x,y,z,t) \quad \text{(VI.30)}$$

Le premier terme de cette expression fait référence à l'effet Kerr dont le temps de réponse est instantané. Le deuxième terme est la contribution des effets cumulatifs liés à la distribution des populations des niveaux excités. Le coefficient de section efficace de réfraction non linéaire σ_n est ici commun aux deux niveaux excités S_1 et T_1. Le troisième terme est une contribution d'origine thermique. Nous introduisons ici le coefficient de section efficace de réfraction non linéaire d'origine thermique σ_{th} dont la valeur est proportionnelle aux paramètres thermiques du milieu ($dn/dT/C_p$). $F(x,y,t)$ est la densité d'énergie et $\alpha_{total}(x,y,z,t)$ l'absorption totale du milieu. Nous verrons que l'utilisation du coefficient σ_{th} ne donne pas de résultats satisfaisants dans l'interprétation des courbes de Z-scan obtenues avec les échantillons dopés avec de la nigrosine (mécanismes de réfraction non linéaire d'origine thermique). De plus, nous avons démontré dans le chapitre IV que les variations d'indice d'origine thermique pouvaient être négligées par rapport aux variations d'indice d'origine moléculaire.

VI.5. Présentation des paramètres intervenant dans la simulation

Il existe un grand nombre de paramètres utilisés par le modèle. Tous ces paramètres sont inscrits dans le panneau de contrôle présenté sur la figure VI.7. Ce panneau de contrôle rassemble tous les paramètres utiles pour les calculs théoriques. Nous pouvons les classer en deux familles. La première regroupe les coefficients liés à la finesse du calcul de la BPM tels que le découpage spatial et temporel, la longueur d'interaction, etc.... Ces coefficients ont une influence directe sur la précision des calculs, mais aussi sur le temps des calculs. La seconde

famille de paramètres est liée aux paramètres expérimentaux, que l'on peut diviser en deux classes : les paramètres « système » et les paramètres « matériau ». Les paramètres « système » sont les données expérimentales liées au faisceau (le spot de focalisation, la longueur d'onde, la durée de l'impulsion, l'énergie incidente), mais aussi à la position du matériau dans le faisceau, à la dimension de la pupille et à sa position dans le faisceau. Les paramètres « matériau » désignent d'une part les caractéristiques de la matrice hôte tel que l'indice de réfraction et l'épaisseur, et d'autre part les diverses propriétés liées à la nature du dopant telles que la concentration, les sections efficaces d'absorption, les temps de vie des niveaux d'énergie....

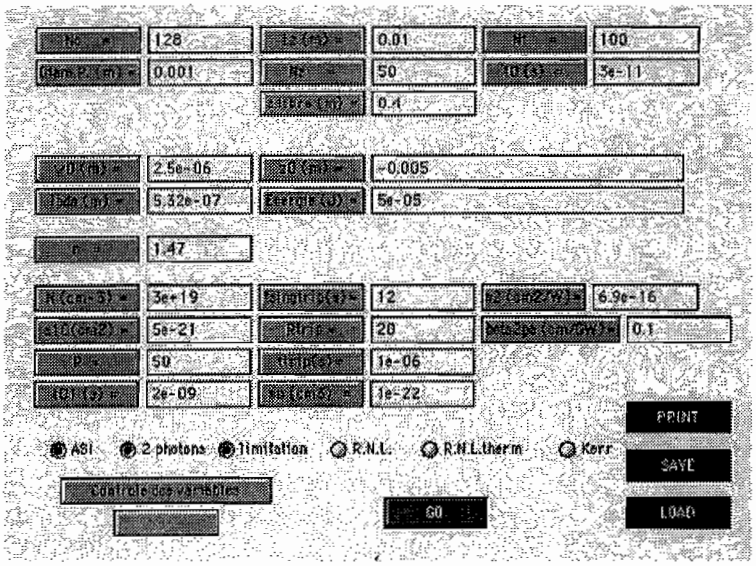


Figure VI.7 :

N0 (ou Nx) : nombre de tranches transverses.	*Lz : épaisseur du matériau non linéaire.*	*Nt : nombre de tranches temporelles.*
Diam. P : diamètre de la pupille.	*Nz : nombre de tranches longitudinales.*	*t0 : durée de l'impulsion (demi-largeur à1/e)*
	z.libre : distance de propagation à l'air libre.	
W0 : rayon du faisceau laser au foyer.	*z0 : position de la face avant du matériau.*	
lbda : longueur d'onde	*Energie : énergie incidente du faisceau laser.*	
n : indice de réfraction linéaire du matériau		
N :concentration moléculaire du matériau.	*tsingtrip : (= τ_{ST}) temps de croisement inter-système*	*n2 : indice de réfraction Kerr.*
s10 (ou σ_{01}) : section efficace de l'état fondamental	*Rtrip : (= σ_{T12}/σ_{01}).*	*beta2pa : (= β) coefficient d'absorption à deux photons.*
R : (= σ_{12}/σ_{01}).	*ttrip : (= τ_{T1}) temps de vie de l'état triplet T_1.*	
t01 : (= τ_{S1}) temps de fluorescence du niveau S_1.	*sn : (= σ_n) section efficace de réfraction non linéaire.*	

VI.5.A. Influence des paramètres liés à la résolution des calculs sur les courbes de limitation. Application au cas d'un échantillon possédant par exemple les propriétés non linéaires d'un absorbant saturable inverse.

Ces paramètres sont indépendants des mécanismes non linéaires et n'agissent que sur la précision et la rapidité des calculs. Les simulations suivantes tentent de démontrer qu'il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser une résolution maximale. De plus, en choisissant un très grand nombre d'échantillonnages, la mémoire vive de l'ordinateur risque de saturer assez vite. En effet, le profil spatial transverse du faisceau est inscrit dans une matrice carrée possédant $Nx.Nx$ éléments. L'impulsion est découpée en Nt tranches temporelles, la mémoire utilisée pour décrire entièrement le faisceau est alors le produit $Nx.Nx.Nt.8$ octets.

A.N. : si Nx=128 et Nt=100, alors la mémoire est égale à 13 Moctets.

Si l'on voulait mémoriser toutes les caractéristiques du faisceau à travers l'épaisseur du matériau, il faudrait multiplier la valeur précédente par le nombre de tranches longitudinales Nz. En prenant une valeur typique Nz=40, la mémoire occupée est alors 524 Moctets. Cette quantité dépasse largement la mémoire vive disponible sur un ordinateur de série (128 Moctets). Dans la pratique, nous utilisons la même matrice pour stocker les valeurs du champ électrique $U(x,y,z,t)$. Le champ est donc stocké temporairement et les nouvelles valeurs du champ calculées en $z + \Delta z$ effacent les anciennes calculées en z. Nous perdons donc, en fin de simulation, toutes les informations du champ en cours de sa propagation dans l'épaisseur du matériau. Les calculs de la BPM font également intervenir des paramètres qui dépendent des variables d'espace et du temps (tels que le coefficient d'absorption, le coefficient de réfraction, etc...) et qui s'expriment dans des matrices à deux dimensions. Le stockage de ces matrices est essentiel et nous devons en tenir compte pour éviter de saturer la capacité de la mémoire. Nous avons généralement travaillé avec des valeurs de Nx, Nz et Nt comprises respectivement dans les gammes [32-128], [20-40] et [50-100]. Si Nx=64, Nz=20 et Nt=50, le calcul d'un point prend environ quatre minutes.
Voyons à présent l'influence de ces paramètres dans quelques cas de figures.

VI.5.A.1. Influence du nombre de tranches temporelles Nt

Nous représentons sur la figure VI.8 les courbes de limitation simulées obtenues avec trois découpages temporels différents. La durée de l'impulsion est ici égale à 5 ns, et le banc optique est le système ouvert à F/34 (w_0=17 µm). La première courbe est obtenue avec un découpage

temporel de 300 tranches (Δt=0,16 ns), une deuxième courbe est obtenue avec un découpage de 50 tranches (Δt=1 ns) et la troisième avec 10 tranches (Δt=5 ns). Le temps de passage inter-système est égal à 1,2 ns. Il n'apparaît aucune différence notable (inférieure à 1 %) entre les deux premières courbes. Par contre, à fort flux la troisième courbe s'écarte des deux premières. Une résolution trop faible implique des erreurs numériques. Mis à part la valeur de *Nt*, tous les autres paramètres de simulation sont identiques.

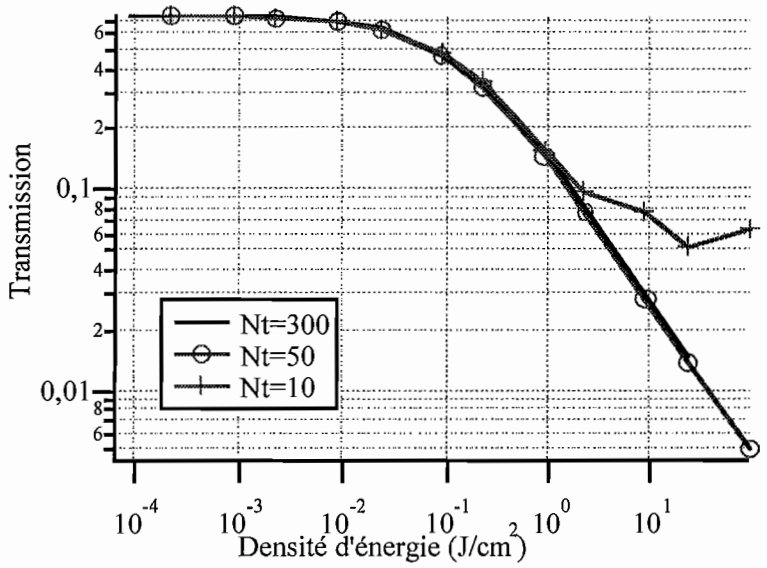


Figure VI.8 : Influence du découpage temporel Nt. Le matériau possède une épaisseur de 500 µm et est disposé dans le système ouvert à F/34 (w_0=17µm). Nx=64 et Nz=20. La première courbe est obtenue avec un découpage de 300 tranches (Δt=0,16 ns), la deuxième courbe avec un découpage de 50 tranches (Δt=1 ns) et la troisième avec un découpage de 10 tranches (Δt=5 ns).

VI.5.A.2. Influence du nombre de tranches longitudinales Nz.

Nous représentons sur la figure VI.9 trois courbes de limitation simulées pour lesquelles le matériau est découpé avec un nombre de tranches Nz différent. La première courbe est obtenue avec un découpage de 60 tranches longitudinales, la deuxième courbe est obtenue avec 20 tranches et la troisième avec 4 tranches. Tous les autres paramètres de simulation sont identiques. Le système optique est ouvert à F/34. Il existe une légère différence entre les trois résultats qui reste toujours inférieure à 2 %. Les variations spatiales du faisceau sont faibles, c'est pourquoi même avec quatre tranches, les résultats sont assez semblables.

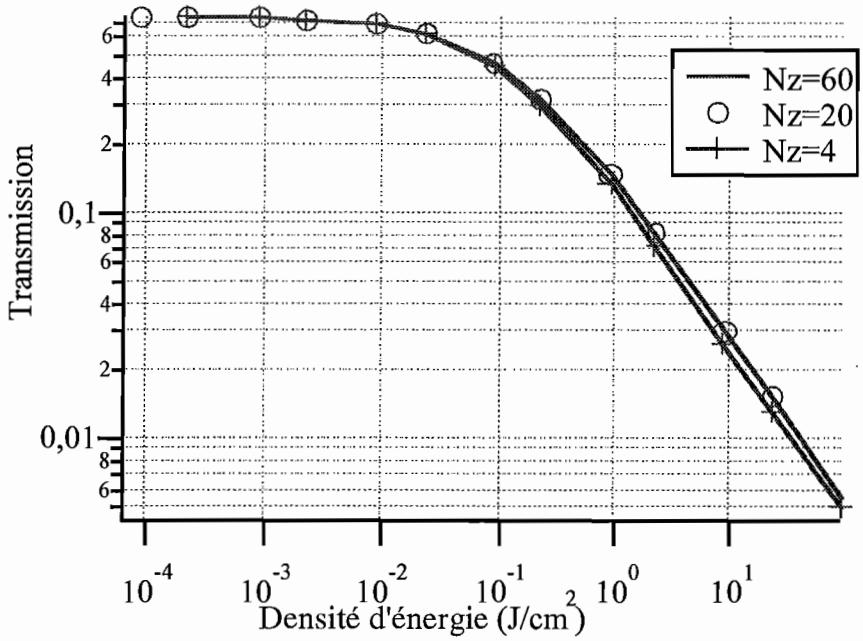


Figure VI.9 : Influence du découpage longitudinal Nz. Le matériau possède une épaisseur de 500 µm et est disposé dans le système ouvert à F/34 (w_0= 17 µm). Nx= 32 et Nt= 100. La première courbe est obtenue avec un découpage de 60 tranches (Δz=8,3 µm), la seconde courbe avec un découpage de 20 tranches (Δz=25 µm), et la troisième avec 4 tranches (Δz=125 µm).

VI.5.A.3. Influence du nombre de tranches transverses Nx.

Cette fois-ci, nous représentons sur la figure VI.10 trois courbes simulées pour lesquelles nous avons modifié la valeur du découpage transverse. La première courbe est calculée avec un découpage transverse de 128 éléments, la deuxième est calculée avec un découpage de 64 éléments et la troisième avec 16 éléments. Nous n'observons aucune différence entre les deux premières alors qu'il s'agit de la simulation du système ouvert à F/5 (cas d'un faisceau très divergent). La troisième courbe est légèrement différente. Tous les autres paramètres de simulation sont identiques.

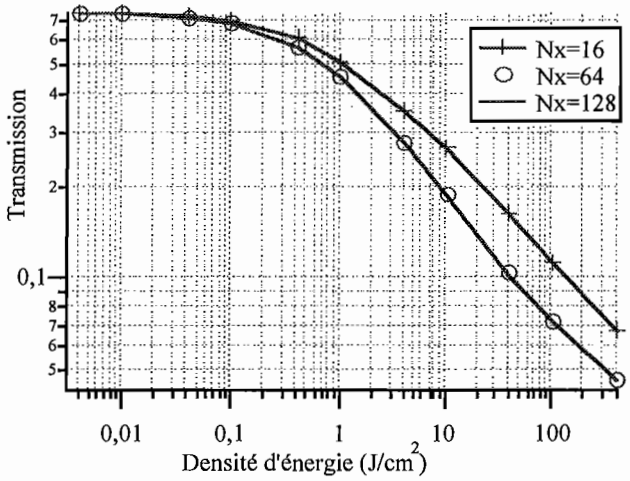


Figure VI.10 : Influence du découpage transverse Nx. Le matériau possède une épaisseur de 500 µm et est disposé dans le système ouvert à F/5 (w_0=2,5 µm). Nz=20 et Nt=50. La première courbe est obtenue avec un découpage de 128 éléments (Δx=0,65 µm), la deuxième courbe avec un découpage de 64 tranches (Δx=1,3 µm), et la troisième avec un découpage de 16 tranches (Δx=5,34 µm).

Il existe de très légères différences entre les différentes courbes simulées qui restent toutefois inférieures à 1 %. Augmenter par deux la résolution augmente au minimum par deux le temps de calcul sans forcément améliorer la précision. C'est pourquoi dans la suite du chapitre, les courbes simulées que nous présentons ont été réalisées avec des jeux de paramètres [*Nx, Nz, Nt*] suffisamment grands pour obtenir une bonne résolution, mais assez petits pour obtenir des temps de calcul raisonnables (de l'ordre de quelques heures).

Après avoir vu les conséquences d'un changement de résolution sur le calcul des courbes, nous présentons maintenant les paramètres « système ».

VI.5.B. Présentation des paramètres « système »

Les paramètres « système » sont connus et imposés par le banc expérimental. Il s'agit d'une part des spécificités du faisceau : la longueur d'onde λ, la durée de l'impulsion T_0, l'énergie incidente E_0, la dimension du spot de focalisation w_0. Il s'agit d'autre part de la position des différents éléments dans le faisceau : position Z_0 de la face avant de l'échantillon limiteur, position Z_{libre} de l'iris par rapport au plan de focalisation, puis de la valeur du diamètre ∅ de l'iris. Nous avons choisi de montrer uniquement l'influence du paramètre w_0 sur les courbes de limitation en utilisant un matériau qui présente le mécanisme d'ASI.

Influence de la focalisation w_0

Nous avons simulé deux courbes de limitation obtenues avec un échantillon d'épaisseur 500 µm (les caractéristiques spectroscopiques sont identiques pour les deux courbes) disposé dans un système ouvert à F/5 (w_0= 2,8 µm) et F/34 (w_0= 17 µm). Les résultats sont reportés dans les figures VI.11.a et VI.11.b. Nous retrouvons un comportement déjà observé avec les courbes expérimentales du chapitre III. Les seuils d'activation sont meilleurs avec le système ouvert à F/34 dans la représentation de la figure VI.11.a. La représentation système de la figure VI.11.b montre que le système ouvert à F/5 est plus performant.

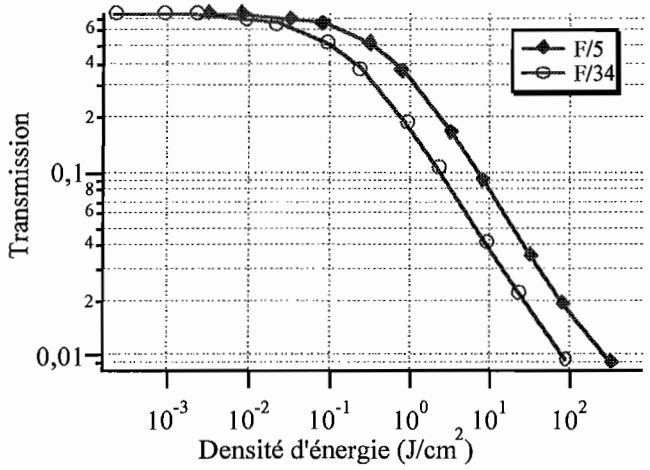


Figure VI.11.a : Comportement de limitation optique d'un échantillon d'épaisseur 500 µm disposé dans un système ouvert à F/5 et F/34. Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie.

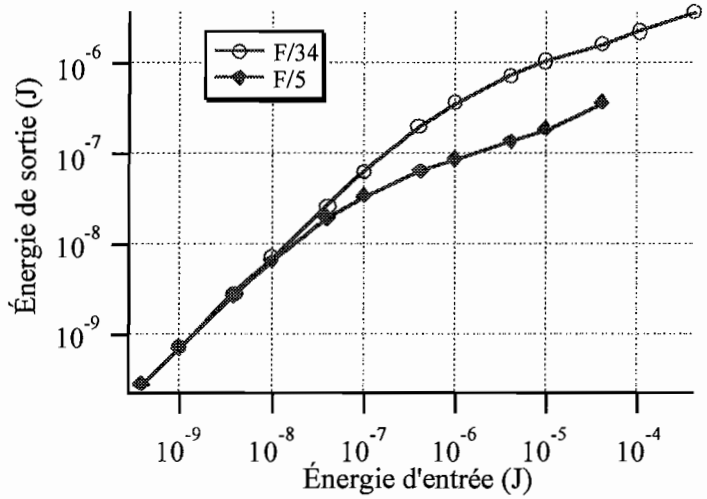


Figure VI.11.b : Comportement de limitation optique d'un échantillon d'épaisseur 500 µm disposé dans un système ouvert à F/5 et F/34. Représentation "système" de l'énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente sur l'échantillon limiteur.

Nous présentons maintenant les paramètres « matériau ».

VI.5.C. Présentation des paramètres « matériau »

L'utilisation d'un modèle à cinq niveaux d'énergie fait intervenir un grand nombre de paramètres physiques et spectroscopiques que l'on peut classer en deux catégories. La première regroupe les **coefficients non ajustables** que l'on détermine avant l'expérience de limitation. La seconde réunit les coefficients qu'il faut ajuster afin que les courbes calculées soient le plus fidèle possible aux courbes expérimentales.

Il serait intéressant de présenter l'influence de chacun de ces paramètres sur les courbes de limitation. Mais étant donné le grand nombre de paramètres, nous ne présenterons que quelques résultats nous permettant de nous sensibiliser sur le comportement général d'un matériau ASI.

VI.5.C.1. Définition et mesures des coefficients non ajustables

Les paramètres non ajustables sont liés à la fabrication du matériau limiteur : il s'agit de la **concentration c_0** (en mol l^{-1}) ou N (densité volumique de population (en cm^{-3})) dont la valeur exacte n'est pas connue avec exactitude dans les xérogels, elle est estimée. En effet, lors de la synthèse sol-gel, la concentration du milieu évolue puisque le solvant, qui était présent au départ pour catalyser le milieu sol, s'est complètement volatilisé. (*La phase de condensation et de séchage rétrécit le sol pour aboutir à un matériau xérogel dont le volume final est environ dix fois plus petit que le volume initial. Le protocole étant parfaitement maîtrisé, et en considérant que toutes les molécules dopantes injectées au début de la synthèse n'ont pas été détruites ou modifiées, il est possible d'estimer avec une erreur inférieure à 20 % la concentration finale du xérogel dopé*).

L'épaisseur Lz du matériau est mesurée à l'aide d'un vernier dont la précision est inférieure à 10 µm. Sur un xérogel poli, l'épaisseur est homogène sur toute la surface de l'échantillon. Une matrice non polie (brute) présente des variations d'épaisseur pouvant atteindre 50 % : le bord du moule dans lequel est séché le matériau impose une tension de surface créant un ménisque. Mais la partie centrale du xérogel présente une bonne planéité et les variations d'épaisseur sont négligeables.

À l'aide d'une source laser et d'un détecteur nous mesurons la transmission linéaire T_{lin}, dont la valeur correspond au rapport de l'énergie transmise à travers l'échantillon avec l'énergie transmise sans échantillon. Le signal étant moyenné sur un grand nombre d'acquisitions, l'incertitude sur la mesure reste inférieure à 10 %. Nous déduisons à l'aide de la relation (VI.31) la valeur de **la section efficace d'absorption du niveau fondamental** σ_{01} :

$$T_{lin} = e^{-\sigma_{01} N_0 L_z} \quad . \tag{VI.31}$$

Compte-tenu des erreurs introduites par les paramètres précédents, la section efficace d'absorption du niveau fondamental σ_{01} est calculée avec une incertitude d'environ 40 %. En toute rigueur nous aurions dû rajouter dans l'expression (VI.29) les pertes d'énergie introduites par les réflexions aux interfaces (introduction du coefficient $(n_0\text{-}1)^2/(n_0+1)^2$ en entrée et sortie d'échantillon, n_0 est l'indice de réfraction du matériau). Mais en raison des incertitudes déjà présentes, nous négligeons les pertes aux interfaces. La valeur de σ_{01} est par conséquent une valeur qui englobe à la fois la propriété d'absorption de la molécule, mais aussi celle de la matrice xérogel. Cette approximation introduit une erreur d'environ 15 % sur la « véritable » valeur du paramètre moléculaire σ_{01}. Nous verrons à l'aide d'un exemple (partie VI.5.D.8) que l'incertitude sur N et σ_{01} a peu d'influence sur les valeurs des sections efficaces σ_{12} et σ_{T12} des états excités.

Le temps de vie τ_{S1} du premier niveau singulet excité S_1 est obtenu en mesurant le temps de décroissance de l'émission spontanée. Cette mesure nécessite un laser excitateur de durée d'impulsion picoseconde et d'une photodiode rapide. Le temps de montée de la photodiode est environ 1 ns. Après plusieurs essais, nous n'avons pas été capables de mesurer le temps de fluorescence sur les molécules ASI et ADP présentées plus loin dans le chapitre. Le signal mesuré correspond à la réponse percussionnelle du système de détection composé de l'ensemble photodiode + oscilloscope. Le signal de fluorescence recherché aurait alors un temps de désexcitation plus petit ou comparable à la résolution temporelle du système de détection.

La durée de vie τ_{T1} de l'état triplet T_1 est mesurée par une expérience de pompe-sonde à deux faisceaux. L'impulsion de pompe peuple les états excités, et le faisceau sonde continu informe de l'état d'absorption de la molécule jusqu'à redistribution des populations vers l'état fondamental S_0. Les durées de vie de l'état triplet sont supérieures à la microseconde. Ce temps de vie étant bien plus grand que la durée d'impulsion, il n'est pas très important de connaître sa valeur exacte pour nos simulations.

VI.5.C.2. Évaluation des coefficients ajustables.

Nous venons de voir que les paramètres non ajustables sont déterminés par des expériences préliminaires ne nécessitant pas de fortes énergies. Les paramètres ajustables désignent **toutes les grandeurs spectroscopiques** intervenant dans les processus non linéaires. Ils sont ajustés jusqu'à obtenir un bon accord théorie-expérience.

Le processus d'absorption non linéaire le plus simple fait intervenir uniquement les états singulets. Par conséquent, une expérience de limitation optique en régime impulsionnel picoseconde permet simplement d'ajuster la valeur de la section efficace d'absorption σ_{12} du niveau excité singulet S_1.

Une expérience de limitation utilisant un laser de durée d'impulsion nanoseconde fait intervenir à la fois les états singulets et triplets. **Les deux paramètres ajustables sont alors le temps de passage intersystème τ_{ST} et la section efficace d'absorption σ_{T12} du premier niveau triplet T_1.**

À ce stade, il nous est impossible de déterminer avec exactitude la valeur de chacun des deux paramètres. Ainsi une multitude de couples de paramètres (τ_{ST}, σ_{T12}) peut convenir à ajuster la courbe expérimentale.

Les matériaux ASI ont été caractérisés dans des expériences de limitation et dans des expériences de Z-scan. Simuler une expérience de limitation permet de déterminer les paramètres liés à l'absorption non linéaire (évaluation de σ_{12} et σ_{T12}). Simuler une expérience de Z-scan permet de déterminer les paramètres liés à la réfraction non linéaire (évaluation de σ_n et σ_{th}), mais également aux paramètres d'absorption (σ_{12}, σ_{T12}) dans le cas où la mesure de Z-scan est effectuée en pleine ouverture (pas d'iris). Ainsi, les coefficients déterminés par l'ajustement d'une courbe de limitation doivent également être les mêmes (si possible) que ceux utilisés dans les simulations de courbes de Z-scan (ces courbes simulées doivent également ajuster les courbes de Z-scan expérimentales).

Nous présentons des simulations préliminaires afin de tester l'influence de quelques paramètres spectroscopiques sur les courbes de limitation, puis sur des courbes de Z-scan.

VI.5.D. Tests préliminaires de simulation de courbes de limitation

Pour ces tests, nous avons choisi de prendre un milieu qui présente de l'absorption saturable inverse et de la réfraction non linéaire d'origine moléculaire.

Nous étudions d'abord l'influence de la section efficace d'absorption du premier niveau excité S_1 en régime picoseconde.

VI.5.D.1. Influence du paramètre σ_{12} en régime picoseconde

Nous introduisons le coefficient R définissant le rapport des sections efficaces d'absorption des états singulet ($R = \sigma_{12} / \sigma_{01}$). Tous les autres paramètres spectroscopiques sont identiques. La figure VI.12 illustre les résultats simulés. Plus la section efficace est forte, meilleur est l'effet de la limitation.

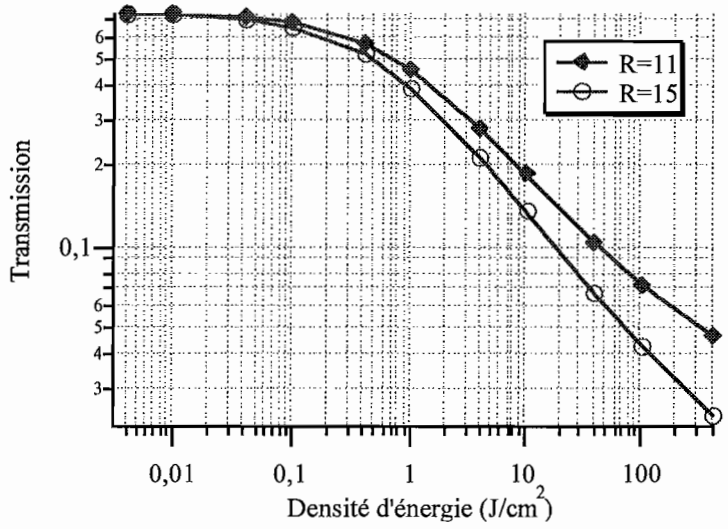


Figure VI.12 : Influence de la section efficace d'absorption du premier niveau excité S_1 en régime picoseconde sur les courbes de limitation.

Nous nous intéressons maintenant à l'étude du régime nanoseconde, qui est beaucoup plus complexe en raison de la participation des niveaux triplets.

VI.5.D.2. Influence du paramètre τ_{ST} en régime nanoseconde

Nous étudions d'abord l'influence du paramètre τ_{ST}. Le taux de passage $\varnothing_t$ vers l'état triplet est défini par la relation : $\varnothing_t = \tau_{S1}/(\tau_{S1}+\tau_{ST})$. $\varnothing_t$ augmente lorsque la valeur de τ_{ST} diminue. En général, les sections efficaces d'absorption des états triplets sont supérieures à celle des états singulets. Nous vérifions sur la figure VI.13 que pour une durée d'impulsion nanoseconde, la limitation est meilleure lorsque la valeur de τ_{ST} diminue.

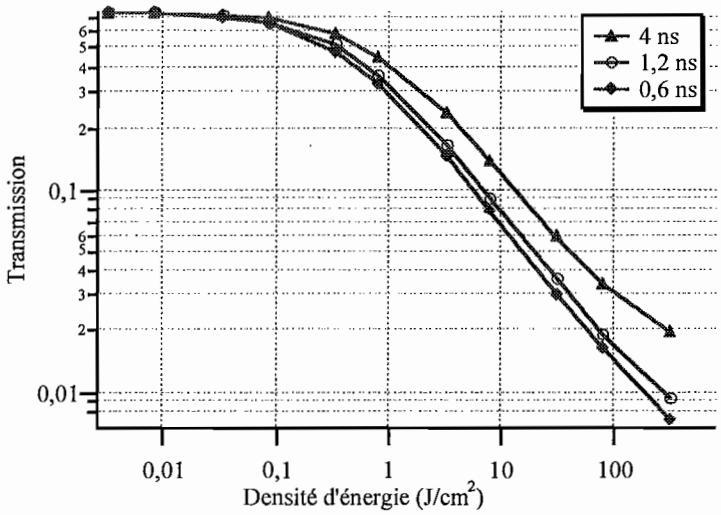


Figure VI.13 : Influence de la valeur du temps de passage τ_{ST} sur les courbes de limitation avec une durée d'impulsion de 5 ns. La section efficace du niveau triplet est supérieure à celle du niveau singulet. Le temps de fluorescence τ_{s1} de l'état S_1 est pris égal à 2 ns. Le taux de passage $\varnothing_t$ est égal respectivement à 0,33 ; 0,62 et 0,77 pour des valeurs de τ_{ST} égales à 4 ns ; 1,2 ns et 0,6 ns.

VI.5.D.3. Influence du jeu de paramètre $(R_{triplet}, \tau_{ST})$ en régime nanoseconde

Soit $R_{triplet}$ le rapport de la section efficace d'absorption de l'état triplet T_1 et de l'état fondamental S_0 ($R_{triplet} = \sigma_{T12}/\sigma_0$).

Nous voulons montrer maintenant qu'il est possible de trouver la même courbe de limitation en utilisant un jeu de paramètres $(R_{triplet}, \tau_{ST})$ différent. Dans cet exemple, la section efficace de l'état singulet S_1 est égale à quinze fois celle du fondamental. Si l'on favorise le passage dans l'état triplet (diminution de τ_{ST}), il faut aussi diminuer la section efficace σ_{T12} de cet état triplet pour obtenir les mêmes résultats. Les résultats sont présentés sur la figure VI.14. Il apparaît un écart à haute fluence, qui reste toutefois très inférieur à 1 %.

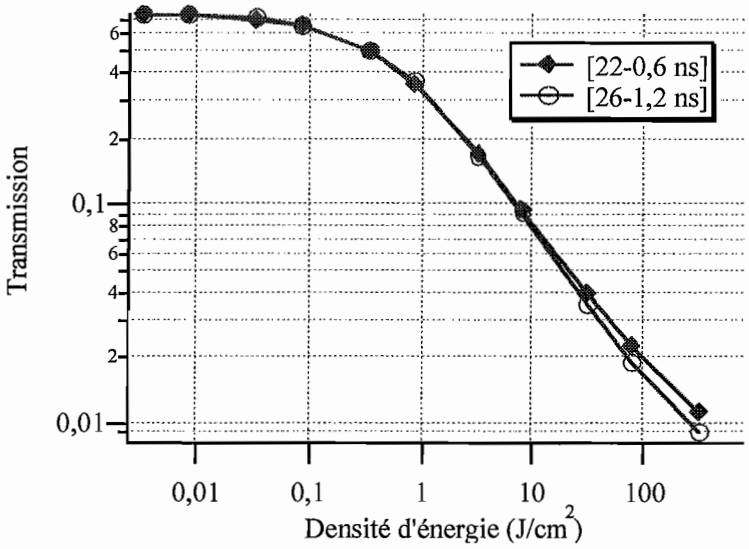


Figure VI.14 : Courbes de limitation obtenues avec deux jeuxde paramètres ($R_{triplet}$, τ_{ST}) en régime nanoseconde. Tous les autres paramètres sont identiques.

VI.5.D.4. Influence du jeu de paramètre (R, $R_{triplet}$, τ_{ST}) en régime nanoseconde

En modifiant la section efficace d'absorption σ_{12} de l'état singulet S_1, nous pouvons également trouver un autre jeu de paramètres (R, $R_{triplet}$, τ_{ST}) donnant les mêmes résultats (figure VI.15).

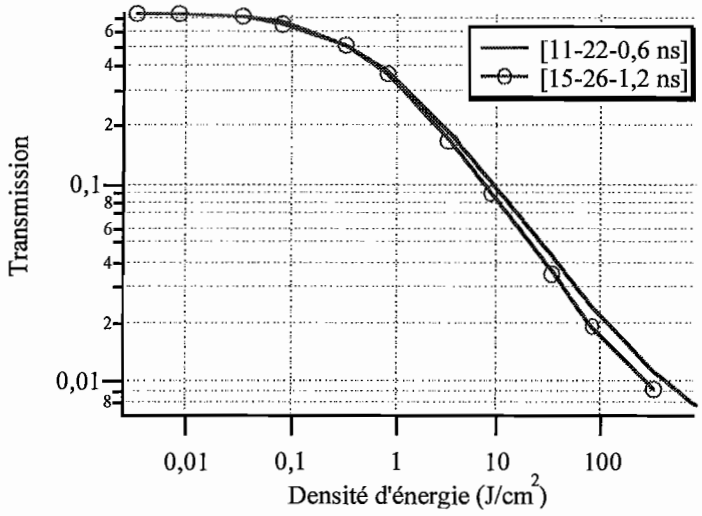


Figure VI.15 : Courbes de limitation obtenues avec deux jeux de paramètres (R, $R_{triplet}$, τ_{ST}) en régime nanoseconde. Tous les autres paramètres sont identiques.

Ces résultats montrent qu'il existe plusieurs jeux de paramètres permettant l'ajustement des courbes expérimentales. Nous ne chercherons donc pas à quantifier les paramètres spectroscopiques d'une molécule mais plutôt à qualifier son comportement.

Après ces quelques exemples où nous avons étudié l'influence des paramètres spectroscopiques de la molécule, nous nous intéressons maintenant à une étude orientée « système » où nous modifions par exemple les paramètres physiques tels que l'épaisseur et la concentration des échantillons. Nous discutons également du choix de l'épaisseur du matériau pour optimiser la limitation optique pour un type de focalisation donné.

VI.5.D.5. Influence de l'épaisseur d'un matériau ASI dans un système ouvert à F/34

Nous comparons maintenant le comportement de limitation optique de trois échantillons dopés avec la même molécule (les caractéristiques spectroscopiques sont identiques) possédant la même transmission linéaire (T_{lin}=74 %). Il est intéressant d'observer s'il existe une épaisseur adaptée à un système optique donné. Pour cela, nous avons choisi des épaisseurs d'échantillon de 1 mm, 500 µm et 50 µm. Pour conserver une transmission linéaire T_{lin} de 74 %, il est nécessaire de modifier la concentration en molécules N de sorte que l'expression $exp(-\sigma_{01} N l)$ soit toujours égale à T_{lin}.

Nous simulons leur comportement dans un système ouvert à F/34.

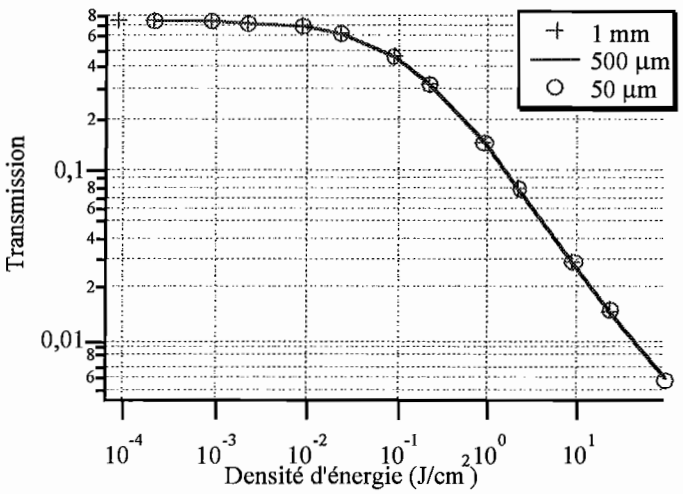


Figure VI.16 : Résultats de simulation obtenus dans un système ouvert à F/34 (w_0= 17 µm et la longueur de Rayleigh est d'environ 2 mm) avec des échantillons possédant des épaisseurs de 50 µm, 500 µm et 1 mm. Le jeu de paramètres (R, $R_{triplet}$, τ_{ST}) utilisé ici est (15-38-1,2ns).

La figure VI.16 représente les résultats obtenus. Il n'apparaît aucune différence entre les courbes. Quelle que soit l'épaisseur, le faisceau reste collimaté dans l'échantillon. Le nombre de molécules éclairées par le faisceau est le même dans les trois échantillons.

Nous avons également regardé l'influence de l'épaisseur de l'échantillon dans un système ouvert à F/5.

VI.5.D.6. Influence de l'épaisseur d'un matériau ASI dans un système ouvert à F/5

Le jeu de paramètres $(R, R_{triplet}, \tau_{ST})$ que nous avons utilisé ici est (11-22-0,6 ns). Ce détail n'a aucune influence sur l'interprétation des résultats.

Les figures VI.17.a et VI.17.b montrent que les performances diffèrent selon l'épaisseur de l'échantillon. Lorsque cette épaisseur avoisine la longueur de Rayleigh (environ 50 µm), alors les performances sont optimales. On remarque que les performances ne sont pas améliorées si l'épaisseur est plus faible que la longueur de Rayleigh (observation identique avec le système ouvert à F/34).

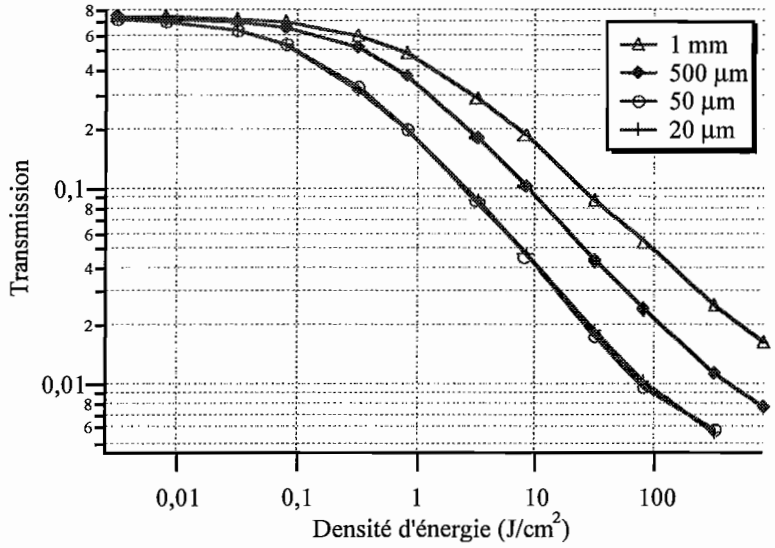


Figure VI.17.a : Résultats de simulation obtenus dans un système ouvert à F/5 (w_0=2,8 µm et la longueur de Rayleigh est d'environ 50 µm) avec des échantillons possédant des épaisseurs de 50 µm, 500 µm et 1 mm. Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie. Le jeu de paramètres $(R, R_{triplet}, \tau_{ST})$ utilisé ici est (11-22-0,6 ns).

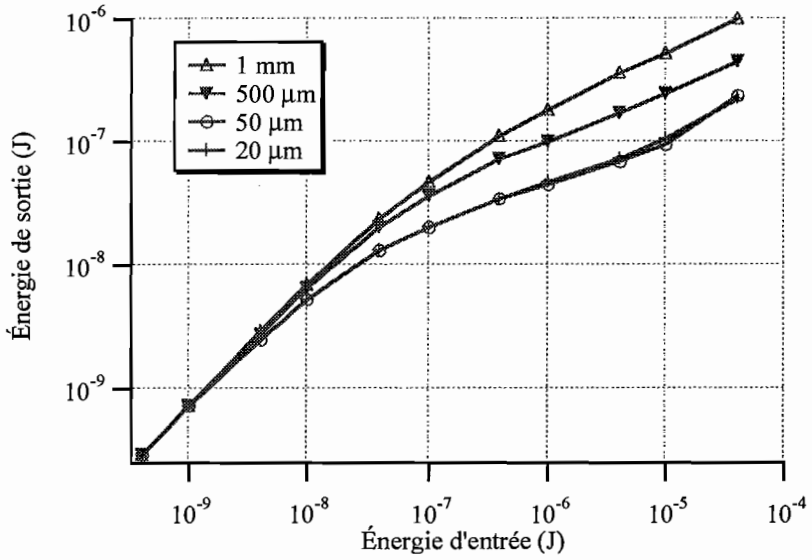


Figure VI.17.b : Résultats de simulation obtenus dans un système ouvert à F/5 (w_0=2,8 µm et la longueur de Rayleigh est d'environ 50 µm). Représentation « système » de l'énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente sur l'échantillon limiteur. Le jeu de paramètres (R, $R_{triplet}$, τ_{ST}) utilisé ici est (11-22-0,6 ns).

Lorsque l'épaisseur de l'échantillon est plus faible que la longueur de Rayleigh du faisceau, les performances de limitation ne sont pas améliorées.

VI.5.D.7. Influence de la concentration d'un matériau ASI dans un système ouvert à F/5

Nous venons de voir dans l'exemple précédent que les performances de limitation sont optimisées lorsque le faisceau est collimaté dans l'échantillon limiteur.

Nous avons donc choisi un matériau d'épaisseur 50 µm pour étudier l'influence de la concentration sur les performances de limitation. Tous les paramètres spectroscopiques sont identiques (la section efficace d'absorption σ_{01} du niveau fondamental S_0 est égale à $2{,}05.10^{-19}$ cm^2), seule la valeur de la concentration en molécules dopantes N change. Les transmissions linéaires des échantillons T_{lin} valent 0,74 ; 0,54 et 0,44. Elles sont respectivement associées aux concentrations N : $2{,}9.10^{19}$ cm^{-3}, 6.10^{19} cm^{-3} et 8.10^{19} cm^{-3}. Les figures VI.18.a, VI.18.b et VI.19 résument ces résultats simulés. Une augmentation de la concentration affecte la transmission linéaire (figure VI.18.a) mais améliore l'efficacité de la limitation (figure VI.18.b).

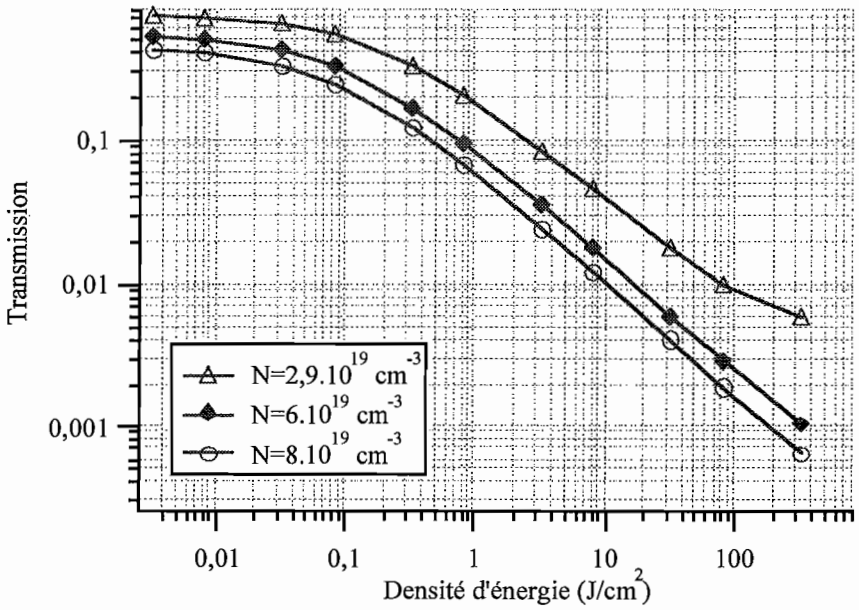


*Figure VI.18.a : Représentation de la **transmission** en fonction de la densité d'énergie. Résultats de simulation obtenus dans un système ouvert à F/5 (w_0=2,8 µm) avec un échantillon possédant une épaisseur de 50 µm pour plusieurs concentrations N (2,9.10^{19} cm^{-3}, 6.10^{19} cm^{-3} et 8.10^{19} cm^{-3}). La transmission linéaire est respectivement 0,74 ; 0,54 ; 0,44. Le jeu de paramètres (R, $R_{triplet}$, τ_{ST}) utilisé ici est (11-22-0,6 ns) et σ_{01} est égal à 2,05.10^{-19} cm^2.*

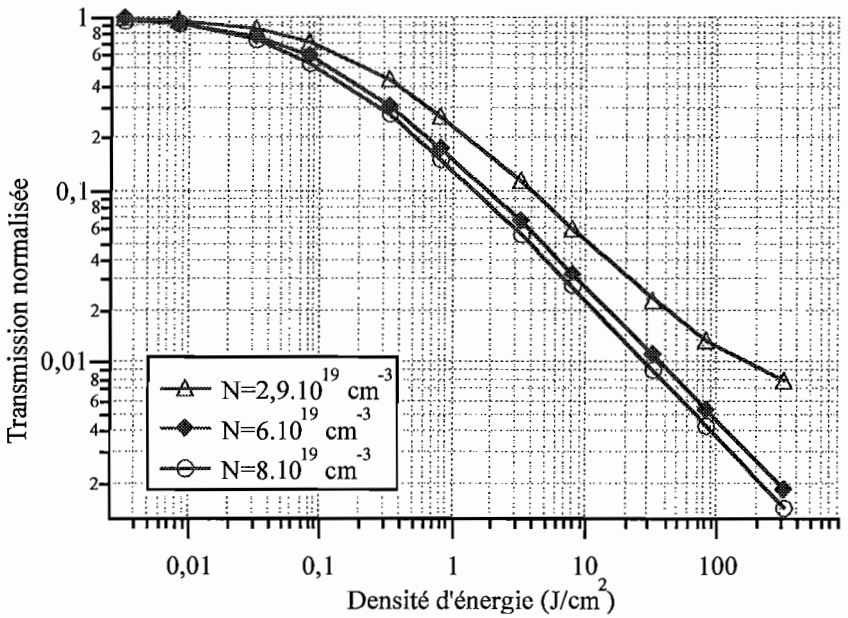


*Figure VI.18.b : Représentation de la **transmission normalisée** en fonction de la densité d'énergie. Résultats de simulation obtenus dans un système ouvert à F/5 (w_0=2,8 µm) avec un échantillon possédant une épaisseur de 50 µm pour plusieurs concentrations N (2,9.10^{19} cm^{-3}, 6.10^{19} cm^{-3} et 8.10^{19} cm^{-3}). La transmission linéaire est respectivement 0,74 ; 0,54 ; 0,44. Le jeu de paramètres (R, $R_{triplet}$, τ_{ST}) utilisé ici est (11-22-0,6 ns) et σ_{01} est égal à 2,05.10^{-19} cm^2.*

La figure VI.19 représente l'énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente. Dans cette représentation, imaginons que l'énergie critique maximale qui peut recevoir le détecteur (photodiode ou œil) soit 0,1 µJ. Alors ce détecteur est protégé jusqu'à une énergie incidente de 2 µJ avec le premier matériau (de transmission linéaire 0,74). Il est intéressant de voir qu'avec le deuxième matériau (de transmission linéaire 0,54), il est protégé jusqu'à une énergie incidente de 100 µJ, soit 50 fois plus. Cela peut valoir la peine de perdre au départ un peu de transmission linéaire pour pouvoir assurer une protection plus efficace.

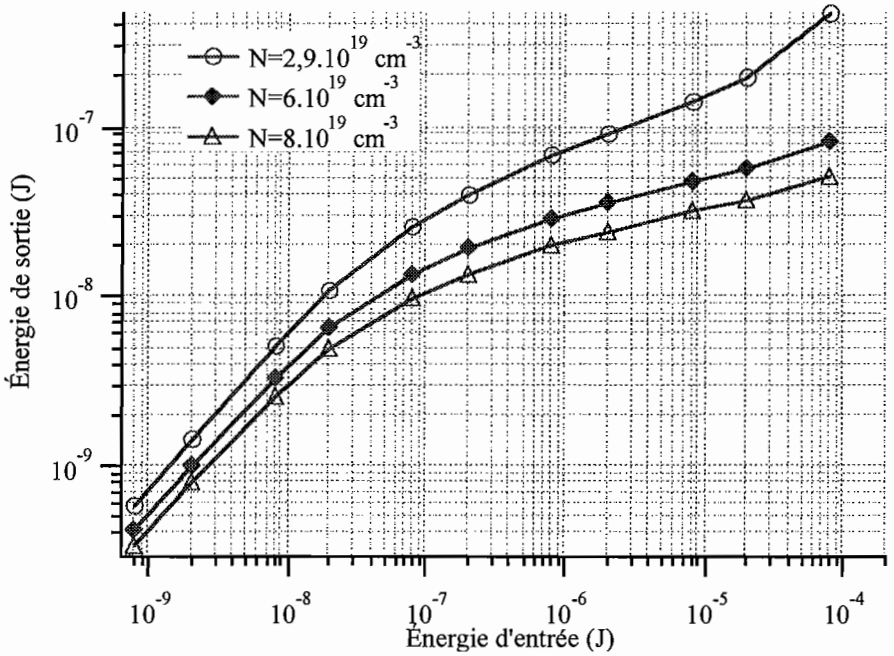


Figure VI.19 : Représentation « système » de l'énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente sur l'échantillon limiteur. Résultats de simulation obtenus dans un système ouvert à F/5 (w_0=2,8 µm) avec un échantillon possédant une épaisseur de 50 µm pour plusieurs concentrations N (2,9.10^{19} cm^{-3} ; 6.10^{19} cm^{-3} et 8.10^{19} cm^{-3}). La transmission linéaire est respectivement 0,74 ; 0,54 ; 0,44. Le jeu de paramètres (R, $R_{triplet}$, τ_{ST}) utilisé ici est (11-22-0,6 ns) et σ_{01} est égal à 2,05.10^{-19} cm^2.

Avant de simuler les courbes expérimentales de limitation mesurées au cours de la thèse, nous avons encore quelques remarques à faire sur la validité des grandeurs que nous utilisons dans le modèle. Tout d'abord, quand nous avons très peu d'information sur les valeurs de grandeurs spectroscopiques (temps de vie des niveaux excités, taux de passage singulet-triplet, etc...), nous faisons alors référence à des données bibliographiques. De plus, il existe une incertitude sur la concentration N des xérogels dopés, ce qui implique une incertitude sur la valeur de σ_{01}. Cependant, nous allons montrer à l'aide d'un exemple que la détermination des valeurs des coefficients d'ajustage σ_{12} et σ_{T12} est indépendante des valeurs du couple (σ_{01}, N).

VI.5.D.8. Influence du jeu de paramètres (σ_{01}, N)

Nous avons simulé dans le système ouvert à F/34 (w_0 = 17 µm) les courbes de limitation de trois échantillons possédant la même épaisseur (500 µm) et la même transmission linéaire (74 %). Nous avons attribué à chacun des matériaux une concentration N. Comme le produit $\sigma_{01}.N$ est égal à une constante, nous avons corrigé la valeur de σ_{01}. Ainsi, les valeurs du couple de paramètres (σ_{01}, N) caractérisant l'échantillon sont respectivement égales à ($2{,}05.10^{-18}$ cm^2 ; $2{,}9.10^{18}$ cm^{-3}), ($1{,}52.10^{-18}$ cm^2 ; $3{,}9.10^{18}$ cm^{-3}) et ($0{,}76.10^{-18}$ cm^2 ; $7{,}8.10^{18}$ cm^{-3}). Les paramètres τ_{S1} et τ_{ST} sont identiques pour les trois échantillons et valent respectivement 2 ns et 1,2 ns.

Nous ajustons les valeurs de R et R_{trip} afin d'obtenir des valeurs de sections efficace σ_{12} et σ_{T12} identiques ($R = \sigma_{12} / \sigma_{01}$ et $R_{trip} = \sigma_{T12} / \sigma_{01}$). Tous les paramètres σ_{01}, N, R, R_{trip}, σ_{12} et σ_{T12} sont regroupés dans le tableau VI.1.

	σ_{01}(cm^2)	N(cm^{-3})	R	R_{trip}	σ_{12}(cm^2)	σ_{T12}(cm^2)
Échantillon 1	$2{,}05.10^{-18}$	$2{,}9.10^{18}$	15	38	$30{,}75.10^{-18}$	$77{,}9.10^{-18}$
Échantillon 2	$1{,}52.10^{-18}$	$3{,}9.10^{18}$	20,23	51,25		
Échantillon 3	$0{,}76.10^{-18}$	$7{,}8.10^{18}$	40,46	102,50		

Tableau VI.1 : Nous rapportons dans ce tableau les paramètres permettant d'obtenir les courbes affichées sur la figure VI.20. En modifiant les valeurs de σ_{01} et de N d'un facteur deux, (mais en respectant que le produit (σ_{01}.N) est constant), les sections efficaces d'absorption des niveaux permettant d'obtenir la même courbe de limitation sont identiques.

La figure VI.20 réunit les trois courbes de limitation: elles sont bien superposées. Ainsi quelles que soient les valeurs du couple (σ_{01}, N), mais à condition d'avoir la même transmission (par vérification de l'expression VI.31), les performances de limitation sont déterminées par le seul choix des valeurs de sections efficaces σ_{12} et σ_{T12}.

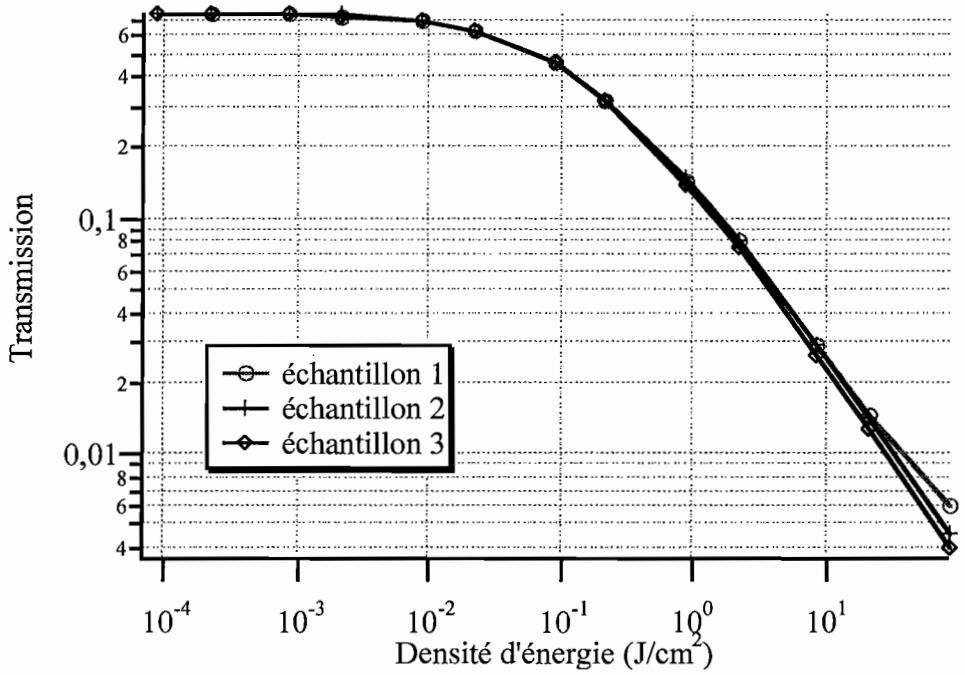


Figure VI.20 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie. Résultats de simulation obtenus dans un système ouvert à F/34 (w_0 = 17 µm) avec trois échantillons de transmission linéaire 74 % possédant une épaisseur de 500 µm et dont les valeurs des caractéristiques (σ_{01}, N, σ_{12}, σ_{T12}) sont reportés dans le tableau VI.1.

Nous présentons maintenant des tests préliminaires afin d'évaluer l'influence de quelques paramètres utilisés dans la simulation des courbes de Z-scan.

VI.5.E. Tests préliminaires de simulation de courbes de Z-scan.

Nous avons choisi de prendre un matériau non linéaire possédant la propriété d'absorbant saturable inverse. Les courbes expérimentales exposées dans le chapitre IV mettent en évidence des effets de réfraction non linéaire provoqués par le changement de densité des populations excitées.

VI.5.E.1. Influence de la section efficace de réfraction non linéaire σ_n sur les courbes de Z-scan.

La variation d'indice est directement proportionnelle à la population de l'état excité par l'intermédiaire du coefficient σ_n ($\Delta n = \sigma_n . N$). C'est pourquoi nous présentons plusieurs courbes simulées avec différentes valeurs positives de σ_n. Les contributions d'origine électronique (Kerr)

et thermique sont ici négligées. Tous les autres paramètres spectroscopiques liés à l'absorption non linéaire sont identiques. Nous avons vu dans le chapitre IV qu'il était nécessaire de tracer deux courbes de Z-scan (pleine ouverture et iris fermé) et de tracer leur rapport pour mesurer la dynamique de la réfraction non linéaire dans les matériaux ASI. Nous représentons sur la figure VI.21 les courbes de Z-scan pleine ouverture, sur la figure VI.22 les courbes de Z-scan iris fermé et sur la figure VI.23 le rapport des deux courbes. Les courbes de Z-scan de la figure VI.21 sont normalisées par rapport à la transmission linéaire. Celles de la figure VI.22 sont normalisées par rapport à la transmission à travers l'iris en régime linéaire. La valeur de cette transmission en régime linéaire est obtenue lorsque l'échantillon est disposé dans une position longitudinale Z très éloignée du plan focal.

Le système optique est ouvert à F/34, l'iris disposé en champ lointain possède un diamètre de 1 mm et récupère environ 3 % de l'énergie sortant du matériau (en régime linéaire). L'échantillon possède une épaisseur de 500 µm.

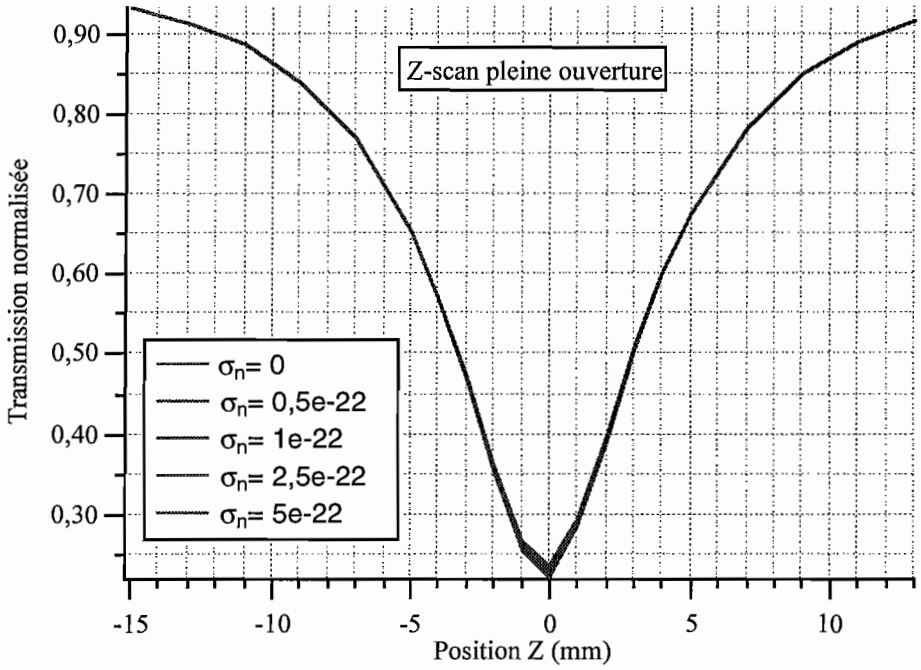


Figure VI.21 : Représentation des courbes de Z-scan pleine ouverture simulées pour différentes valeurs de σ_n.

La mesure d'une courbe de Z-scan pleine ouverture est insensible à la réfraction non linéaire, c'est bien ce que nous vérifions sur la figure VI.21. Quelle que soit la valeur de σ_n, les courbes sont superposées.

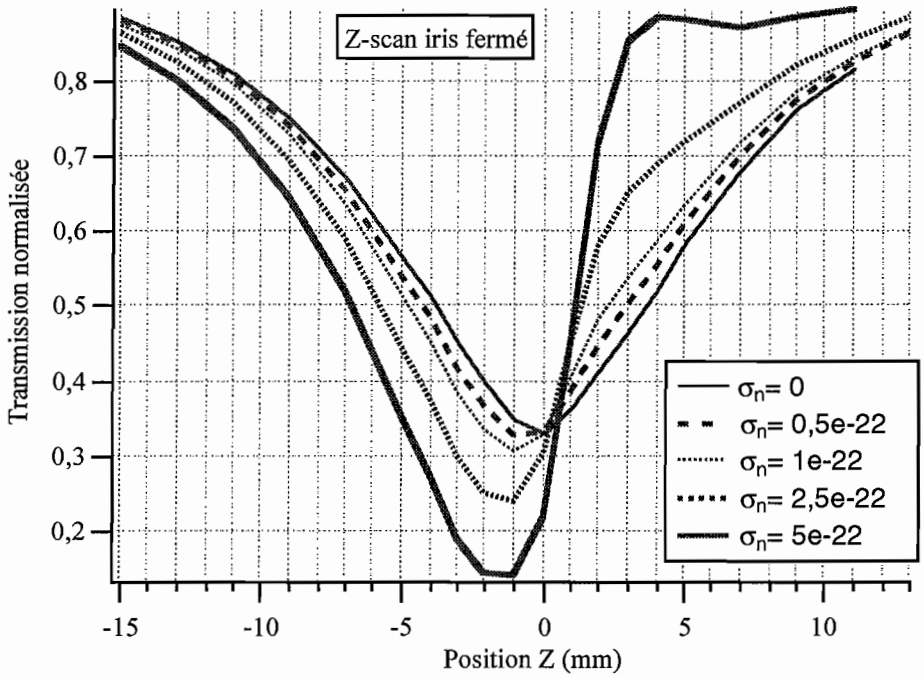


Figure VI.22 : Représentation des courbes de Z-scan iris fermé simulées pour différentes valeurs de σ_n.

Sur la figure VI.22, nous voyons que lorsque la valeur de σ_n est nulle (il n'y a pas de réfraction non linéaire) le minimum du creux est situé en Z = 0. Cette courbe de Z-scan est plus aplatie que celle obtenue en pleine ouverture. C'est normal puisque l'iris ne récupère que la partie centrale du flux. Or cette portion de flux est la plus intense du faisceau, par conséquent la limitation est efficace sur un plus grand déplacement en Z.

En augmentant la valeur de σ_n, la courbe se déforme et se caractérise par une dissymétrie par rapport à Z = 0. Le creux se décale vers les Z négatifs en s'accentuant. Pour des valeurs de Z positives, la transmission croît rapidement.

La figure VI.23 (rapport des courbes de Z-scan) fait apparaître une forte dynamique pic-creux ΔT_{pc} lorsque la valeur de σ_n est élevée. Cette courbe présente alors une symétrie approximative d'ordre impaire. À l'inverse, quand σ_n diminue, cette symétrie se rompt et une symétrie d'ordre paire par rapport à l'axe Z = 0 semble s'établir quand σ_n devient nul (la courbe de Z-scan présente un maximum en Z = 0). Cette représentation (rapport des courbes de Z-scan)

nous renseigne directement sur le signe et la dynamique de la variation d'indice de réfraction induite Δn.

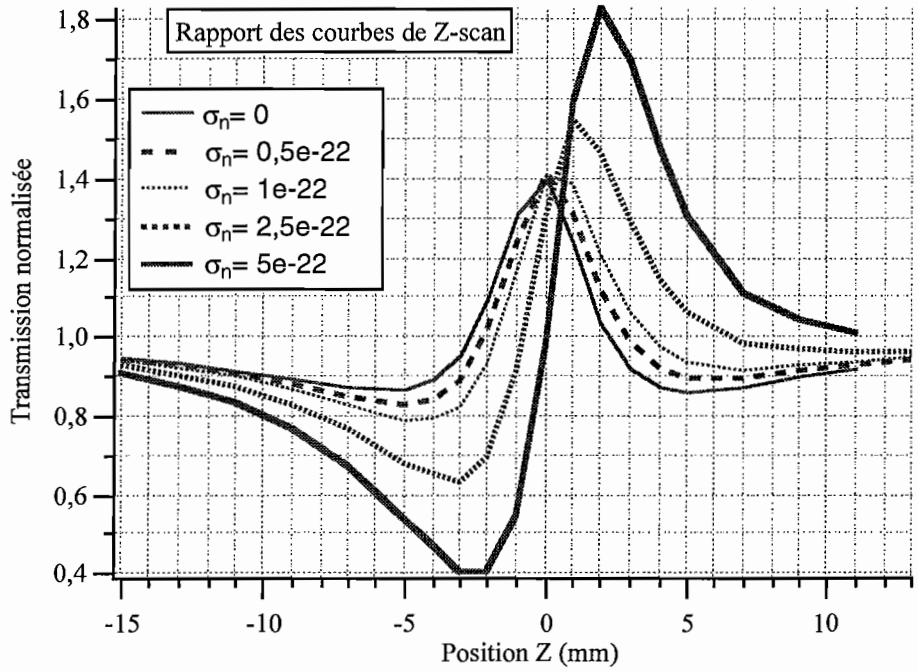


Figure VI.23 : Rapport des courbes de Z-scan d'un matériau ASI pour différents valeurs de σ_n.

VI.5.E.2. Influence de la focalisation sur les courbes de Z-scan.

Nous avons choisi de simuler les courbes de Z-scan que l'on aurait obtenues avec un échantillon disposé dans trois configurations de faisceau différentes. La focalisation est le paramètre variable, le rayon w_0 du spot laser est respectivement égal à 17 µm, 15,5 µm et 14 µm. Pour ces trois simulations, l'épaisseur est constante et est égale à 500 µm, tous les autres paramètres spectroscopiques sont identiques.

Nous avons représenté sur la figure VI.24 les courbes de Z-scan pleine ouverture, les courbes de Z-scan iris fermé et le rapport des courbes de Z-scan obtenues dans les trois systèmes de focalisation. Dans tous les cas, l'épaisseur de l'échantillon est inférieure à la longueur de Rayleigh. Nous remarquons que la finesse des courbes augmente lorsque le rayon du spot laser diminue. Ceci est une conséquence directe de la divergence du faisceau. Si le spot devenait beaucoup plus grand, nous serions obligé de balayer l'échantillon sur une distance en Z plus étendue.

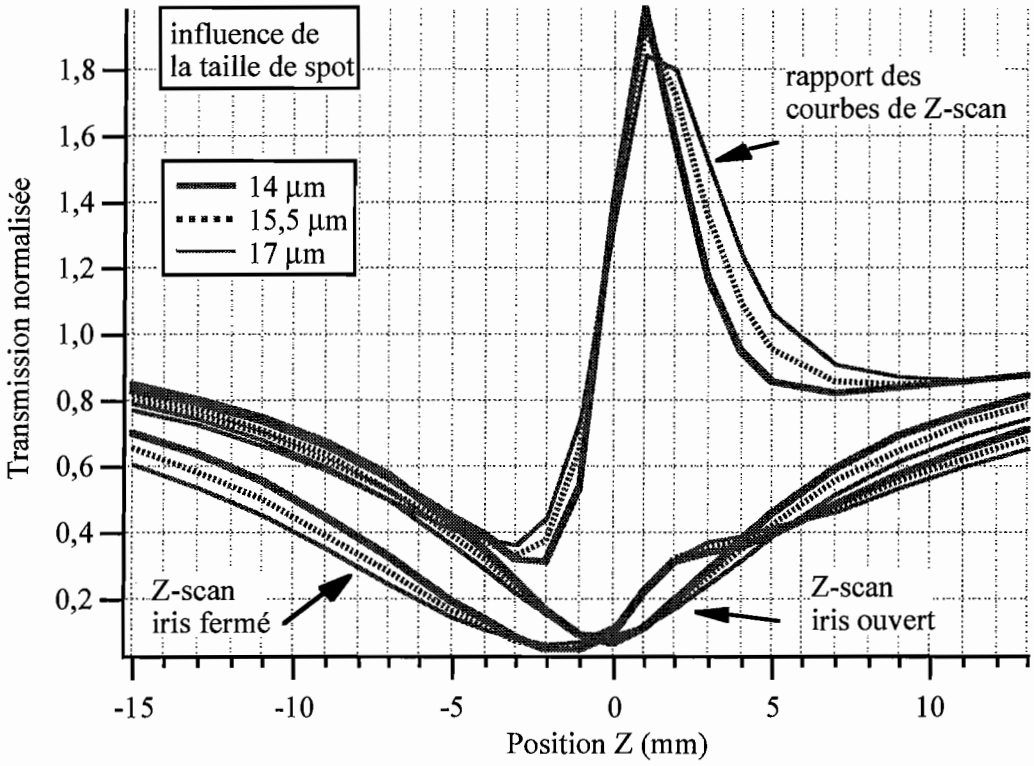


Figure VI.24 : Représentation des courbes de Z-scan (pleine ouverture, iris fermé et rapport des courbes de Z-scan) obtenues pour différentes valeurs de spot de focalisation. Pour un même échantillon avec une même énergie incidente, plus le spot est grand, moins la dynamique est importante.

VI.5.E.3. Influence de l'énergie incidente sur les courbes de Z-scan.

Nous simulons à présent pour deux énergies incidentes les courbes de Z-scan obtenues avec un échantillon ASI d'épaisseur 500 µm et dont la valeur de σ_n est égale à $2{,}5.10^{-22}$ cm^2. Les énergies incidentes sont 3 µJ et 12 µJ. La figure VI.25 représente les courbes de Z-scan pleine ouverture, les courbes de Z-scan iris fermé et le rapport des courbes de Z-scan. Le creux de la courbe de Z-scan pleine ouverture diminue lorsque l'énergie augmente : la densité optique induite est plus forte. Le creux de la courbe de Z-scan iris fermé se décale vers les Z négatifs en diminuant lorsque l'énergie augmente. La variation de transmission pic-creux ΔT_{pc} du rapport de la courbe de Z-scan augmente également quand l'énergie augmente.

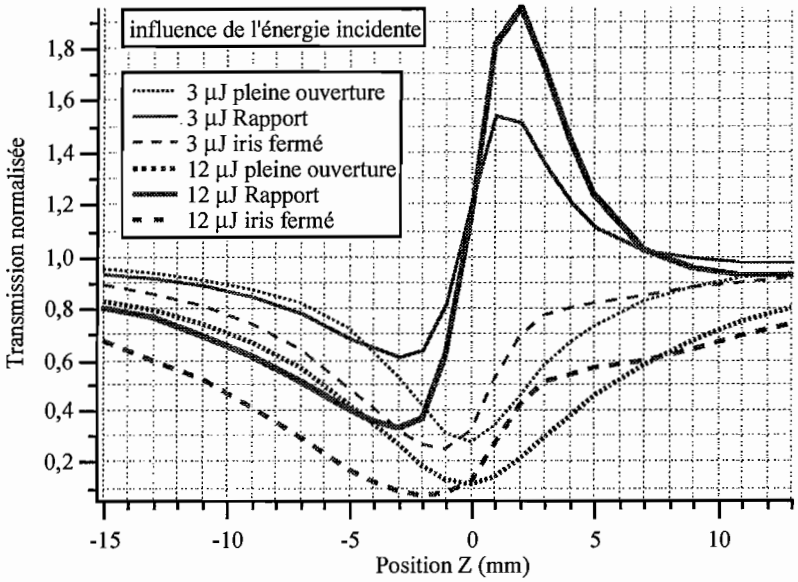


Figure VI.25 : Courbes de Z-scan (pleine ouverture, iris fermé et rapport des courbes de Z-scan) obtenues avec deux énergies incidentes : 3 µJ et 12 µJ.

VI.5.E.4. Influence du diamètre de l'iris sur les courbes de Z-scan.

Toujours avec le même échantillon, nous simulons les courbes de Z-scan avec deux ouvertures d'iris différentes : 1 mm et 2 mm. Ces résultats (Z-scan pleine ouverture, Z-scan iris fermé et le rapport des courbes Z-scan) sont reportés sur la figure VI.26. Les courbes en trait plein simulent les résultats avec l'iris de 1 mm. Il y a peu de différences entre ces résultats. Les courbes de Z-scan sont ici peu sensibles aux variations d'ouverture de la pupille.

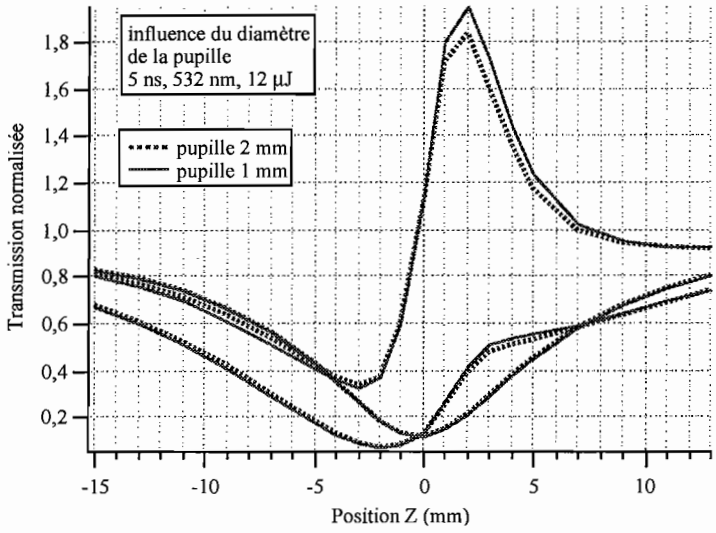


Figure VI.26 : Courbes de Z-scan (pleine ouverture, iris fermé et rapport des courbes de Z-scan) obtenues avec deux diamètres d'iris différents.

Après avoir étudié l'influence de quelques paramètres essentiels intervenant dans nos simulations, nous appliquons maintenant les courbes théoriques aux courbes expérimentales.

VI.6. Étude du mécanisme ASI. Application aux courbes de limitation avec un xérogel dopé avec une phtalocyanine d'étain (SnPc).

Nous avons étudié dans le chapitre III le comportement de limitation optique de plusieurs molécules ASI. Nous choisissons ici de simuler les expériences obtenues avec la molécule SnPc. D'une part parce que cette molécule a été testée dans deux bancs expérimentaux (systèmes ouvert à F/5 et F/34) et pour deux durées d'impulsion (5 ns et 30 ps). D'autre part, nous connaissons quelques données spectroscopiques approximatives sur cette molécule, ce qui nous permet d'utiliser des coefficients approchés. Effectivement, une molécule du même type a été étudiée par Perry [Perry 1997]. Il rapporte un temps de vie de l'état singulet τ_{S1} de 2 ns et un temps de passage inter-système τ_{ST} de 1,2 ns.

Nous avons essayé de mesurer le temps de fluorescence τ_{S1} de cette molécule encagée dans un xérogel en excitant l'échantillon avec une impulsion de durée 30 picosecondes. Il semble que la résolution temporelle de notre système de détection (quelques nanosecondes) soit insuffisante pour mesurer ce temps de fluorescence. Par défaut, nous choisissons la valeur mesurée par Perry.

La détermination exacte de la concentration de l'échantillon reste un problème. En supposant que la concentration finale du xérogel soit dix fois supérieure à celle de la solution de départ, nous devrions obtenir une concentration en molécules dopantes égale à $7{,}82.10^{18}$ cm^{-3}. Or, en mesurant la transmission linéaire, nous déduisons une section efficace σ_{01} de $0{,}76.10^{-18}\,cm^2$. Cette valeur est à comparer avec celle déterminée par Perry : $\sigma_{01} = 2{,}05.10^{-18}\,cm^2$. Par ailleurs un polymère dopé avec la molécule de SnPc a également été testé. La concentration est par contre mieux connue (pas de problème de rétreint) et est égale à $2{,}03.10^{18}$ cm^{-3}. La section efficace σ_{01} vaut alors $1{,}46.10^{-18}\,cm^2$.

Obtenir une valeur de σ_{01} égale à $2{,}05.10^{-18}\,cm^2$ dans le xérogel imposerait une concentration de $2{,}9.10^{-18}$ cm^{-3}. La concentration finale du xérogel serait alors 3,7 fois celle de la solution de départ, ce qui est tout à fait possible.

En raison des incertitudes liées à la concentration dans les xérogels, nous ne chercherons qu'à approcher les courbes expérimentales avec les courbes théoriques. Nous avons vu sur la figure VI.20 que, pour des valeurs de concentration N et de section efficace σ_{01} différentes, il était possible d'obtenir la même courbe théorique avec des sections efficaces des états excités identiques. C'est pourquoi, nous avons choisi de représenter les courbes théoriques de limitation avec des valeurs de paramètres N et σ_{01} égales respectivement à $2{,}9.10^{18}$ cm^{-3} et $2{,}05.10^{-18}$ cm^2. Il se peut que, suivant la courbe expérimentale à ajuster, les paramètres soient légèrement différents. Pourtant un jeu de paramètres doit suffire à interpréter le comportement de l'échantillon dans les deux systèmes (F/5 et F/34) quelle que soit la durée d'impulsion. Dans tous les cas, nous rappelons les valeurs des paramètres utilisés.

VI.6.A. Courbes de limitation dans le système ouvert à F/5

Nous rapportons sur la figure VI.27 les courbes expérimentales de limitation en régime picoseconde et nanoseconde ainsi que les courbes ajustées obtenues avec un xérogel d'épaisseur 500 µm et de transmission linéaire 74 %. Les pointillés représentent la courbe de limitation obtenue en régime picoseconde. Cet ajustement fixe la valeur de σ_{12} : nous trouvons une valeur égale approximativement à 31.10^{-18} cm^2. Le trait plein correspond au régime nanoseconde. Pour les fluences élevées (supérieures à 10 J/cm^2), la courbe théorique s'écarte de la courbe expérimentale. Cet écart reste toutefois assez faible (moins de 3 %). La valeur de σ_{T12} est alors égale à 53.10^{-18} cm^2.

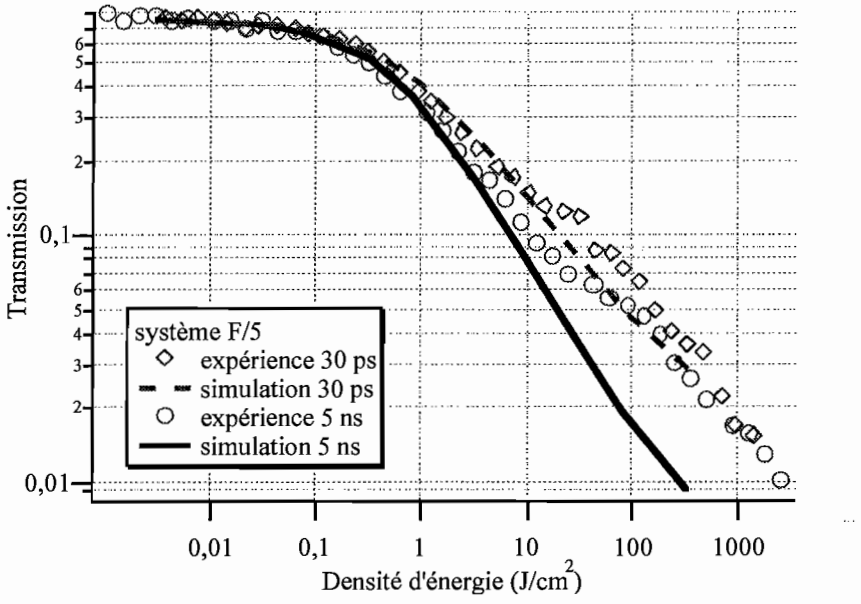


Figure VI.27 : Ajustement des courbes expérimentales avec le jeu de paramètres spectroscopiques suivants : N : $2{,}9.10^{18}$ cm^{-3}, σ_{01} : $2{,}05.10^{-18}$ cm^2, σ_{12} : 31.10^{-18} cm^2, σ_{T12} : 53.10^{-18} cm^2, τ_{S1}: 2 ns et τ_{ST}: 1,2 ns.

Pour des densités d'énergie élevées supérieures à quelques dizaines de J/cm^2, la courbe expérimentale commence à légèrement saturer. La courbe simulée s'écarte progressivement et légèrement de la courbe expérimentale (moins de 3 %). Précisons ici que la représentation choisie est en échelle log-log. Ce désaccord peut provenir du modèle à cinq niveaux qui ne suffit plus à expliquer tous les effets présents dans le milieu.

Nous présentons maintenant les résultats de limitation obtenus lorsque l'échantillon est disposé dans le système ouvert à F/34.

VI.6.B. Courbes de limitation dans le système ouvert à F/34

Nous avons gardé la même valeur de N, σ_{01} et σ_{12} que dans l'exemple précédent. Les résultats sont regroupés sur la figure VI.28. La courbe ajustée en régime picoseconde n'est pas vraiment en accord. Pour le régime nanoseconde, le paramètre σ_{T12} est ajusté à la valeur de 78.10^{-18} cm^2.

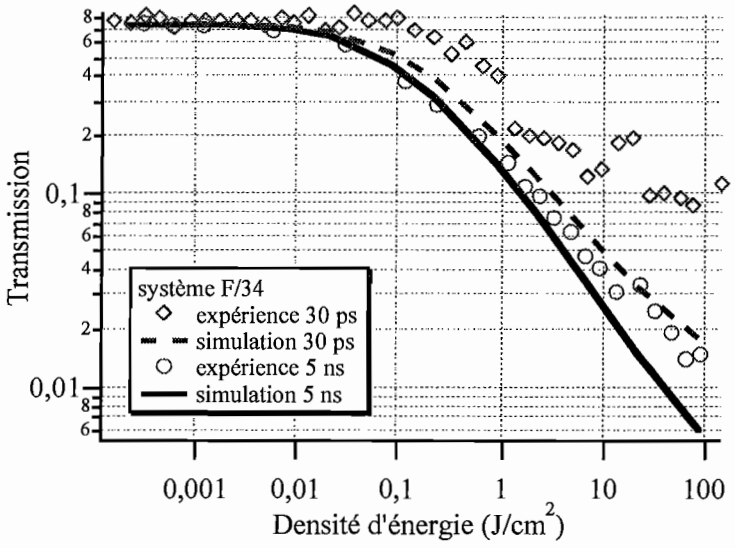


Figure VI.28 : Ajustement des courbes expérimentales avec le jeu de paramètres spectroscopiques suivants : N : 2,9.10^{18} cm^{-3}, σ_{01} : 2,05.10^{-18} cm^2, σ_{12} : 31.10^{-18} cm^2, σ_{T12} : 78.10^{-18} cm^2, τ_{S1}: 2 ns et τ_{ST}: 1,2 ns.

En régime nanoseconde, nous trouvons une valeur de σ_{T12} qui est différente pour ajuster les courbes expérimentales dans les deux systèmes.

Les résultats expérimentaux obtenus dans les systèmes optiques F/5 et F/34 sont différents. En utilisant la simulation, nous voulons montrer pourquoi il existe une telle différence de performances entre les deux systèmes. Pour cela, nous traçons sur la figure VI.29 l'évolution de

la densité d'énergie à **l'intérieur de l'échantillon** pour chacun des deux systèmes. De plus, nous avons calculé ces courbes dans les cas où l'indice de réfraction n_0 est égal à 1 et 1,47.

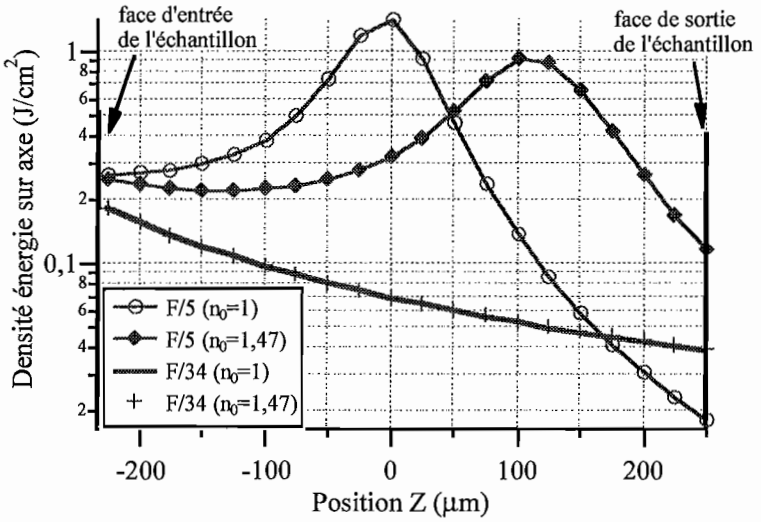


Figure VI.29 : Évolution de la densité d'énergie dans le matériau non linéaire disposé dans le système ouvert à F/5 et F/34 pour une énergie incidente de 1 µJ. Nous avons étudié le cas où le milieu possède un indice de réfraction n_0 égal à 1 et 1,47.Dans le système ouvert à F/5, si l'indice de l'échantillon n_0 est égal à 1,47, le faisceau se focalise plus loin dans le matériau. Les paramètres spectroscopiques suivants sont utilisés : N : 2,9.10^{18} cm^{-3}, σ_{01} : 2,05.10^{-18} cm^2, σ_{12} : 31.10^{-18} cm^2, σ_{T12} : 78.10^{-18} cm^2, τ_{S1}: 2 ns et τ_{ST}: 1,2 ns.

L'échantillon possède une épaisseur de 500 µm, et son milieu est positionné en Z= 0. Par conséquent, nous visualisons l'évolution de la densité d'énergie pour des valeurs de Z comprises entre - 250 µm et 250 µm.

L'énergie incidente est égale à 1 µJ, et la densité d'énergie théorique maximale devrait être 8 J/cm^2 dans le système ouvert à F/5 et 0,2 J/cm^2 dans le système ouvert à F/34. Ces courbes montrent bien que pour une énergie incidente donnée, les densités d'énergie sont toujours plus élevées dans le système ouvert à F/5 que dans le système ouvert à F/34. C'est pourquoi le comportement de limitation est bien meilleur dans le premier système.

Étudions à présent l'influence de l'indice de réfraction n_0. Nous voyons qu'il ne modifie pas l'évolution de la densité d'énergie dans le matériau lorsque celui-ci se trouve dans le système ouvert à F/34. Dans le cas du système ouvert à F/5, nous remarquons que la propagation du faisceau dans le matériau est sensible à l'indice de réfraction du milieu. Ceci est compréhensible puisqu'il existe une forte divergence. Dans le cas du système ouvert à F/5, nous voyons que la densité d'énergie maximale théorique n'est jamais atteinte, puisqu'au cours de sa propagation dans le milieu non linéaire, le faisceau laser est absorbé et atténué. Concernant le système ouvert à F/34, la densité d'énergie ne cesse de diminuer et reste toujours inférieure à 0,2 J/cm^2.

Il est également intéressant de visualiser l'évolution de l'énergie dans le matériau. Nous traçons donc sur la figure VI.30 l'évolution de l'énergie transmise à l'intérieur de l'échantillon pour les deux systèmes F/5 et F/34 en prenant pour chacun des systèmes des indices de réfraction égaux à n= 1 et n= 1,47. Avec le système ouvert à F/34, quelle que soit la valeur de l'indice de réfraction (1 ou 1,47), l'énergie décroît de la même manière. Dans ce cas, la transmission totale de l'échantillon (correspondant au rapport de l'énergie en sortie d'échantillon et de l'énergie incidente) est égale à 31,6 %. Dans le système ouvert à F/5, l'indice de réfraction semble influencer l'évolution de l'énergie à l'intérieur du matériau. Il apparaît donc des différences de comportement comme nous l'avions observé sur la figure VI.29. Bien que l'évolution de l'énergie soit différente, nous trouvons que l'énergie transmise est légèrement plus faible lorsque l'indice de réfraction est égal à 1,47 plutôt qu'avec l'indice égal à 1. La transmission calculée vaut alors respectivement 4,7 % et 5,9 %.

Nous n'avons pas étudié le cas précis où nous changerions la position de l'échantillon autour du plan focal. Cependant, des simulations de courbes de Z-scan présentées dans la partie suivante nous indiquent que ces variations seraient également de l'ordre du pour cent.

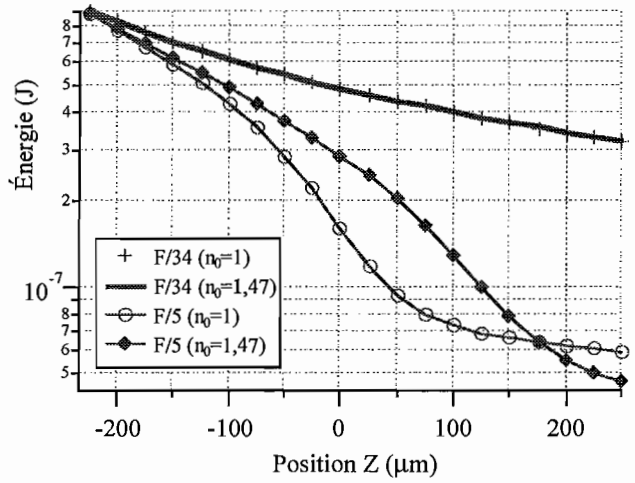


Figure VI.30 : Évolution de l'énergie transmise dans l'épaisseur du matériau non linéaire. Étude du cas où l'échantillon d'épaisseur 500 µm est disposé dans le système ouvert à F/5 et F/34. Pour chacun des systèmes nous visualisons l'influence de l'indice de réfraction (n_0= 1 ou 1,47).

Les paramètres d'ajustement décrivent entièrement la molécule et sont indépendants du système optique dans lequel les expériences de limitation ont été effectuées. Cependant, dans le système ouvert à F/5 et F/34, nous avons trouvé que le paramètre d'ajustement (σ_{T12}) de la molécule SnPc était légèrement différent. Il apparaît que plus on augmente le nombre d'expériences, meilleure est la précision des paramètres d'ajustage. Mais en contrepartie, il est plus fastidieux de trouver les bons paramètres qui satisfont tous les cas de figures. Dans la partie

suivante, nous étudions les mécanismes de réfraction non linéaire. Nous étudions, entre autre, des courbes de Z-scan expérimentales obtenues avec le xérogel dopé avec la SnPc. Ces expériences permettent également d'ajuster les paramètres d'absorption.

VI.7. Étude des mécanismes de réfraction non linéaire. Application aux courbes de Z-scan.

Nous présentons dans cette partie quelques résultats expérimentaux de Z-scan accompagnés des courbes théoriques ajustées. Nous commençons par voir brièvement le cas des effets thermiques, puis nous nous intéressons à l'étude des effets électroniques rapides (avec le disulfure de carbone). Nous terminons par les effets moléculaires avec le cas d'un xérogel dopé avec une phtalocyanine d'étain.

VI.7.A. Étude des effets de réfraction non linéaires d'origine thermique

Nous n'avons pas utilisé le modèle présenté dans la partie IV.2.B.1 du chapitre IV. Nous avons utilisé le programme de la BPM pour simuler la variation d'indice d'origine thermique. Nous avons de plus complètement négligé la contribution d'origine acoustique. L'expression de la variation d'indice d'origine thermique Δn_{th} est alors décrite dans l'expression (VI.32) :

$$\Delta n_{th} = (x,y,z,t) = \sigma_{th}.\alpha_{total}(x,y,z,t).F(x,y,z,t)\,. \qquad \text{(VI.32)}$$

Le coefficient de réfraction non linéaire d'origine thermique σ_{th} est proportionnel aux paramètres physiques de la matrice hôte (expression (VI.33)). C'est-à-dire à la variation d'indice de réfraction en fonction de la température *dn/dT*, la densité du milieu ρ et la capacité thermique massique c_p :

$$\sigma_{th} = \frac{dn}{dT}.\frac{1}{\rho\ c_p} \qquad . \qquad \text{(VI.33)}$$

Le coefficient d'absorption $\alpha_{total}(x,y,z,t)$ est décrit par l'expression (VI.29).
La densité d'énergie $F(x,y,z,t)$ est décrite dans l'expression (VI.34) :

$$F(x,y,z,t) = \int_{-\infty}^{t} I(x,y,z,t')dt', \qquad \text{(VI.34)}$$

avec $I(x,y,z,t)$ l'éclairement du faisceau.

La valeur du coefficient σ_{th} est égale à 21.10^{-11} m^3J^{-1} ou $1,1.10^{-11}$ m^3J^{-1}, (voir le tableau IV.3 du chapitre IV) suivant que la matrice hôte est le méthanol ou la matrice xérogel. Nous traçons sur la figure VI.31 des courbes préliminaires de Z-scan iris fermé obtenues avec plusieurs valeurs de σ_{th} : 0,8 ; 1,1 ; 1,4 et 21.10^{-11} m^3J^{-1}. Nous ne représentons pas les courbes de Z-scan pleine ouverture car elles ne présentent pas de variation de transmission (avec la nigrosine, il n'y a pas d'absorption non linéaire).

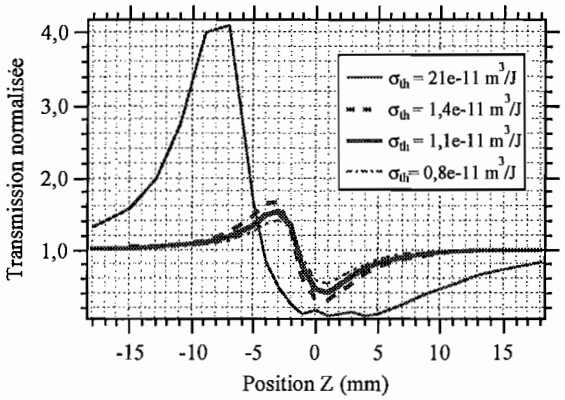


Figure VI.31 : Influence du coefficient σ_{th} sur les courbes de Z-scan iris fermé. La valeur 21.10^{-11} m^3J^{-1} (correspondant au cas du méthanol) donne une courbe excessivement dissymétrique jamais observée dans le cadre de nos expériences avec la nigrosine en solution (chapitre IV).

Nous étudions à présent le cas d'une matrice xérogel d'épaisseur 2 mm dopée avec de la nigrosine. La transmission linéaire est égale à 20 %. Nous montrons sur la figure VI.32 les courbes expérimentales de Z-scan obtenues pour deux énergies incidentes (12 µJ et 31 µJ). Nous présentons également les courbes simulées. Les paramètres spectroscopiques utilisés sont: N : $17,8.10^{18}$ cm^{-3}, σ_{01} : $4,5.10^{-19}$ cm^2, σ_{th} : $1,1.10^{-11}m^3J^{-1}$.

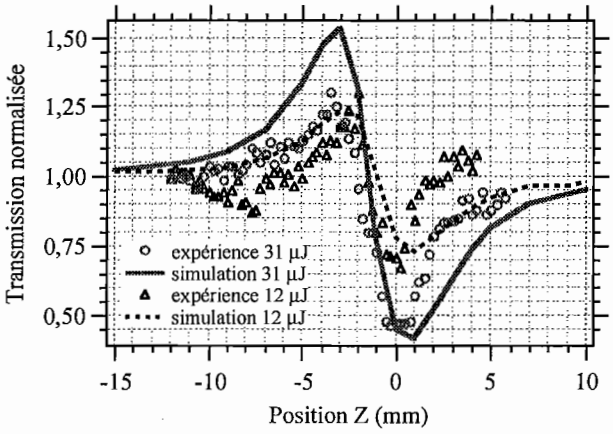


Figure VI.32 : Représentation des courbes de Z-scan iris fermé expérimentales (ronds et triangles) dans le système ouvert à F/34 obtenues avec un xérogel d'épaisseur 2 mm dopé avec de la nigrosine. Les énergies sont 12 µJ et 31 µJ. Les courbes simulées (traits et pointillés) sont obtenues en prenant comme valeur de coefficient σ_{th} la valeur de matrice xérogel: $1,1.10^{-11}$ m^3J^{-1}.

L'utilisation de ce modèle donne des résultats assez éloignés de la réalité. Nous n'avons toutefois pas cherché à l'améliorer, car vis à vis d'autres mécanismes (tels que la réfraction non linéaire d'origine moléculaire), il peut être négligé. Nous abordons dans la partie suivante la réfraction non linéaire d'origine électronique.

VI.7.B. Étude des effets de réfraction non linéaire d'origine électronique. Application au cas du disulfure de carbone.

Dans le chapitre IV, nous avons présenté une courbe de Z-scan obtenue avec une cuve de disulfure de carbone d'épaisseur 2 mm. L'expérience a été faite en régime picoseconde dans le système ouvert à F/34. Nous présentons ici deux courbes expérimentales obtenues avec des énergies de 0,75 µJ et 1,5 µJ. Nous savons que la variation de l'indice de réfraction non linéaire Δn est directement proportionnelle à l'éclairement I par l'intermédiaire du coefficient d'indice non linéaire Kerr n_2 ($\Delta n = n_2.I$). Nous cherchons donc à ajuster ces courbes expérimentales avec la même valeur de n_2. Nous représentons sur la figure VI.33 les courbes expérimentales ainsi que les courbes théoriques obtenues avec une valeur de **n_2 égale à 1.10^{-14} cm^2 W^{-1}**. Cette valeur est en assez bon accord avec des valeurs déjà mesurées par ailleurs (4.10^{-14} cm^2 W^{-1} : voir le tableau IV.1 dans le chapitre IV).

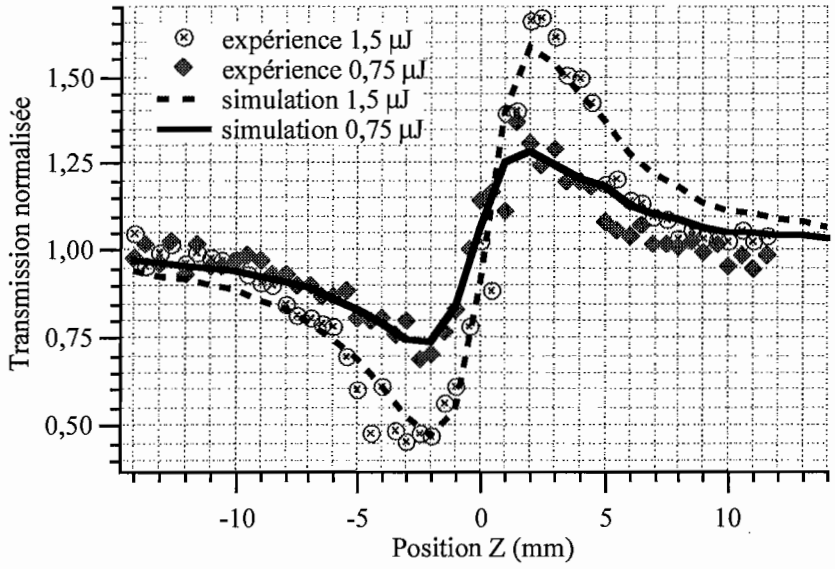


Figure VI.33 : Comparaison des courbes de Z-scan expérimentales et théoriques du disulfure de carbone. Pour les deux énergies incidentes, l'ajustage des courbes simulées est obtenu avec une valeur d'indice n_2 égale à 1.10^{-14} cm^2 W^{-1}.

VI.7.C. Étude des effets de réfraction non linéaire d'origine moléculaire. Application au cas d'un xérogel dopé avec une phtalocyanine d'étain (ASI).

La variation d'indice Δn est ici proportionnelle à la population des états excités par l'intermédiaire d'un coefficient σ_n. Nous négligeons les effets de réfraction d'origine électronique (n_2 Kerr) et dans un premier temps les effets de réfraction d'origine thermique (σ_{th}). Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus en régime picoseconde. Puis nous étudions ceux obtenus en régime nanoseconde. Dans ce dernier cas de figure, nous étudions l'influence de l'énergie incidente et l'influence des effets thermiques.

La figure VI.34 rassemble les courbes de Z-scan expérimentales et simulées (pleine ouverture, iris fermé et rapport des courbes) en régime picoseconde pour une énergie incidente de 3 µJ. Le xérogel dopé d'épaisseur 500 µm est disposé dans le système ouvert à F/34. La valeur du coefficient σ_n est ici égale à $2{,}5.10^{-22}$ cm^3. Les paramètres spectroscopiques de la molécule sont identiques à ceux utilisés dans les simulations des courbes de limitation : N : $2{,}9.10^{18}$ cm^{-3}, σ_{01} : $2{,}05.10^{-18}$cm^2, σ_{I2} : 31.10^{-18}cm^2, σ_{T12} : 78.10^{-18}cm^2, τ_{S1} : 2 ns et τ_{ST} : 1,2 ns.

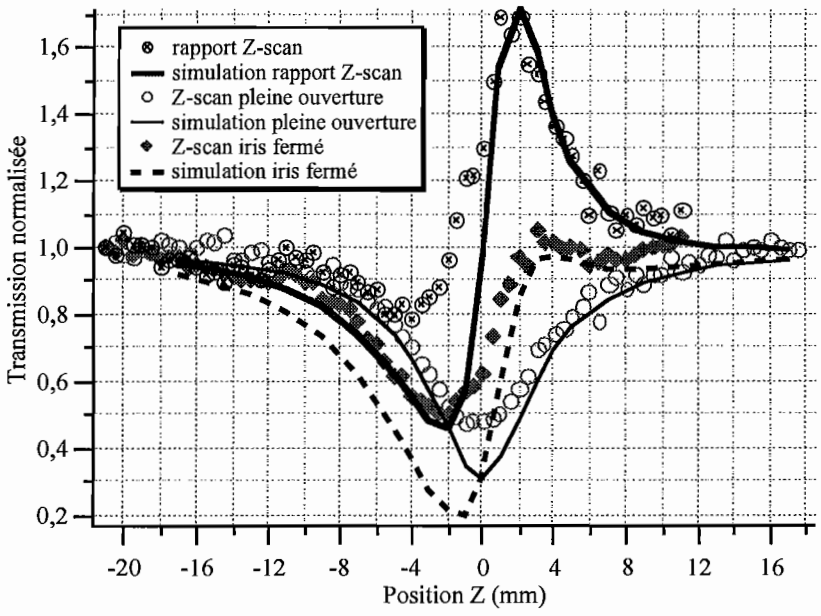


Figure VI.34 : Courbes de Z-scan expérimentales et théoriques (pleine ouverture, iris fermé et rapport des courbes) obtenues avec un xérogel dopé SnPc en régime picoseconde pour une énergie incidente de 3 µJ. La courbe simulée est obtenue avec une valeur de σ_n égale à $2{,}5.10^{-22}$ cm^3.

Les courbes d'ajustement sont approchées au mieux en modifiant le paramètre σ_n. La valeur de σ_n est comparable avec des valeurs trouvées dans la littérature [Van Stryland 1993, Hughes 1995] avec des molécules de chloro-alumino-phtalocyanines en solution. Il semble difficile d'ajuster parfaitement les courbes simulées aux courbes expérimentales.

Nous nous intéressons maintenant aux courbes de Z-scan mesurées en régime nanoseconde. Ce régime temporel fait intervenir les états triplets. Bien que nous ayons dit que les effets de réfraction d'origine thermique sont négligeables dans le chapitre IV, ils peuvent également intervenir dans ce régime temporel.

La figure VI.35 présente les courbes de Z-scan pour une énergie incidente de 3 µJ. Nous ajustons au mieux les courbes expérimentales en prenant une valeur de σ_n égale à $2{,}5.10^{-22}\,cm^3$.

Nous retrouvons bien qualitativement le même comportement. Ici aussi il semble difficile d'ajuster parfaitement la courbe de Z-scan iris fermé.

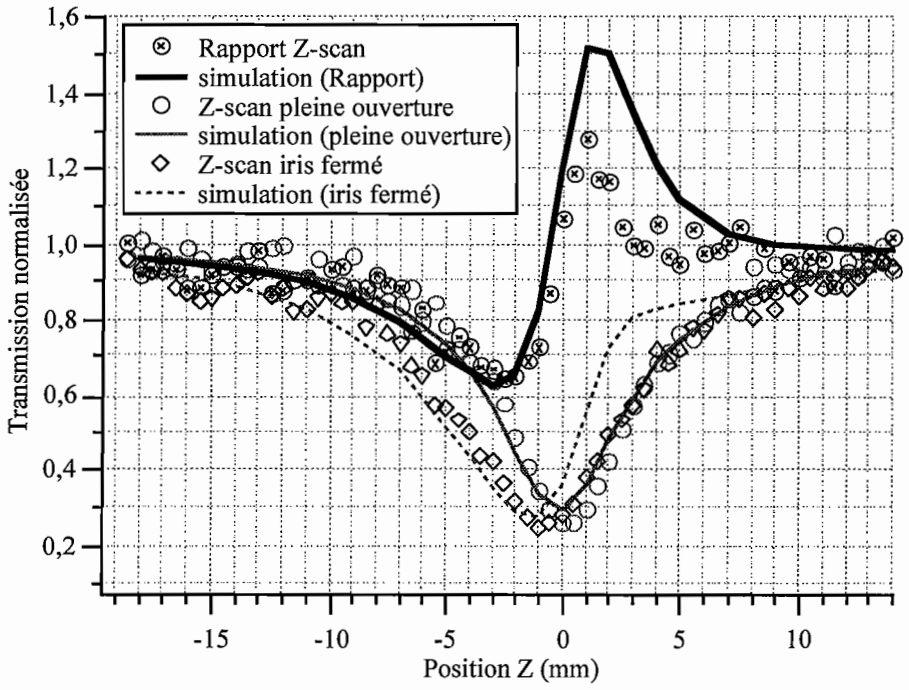


Figure VI.35 : Courbes de Z-scan expérimentales et théoriques (pleine ouverture, iris fermé et rapport des courbes) obtenues avec un xérogel dopé SnPc en régime nanoseconde pour une énergie incidente de 3 µJ. L'ajustement est « optimisé » avec une valeur de σ_n égale à $2{,}5.10^{-22}\,cm^3$.

Dans le cas des expériences de Z-scan avec une énergie incidente de 12 µJ, nous utilisons la même valeur de σ_n pour ajuster les courbes simulées aux courbes expérimentales. La courbe en trait plein gras avec des ronds sur la figure VI.36 est le résultat du rapport des courbes de Z-scan. Nous savons que les lentilles thermiques provoquent un Δn négatif de signe opposé au

Δn induit par absorption dans l'état excité dans ces molécules (à la longueur d'onde de 532 nm). Nous avons donc pris en compte les effets thermiques en posant σ_{th}= 1,1.10^{-11} $m^3 J^{-1}$. La courbe de Z-scan en trait plein possède une dynamique ΔT_{pc} plus faible et s'approche un peu mieux de la courbe expérimentale.

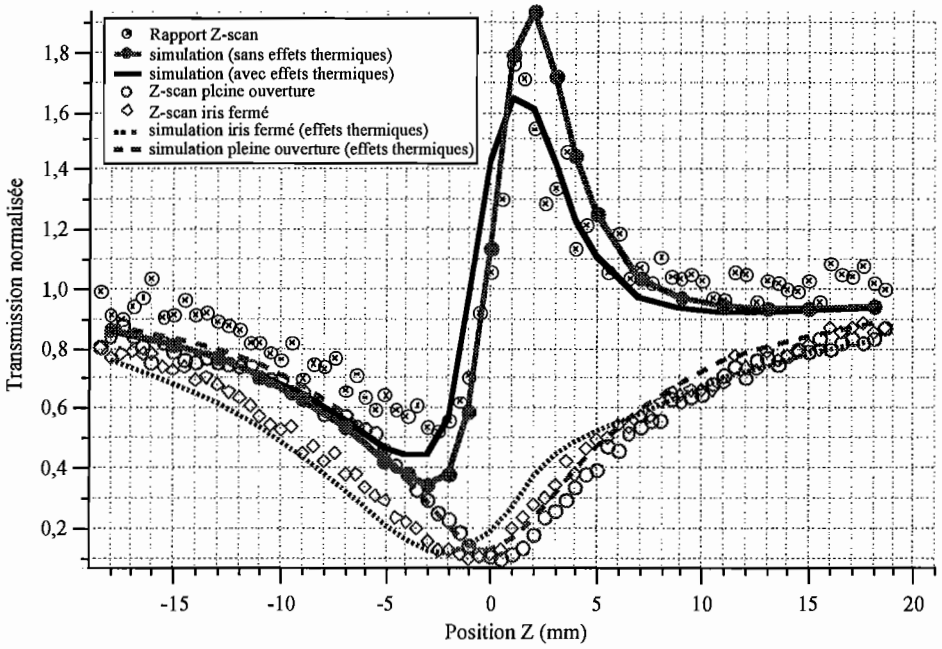


Figure VI.36 : Courbes de Z-scan expérimentales et théoriques obtenues avec un xérogel dopé SnPc en régime nanoseconde pour une énergie incidente de 12 µJ. L'ajustement est « optimisé » avec une valeur de σ_n égale à 2,5.10^{-22} cm^3 et en prenant en compte des effets thermiques (σ_{th}= 1,1.10^{-11} $m^3 J^{-1}$).

En combinant réfraction non linéaire d'origine moléculaire et thermique, il est possible de mieux ajuster les courbes expérimentales.

Les courbes de Z-scan théoriques qualifient assez bien le comportement des courbes de Z-scan expérimentales. Après plusieurs tentatives d'ajustement, il semble difficile de trouver un accord parfait entre les courbes simulées et expérimentales. Et ce, pour plusieurs raisons que nous évoquons ci-dessous.

Les mesures de Z-scan sont très sensibles à la qualité de faisceau (énergie et distribution spatiale d'énergie). Bien que nous ayons pris des précautions pour diminuer le bruit des mesures, de légères variations d'énergie incidente peuvent apparaître.

Nous avons utilisé des valeurs de paramètres d'ajustement identiques à celles déterminées précédemment avec les courbes de limitation. Des valeurs différentes auraient pu nous permettre de mieux ajuster ces courbes de Z-scan.

L'introduction des paramètres σ_n et σ_{th} est peut être insuffisant pour expliquer tous les processus de réfraction non linéaire. Toutefois, la valeur de σ_n est très comparable aux valeurs trouvées dans la littérature.

Nous abandonnons définitivement les expériences de Z-scan pour aborder l'étude du mécanisme de l'absorption à deux photons.

VI.8. Étude du mécanisme de l'absorption à deux photons appliqué à la molécule XXL.

Nous voulons montrer à l'aide de la simulation que le mécanisme de l'absorption à deux photons (ADP) est insuffisant pour interpréter les courbes expérimentales présentées dans le chapitre V. Le mécanisme de l'absorption saturable inverse vient en complément de l'ADP. L'absorption des états excités est en fait fondamental pour réussir à ajuster les courbes expérimentales. L'absorption totale de la molécule est alors décrite par l'expression (VI.29).

La molécule XXL a été étudiée en régimes picoseconde et nanoseconde à 532 nm dans le système ouvert à F/5. L'épaisseur de la cuve étant de 10 mm, nous avons uniquement pris en compte l'absorption non linéaire sur une distance d'interaction non linéaire de 2 mm (voir partie VI.5 du présent chapitre). De plus nous avons fait une approximation en prenant un indice de réfraction égal à 1. Or nous avons vu que dans le système ouvert à F/5 qu'un écart de moins de 2 % sur les courbes de limitation pouvait apparaître si l'on change l'indice de réfraction de 1 à 1,47. De plus, pour les deux régimes temporels (nanoseconde et picoseconde), nous utilisons le modèle simplifié à trois niveaux (décrit dans la partie III.2.B.2. du chapitre III), car nous n'avons aucune information sur le temps de passage τ_{ST}. Aussi, avons nous essayé de mesurer le temps de fluorescence pour déterminer la durée de vie du niveau S_1. Nous n'y sommes pas parvenu en raison du bruit de mesure trop élevé. À défaut, nous avons pris une valeur égale à 2 ns.

Nous représentons sur la figure VI.37 les points expérimentaux mesurés en régime impulsionnel picoseconde. Nous essayons d'ajuster cette courbe en utilisant plusieurs valeurs de β (0,1, 1, 10, 100 cm/GW). Nous sentons bien qu'avec ce mécanisme utilisé **seul**, nous ne parviendrons pas à ajuster cette courbe expérimentale. Remarquons également qu'il existe deux processus pour peupler l'état excité : par l'intermédiaire de la section efficace σ_{01} et par l'intermédiaire du coefficient d'absorption à deux photons β.

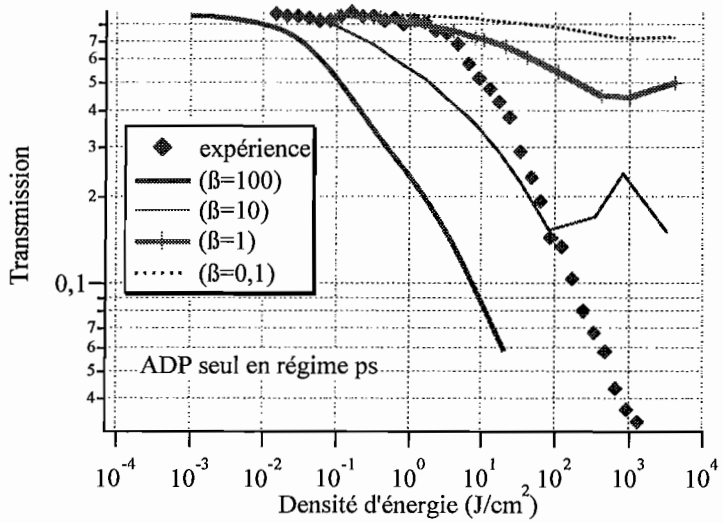


Figure VI.37 : Points expérimentaux mesurés en régime picoseconde, et recherche du coefficient d'absorption à deux photons ß permettant d'ajuster les points expérimentaux. Les paramètres de la molécule XXL sont : $N : 3.10^{19}$ cm^{-3}, $\sigma_{01} : 5.10^{-21}$ cm^2, β : 0,1, 1, 10, 100 cm/GW, τ_{S1}: 2 ns.

Une fois que l'état excité de la molécule est peuplé, il est probable que cet état participe à l'absorption. Nous associons donc au niveau excité une section efficace d'absorption σ_{12} qui se comporte comme un absorbant saturable inverse ($\sigma_{12} > \sigma_{01}$).

Nous traçons sur la figure VI.38 les points expérimentaux mesurés en régime picoseconde ainsi que deux courbes simulées à peu près ajustées. Pour chacune des courbes, les paramètres spectroscopiques β et σ_{12} sont d'une part (0,0025 cm/GW et $7{,}5.10^{-18}$ cm^2) et d'autre part (0,1 cm/GW et 4.10^{-18} cm^2).

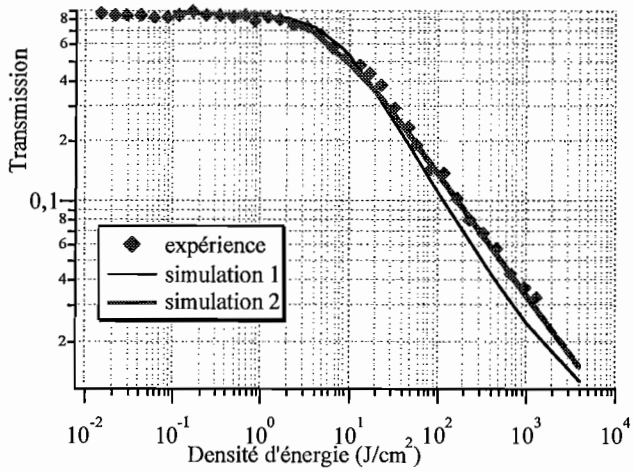


Figure VI.38 : Points expérimentaux mesurés en régime picoseconde. Les paramètres de la molécule XXL sont : $N : 3.10^{19}$ cm^{-3}, $\sigma_{01} : 5.10^{-21}$ cm^2, τ_{S1}: 2 ns. La courbe simulation 1 utilise le couple de paramètre (β = 0,0025 cm/GW, $\sigma_{12} = 7{,}5.10^{-18}$ cm^2) et la courbe simulation 2 utilise le couple (β = 0,1 cm/GW, $\sigma_{12} = 4.10^{-18}$ cm^2).

Pour ajuster la courbe de limitation mesurée en régime nanoseconde, nous devons obligatoirement conserver la même valeur de β (ce coefficient est indépendant de la durée d'impulsion). La valeur de β que nous avons retenue est 0,1 cm/GW. Le paramètre d'ajustement est alors la section efficace d'absorption du niveau excité σ_{12}. Nous rapportons sur la figure VI.39 les courbes expérimentales obtenues dans les deux régimes impulsionnels ainsi que les courbes ajustées. Pour le régime nanoseconde, la valeur de σ_{12} est égale à $2{,}8.10^{-18}\,cm^2$. Cette valeur, plus élevée que celle obtenue en régime picoseconde, suppose la participation d'un niveau énergétique plus absorbant (il peut s'agir de l'état triplet).

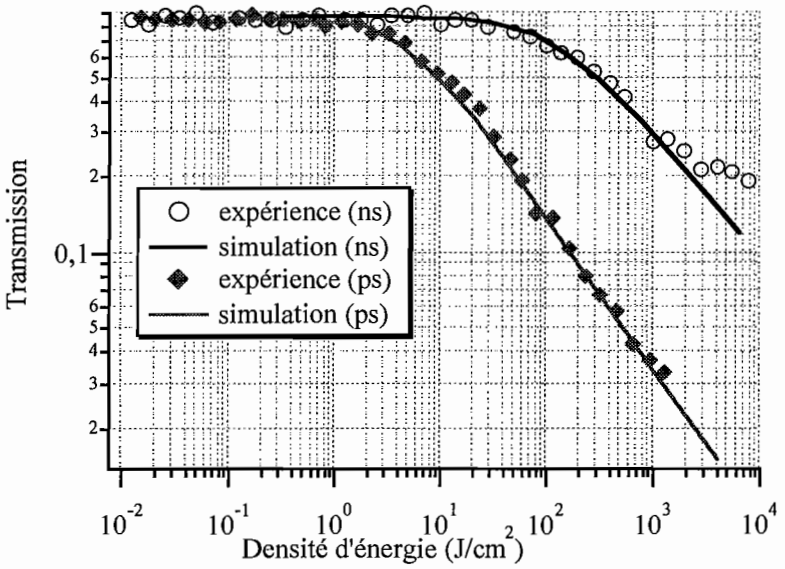


Figure VI.39 : Points expérimentaux mesurés dans les deux régimes impulsionnels. Les paramètres de la molécule XXL sont : N : $3.10^{19}\,cm^{-3}$, σ_{01} : $5.10^{-21}\,cm^2$, τ_{S1}: 2 ns. La courbe théorique picoseconde (trait mince) utilise le couple de paramètre (β = 0,1 cm/GW, $\sigma_{12} = 4.10^{-18}\,cm^2$) et la courbe théorique nanoseconde (trait gras) utilise le couple (β = 0,1 cm/GW, $\sigma_{12} = 2{,}8.10^{-18}\,cm^2$).

Après avoir étudié les courbes de limitation de cette molécule dans les deux régimes impulsionnels, nous voulons à présent étudier l'influence des paramètres β et σ_{12} en visualisant l'évolution de la densité d'énergie à l'intérieur d'une distance d'interaction non linéaire de 2 mm d'épaisseur.

Pour cette étude, nous avons choisi de prendre le couple de paramètres (β = 0,025 cm/GW, $\sigma_{12} = 7{,}5.10^{-18}\,cm^2$). Nous utilisons une impulsion de durée 30 picosecondes. L'énergie incidente est de 80 µJ, ce qui reviendrait à avoir une densité d'énergie maximale dans le plan focal d'environ 800 J/cm². Nous visualisons sur la figure VI.40 plusieurs tracés de l'évolution de la

densité d'énergie. Chaque tracé est associé à un type de mécanisme (ASI, ADP) ou à une combinaison des mécanismes (ASI+ADP).

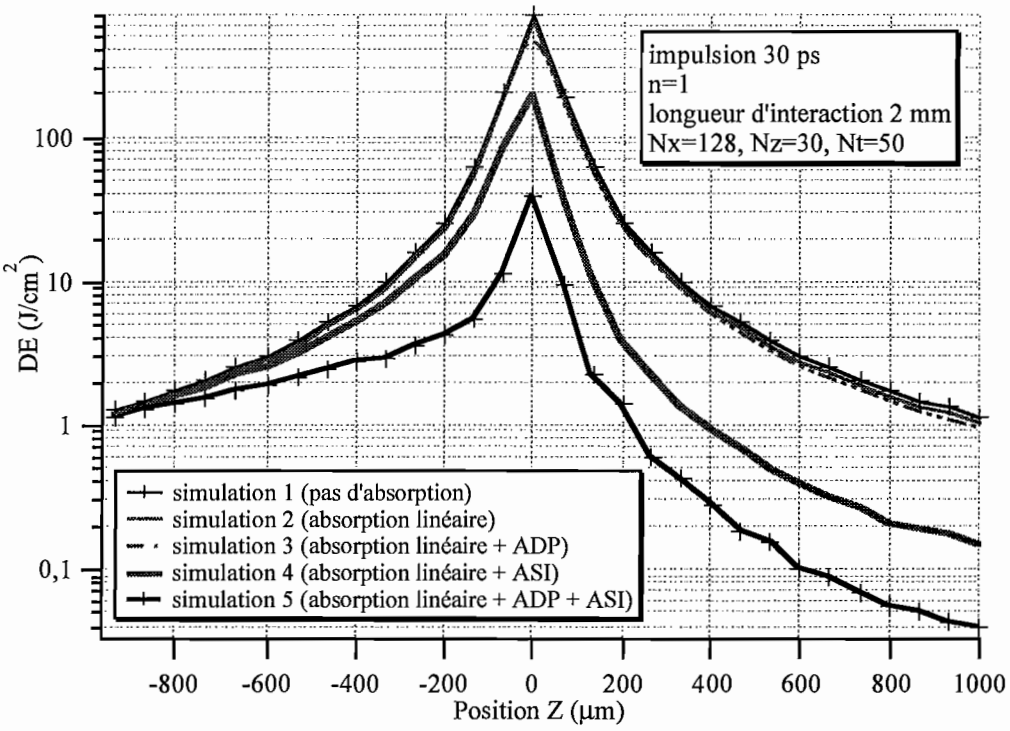


Figure VI.40 : Évolution de la densité d'énergie en fonction de la position Z dans l'échantillon non linéaire (l'indice de réfraction est ici égal à 1). Chaque courbe est associée à un type de mécanisme. Simulation 1 : pas d'absorption ; simulation 2 : absorption linéaire uniquement (86 %) ; simulation 3 : absorption linéaire et ADP (β = 0,025 cm/GW) ; simulation 4 : absorption linéaire et ASI (σ_{12} = 7,5. 10^{-18} cm^2) ; simulation 5 : absorption linéaire + ASI + ADP.

Quand on néglige l'absorption des états excités (ASI), les courbes (simulation 2 et 3) sont très proches de celle calculée en régime linéaire : il n'y a quasiment pas d'effet de limitation, la transmission avoisine la transmission linéaire de 86 %. Ici la valeur de ß est trop faible pour observer le moindre effet (simulation 3). L'absorption des états excités (ASI) modifie profondément l'allure des courbes (simulation 4), la transmission tombe à 12 %. L'ajout du mécanisme ADP combiné au mécanisme ASI (simulation 5) améliore nettement la limitation : la transmission chute à 3 %. La densité d'énergie théorique de 800 J/cm^2 n'est jamais atteinte en raison de l'absorption non linéaire qui commence en amont du plan focal. Il serait d'ailleurs intéressant de savoir à partir de quelles positions longitudinales Z débutent les processus non linéaires et jusqu'où ils agissent.

Afin de savoir sur quelles distances d'interaction se produisent les processus non linéaires, nous divisons les courbes de densités d'énergie précédemment calculées (les courbes simulation 2 à 5) par la courbe de référence (simulation 1). Nous traçons sur la figure VI.41 le rapport de ces courbes. Ce rapport est équivalent à la transmission des densités d'énergie dans le milieu non linéaire. Dans le cas des processus ASI (courbe en pointillés) et ASI+ADP (courbe en trait gras), un régime de saturation est atteint une fois le plan focal dépassé. Ainsi tous ces mécanismes non linéaires agissent en amont du plan focal : pour le cas ASI+ADP la chute de transmission débute en Z = -1 mm et s'accélére à l'approche du plan focal. Ainsi pour une densité d'énergie théorique de 800 J/cm^2, le processus non linéaire débute en Z = -1 mm, et s'arrête après le plan focal. Nos courbes de simulation sont alors valides jusqu'à la densité d'énergie théorique de 800 J/cm^2.

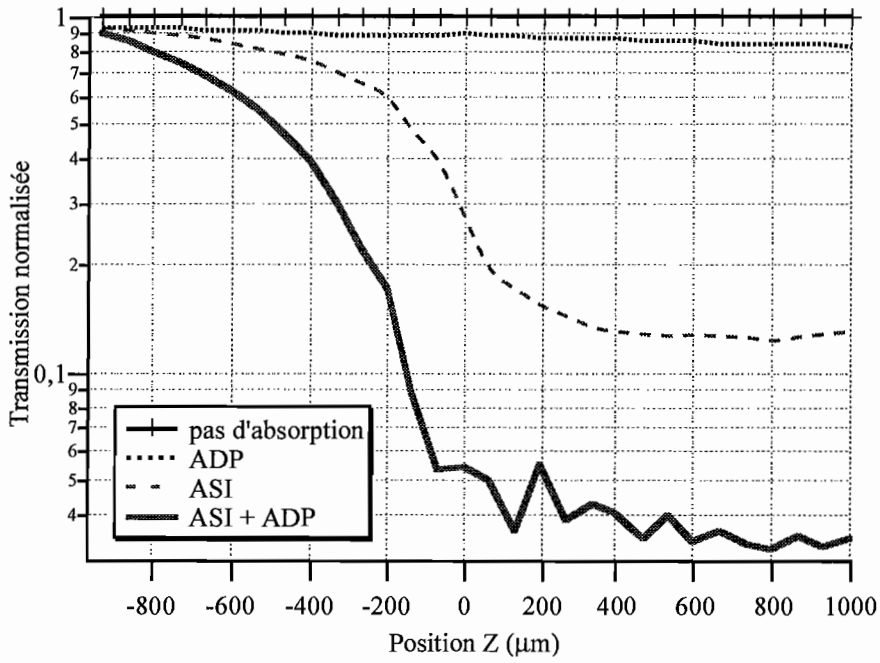


Figure VI.41 : Évolution des transmissions des densités d'énergie pour chacun des mécanismes (ASI), (ADP) et (ASI+ADP). Le processus d'absorption non linéaire commence dès la position Z=-1mm et s'arrête peu après le foyer.

Le mécanisme d'absorption à deux photons est insuffisant pour décrire le comportement de la molécule. D'après notre modèle, le peuplement de l'état excité s'effectue par l'intermédiaire de l'absorption linéaire et de l'absorption à deux photons. La limitation optique est principalement due à l'absorption des états excités. Bien que les courbes ajustées soient en bon accord avec les points expérimentaux, les valeurs des paramètres d'ajustage sont à prendre avec certaines réserves car nous avons fait des approximations sur les valeurs de τ_{S1}.

VI.9. Conclusion

Le programme que nous avons développé, basé sur la technique de la BPM, nous a permis d'interpréter la plupart des processus d'absorption et de réfraction non linéaire, que nous avons mis en évidence dans les solutions et xérogels dopés dans les expériences de limitation et de Z-scan présentées dans les chapitres précédents.

Il n'a pas été toujours possible d'utiliser le même jeu de paramètres ajustables pour décrire le comportement d'un échantillon ASI dans tous les bancs de caractérisation (systèmes ouvert à F/5, F/34, Z-scan). Les valeurs des paramètres ajustables sont approximatives, puisque la plupart des coefficients non ajustables ne sont pas exactement connus.

La réfraction non linéaire d'origine électronique traitée par la BPM nous a permis de retrouver la valeur de l'indice non linéaire n_2 Kerr du disulfure de carbone. Ceci valide à la fois notre banc expérimental et notre méthode de calcul.

L'étude de la réfraction non linéaire d'origine moléculaire nous a donné des valeurs de σ_n très comparables à celles trouvées dans la littérature.

L'étude du mécanisme de l'absorption à deux photons a démontré le rôle fondamental de l'absorption de l'état excité. De plus, les simulations montrent que la contribution de l'ADP favorise l'absorption globale de la molécule sans dégrader la transmission linéaire.

Nous abordons dans le prochain chapitre un mécanisme non linéaire que nous n'avons pas considéré jusqu'à maintenant. Il s'agit de la diffusion induite dans les xérogels.

Chapitre VII

Étude expérimentale de la diffusion induite dans un milieu inhomogène.

VII.1. Introduction

Nous avons négligé jusqu'à présent les effets de diffusion pouvant apparaître dans les xérogels dopés avec des colorants organiques suite à la forte interaction avec l'impulsion laser. En première approximation, les effets de diffusion sont mineurs vis à vis des autres mécanismes étudiés (absorption et réfraction non linéaire).
Nous présentons dans ce chapitre la caractérisation d'un nouveau type de matériau inhomogène composé d'une matrice xérogel très poreuse adaptée en indice dans un mélange de solvants. Des expériences de limitation optique en régimes nanoseconde et picoseconde sont commentées.

Mais avant de présenter la caractérisation optique de ce matériau inhomogène, nous rappelons brièvement et de manière simplifiée les différents types de diffusion induite mis en oeuvre pour l'application à la limitation optique.

On peut distinguer deux processus récurrents récemment étudiés : la diffusion par des particules en suspension dans un solvant et la diffusion par désadaptation d'indice en milieu inhomogène. Dans les deux cas, la diffusion est induite par la forte interaction de l'impulsion laser avec un (ou plusieurs) constituant(s) du milieu. F. Fougeanet [Fougeanet 1998] et O. Durand [Durand 1999] ont récemment étudié de manière approfondie les propriétés optiques des particules de noir de carbone en suspension dans les solvants. V. Joudrier [Joudrier 1998] s'est interessée à la compréhension des mécanismes de désadaptation d'indice dans les milieux inhomogènes.

Ces mécanismes généralement complexes nécessitent des investigations supplémentaires pour une interprétation plus précise.

VII.1.A. Principe de la diffusion par les particules de noir de carbone.

Les particules de noir de carbone (nanoparticules d'encre de Chine) sont faiblement diluées en solution (eau, solvant, avec ajout optionnel d'un surfactant), l'ensemble désigne un composé CBS (signifiant Carbon Black Suspension). De très faibles dimensions (quelques dizaines de nanomètres) par rapport à la longueur d'onde optique d'excitation, ces nanoparticules agissent comme des centres diffusants. En fait, ces particules agissent d'abord comme des centres absorbants. À forte fluence (environ 1 J/cm^2) en régime nanoseconde, l'échauffement du milieu qui découle de cette absorption sublime la nanoparticule et vaporise le solvant (par exemple le

disulfure de carbone). En tant que limiteur optique, le CBS est actif sur une large bande spectrale, et possède une très bonne transmission. En raison du caractère "lent" des effets thermiques induits, la protection est efficace avec des impulsions de durée supérieure à 100 nanosecondes.

VII.1.B. Principe de la diffusion dans les milieux inhomogènes.

Le principe consiste à mélanger des matériaux de nature différente et à accorder l'indice de réfraction de ces corps de sorte qu'en dehors de toute illumination laser menaçante, le milieu inhomogène soit parfaitement transparent. Les milieux sont généralement composés d'un élément solide (billes de silice, matrice xérogel,...) et d'un liquide (constitué d'un mélange de solvants). Le but ultime est de désaccorder l'indice d'un des corps (ou les deux si les effets sont opposés) par l'application d'une impulsion laser. La variation d'indice en fonction de la température dn/dT et l'effet Kerr (n_2) étant généralement plus forts dans les liquides, ce sont essentiellement les propriétés optiques non linéaires du liquide qui sont exploitées.

Les paramètres du solvant telles que la polarité, la viscosité, les non linéarités optiques, sont déterminants pour obtenir une bonne efficacité. Le type de matériau solide (billes de silice ou autre en suspension, matrice poreuse) ainsi que le diamètre des billes, ou des pores de la matrice, la concentration, le taux de remplissage (proportion en volume) sont aussi des paramètres importants.

L'influence de certains paramètres a été étudiée par V. Joudrier [Joudrier 1998].

Nous avons choisi d'étudier ici la diffusion dans les milieux inhomogènes et nous allons présenter quelques résultats de limitation optique en régime nanoseconde et picoseconde obtenus pour une adaptation d'indice à 532 nm.

VII.2. Étude de l'accord d'indice des milieux inhomogènes.

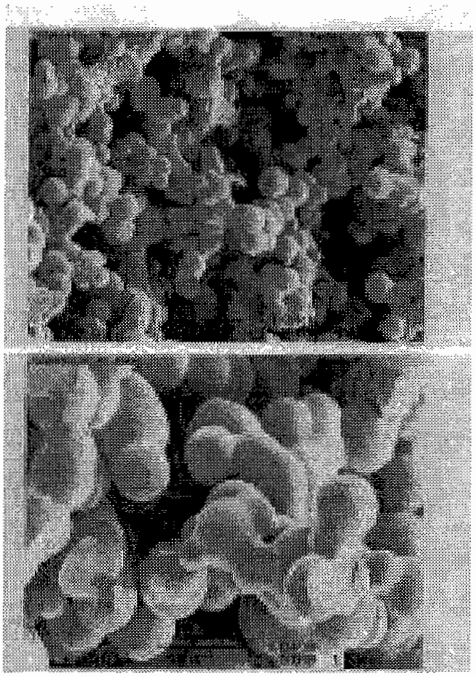
Afin d'étudier le mécanisme de diffusion photo-induite, nous avons développé un nouveau type de xérogel, caractérisé par une **très forte porosité**. Le choix du liquide repose sur la combinaison de plusieurs critères : le liquide doit posséder une forte non linéarité optique, son indice de réfraction doit être identique à celui de la matrice xérogel à température ambiante. Le liquide est composé d'un mélange de solvants miscibles et ces solvants doivent présenter, dans la mesure du possible, une bonne stabilité et une faible toxicité.

Nous cherchons à adapter l'indice de la matrice xérogel avec l'indice du mélange de solvants. Pour cela, nous devons connaître l'indice de la matrice en fonction de la température et de la longueur d'onde, ainsi que les proportions en volume de chaque constituant du mélange pour obtenir un indice aussi proche que possible de la matrice poreuse.

Dans cette partie, nous présentons les milieux inhomogènes que nous avons élaborés pour cette étude. Tout d'abord nous décrivons la nouvelle matrice xérogel. Ensuite nous nous intéressons au couple de solvants "toluène-cyclohexane" en menant une étude rigoureuse de mesure de l'indice de réfraction d'indice par la méthode du goniomètre. Un autre mélange de solvants composé de disulfure de carbone et d'acétone a été élaboré afin d'obtenir un milieu fortement non linéaire. En raison de la forte nocivité du disulfure de carbone, nous n'avons pas caractérisé ce dernier mélange au goniomètre.

VII.2.A. Matrice xérogel poreuse

Une nouvelle matrice est obtenue par une modification de la synthèse sol-gel décrite dans le chapitre I. Cette matrice est caractérisée par une très forte porosité. La taille moyenne des pores correspond à une dizaine de micromètres (photographie VII.1). La matrice est composée de particules denses de silice agrégées aléatoirement. Nous avons évalué la densité apparente de ce nouveau matériau en mesurant le volume V d'un échantillon et sa masse. La densité est estimée à 0,47 g/cm^3. La silice vitreuse amorphe possède une densité de 2,2 g/cm^3. À supposer que les particules agrégées soient de la silice pure, nous pouvons déterminer la proportion de matière occupée réellement dans le matériau. **Ainsi, seulement 21,4 % du volume est occupé par la matière solide**.



Photographie VII.1 : Vue au microscope électronique des agrégats de silice composant la matrice poreuse. Photographie effectuée à l'ETCA. La largeur de la photographie du haut est égale à 120 µm, et celle de la photographie du bas est égale à 47 µm.

La matrice xérogel poreuse obtenue possède de fortes propriétés de diffusion à l'air libre. Le matériau a l'aspect d'un morceau de sucre : composé de grains de silice de taille légèrement supérieure aux longueurs d'onde visibles, ces particules agissent comme des centres diffusants et réfléchissent toutes les longueurs d'onde. C'est la superposition de toutes ces longueurs d'onde qui donne au matériau son aspect blanc. Une mesure d'indice de réfraction directe de la matrice par interférométrie est rendue impossible en raison de la très forte diffusion. Des mesures d'indice de réfraction de xérogels MTEOS, VTEOS (voir partie I.1.A du chapitre I) menées par M. Canva [Canva 1992] ont abouti à des valeurs comprises entre 1,4 et 1,6. Comme notre nouvelle matrice est majoritairement composée de silice pure, il est raisonnable d'approximer la valeur de cet indice par la valeur de la silice, c'est à dire 1,4607 à 532 nm et à 20°C.

VII.2.B. Étude des milieux inhomogènes

Il est impératif d'utiliser deux solvants dont les indices de réfraction encadrent celle de la silice pure. Il reste à définir les bonnes proportions pour obtenir un mélange dont l'indice est identique à celui de la matrice. Nous rapportons dans le tableau VII.1 les solvants qui nous ont paru intéressants pour mener cette étude.

Solvants Organiques	références	indice de réfraction	température	longueur d'onde	n_2 (cm^2/W)
Disulfure de Carbone (CS_2)	[1]	1,6319	15°C	(raie D sodium) 589 nm	4.10^{-14}
	[1]	1,6319	20°C		
	[1]	1,62794	25°C		
Acétone (CH_3COCH_3)	[2]	1,35886	19,4°C	589 nm	x
	[3]	1,3588	20°C		
Toluène ($C_6H_5CH_3$)	[3]	1,4261	20°C	589 nm	6.10^{-15}
	[2]	1,49693	20°C		
	[3]	1,49414	25°C		
Cyclohexane (C_6H_{12})	[3]	1,4266	20°C	589 nm	x
	[2]	1,42900	15°C		

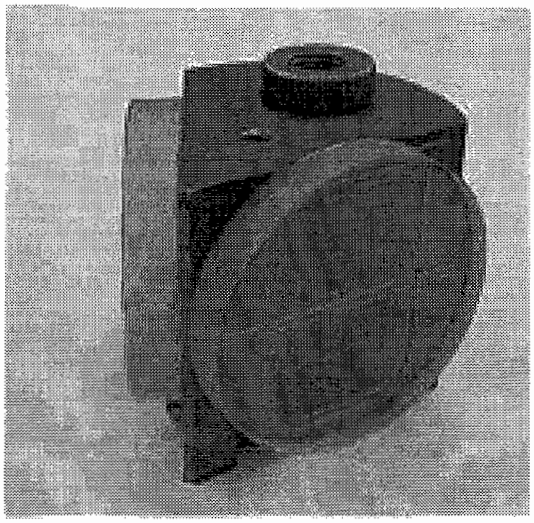
Solvants Organiques	densité (g/cm^3)	masse molaire (g/mol)	viscosité (antipoise)	température d'ébullition	dn/dT ($°C^{-1}$)
Disulfure de Carbone (CS_2)	1,293	76,14	0,363 (20°C)	46,25°C	-794.10^{-6} (-20°C à + 40°C)
Acétone (CH_3COCH_3)	0,792	58,05	0,316 (25°C)	56,2°C	-530.10^{-6} (de 0°C à 45°C)
Toluène ($C_6H_5CH_3$)	0,8669	92,14	0,590 (20°C)	110,6°C	-577.10^{-6} (de 11°C à 90°C)
Cyclohexane (C_6H_{12})	0,78	84,16	1,02 (17°C)	80,74°C	x

Tableau VII.1 : Données bibliographiques concernant les solvants utilisés
[1] « Recueil de Constantes Physique »" publié par H. Abraham et P. Sacerdote, 1913.
[2] Les indices de réfraction proviennent de "Handbook of Chemistry and Physics". 37th edition, 73th edition, 78th edition.
[3] «Belsteins Handbuch der Organischen Chemie » Belstein, Springer, Berlin, (1918).
(Les valeurs de dn/dT sont issues de la référence [1]).

Le toluène et le cyclohexane, en raison de leur faible toxicité, nous ont permis d'effectuer des mesures d'indice de réfraction à température ambiante afin de vérifier la dispersion d'indice pour différents dosages. Le mélange de disulfure de carbone et d'acétone n'a pas fait l'objet des mêmes tests préliminaires à cause des fortes volatilité et toxicité du disulfure de carbone.

VII.2.B.1. Étude du couple de solvants : toluène-cyclohexane

Notre objectif était de mesurer les indices de réfraction de plusieurs mélanges de toluène-cyclohexane à température ambiante et d'en déduire par interpolation le dosage exact pour obtenir un mélange d'indice proche de 1,4607 à 532 nm.
Le dispositif de mesure est le goniomètre. La technique consiste à mesurer l'angle minimal de déviation pour chacune des raies spectrales d'une lampe à vapeur de mercure. La solution à caractériser est placée dans une cuve prismatique spécialement conçue pour cette étude (photographie VII.2).



Photographie VII.2 : Cuve prismatique utilisée pour la mesure d'indice de réfraction des mélanges de solvants.

La cuve est constituée d'une enceinte en laiton de forme prismatique de 60 mm de coté et dont l'angle principal vaut 60°. Les parois sont percées de deux trous de dimension 20 mm x 30 mm permettant le passage de la lumière. Deux lames de verre optique d'épaisseur 10 mm et de diamètre 60 mm sont collées et maintiennent l'herméticité de la cuve. La planéité des faces est inférieure à $\lambda/8$ et le parallélisme entre les deux faces est meilleur que 1 seconde d'arc.

Nous avons utilisé trois mélanges de toluène-cyclohexane, du cyclohexane pur et du toluène pur. Les mélanges ont été préparés avant l'insertion dans la cuve de mesure. Nous rapportons dans le tableau VII.2 les pourcentages massiques en toluène dans les divers mélanges, ainsi que le volume de chacun des composants pour obtenir 100 grammes de solution.

	toluène pur	mélange M1	mélange M2	mélange M3	cyclohexane pur
% massique en toluène du mélange	100	76,98	52,81	27,59	0
volume de toluène (cm^3)	115,35	88,80	60,92	31,83	0
volume de cyclohexane (cm^3)	0	29,51	60,50	92,83	128,2

Tableau VII.2 : Pourcentage massique en toluène correspondant à chaque mélange étudié et volumes respectifs des deux solvants pour obtenir 100 grammes de solution.

Le spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure est constitué de raies discrètes dont les longueurs d'onde sont :

- doublet jaune : **579,07** nm et **576,96** nm,
- vert : **546,07** nm,
- vert chou : 491,60 nm,
- bleu : **435,83** nm.

La longueur d'onde "vert chou" n'a pas été exploitée pour nos mesures en raison de sa faible intensité.

VII.2.B.1.a. Mesure des indices de réfraction au goniomètre

Les indices de réfraction ont été mesurés à la température ambiante avec une incertitude de 0,5°C. Mais en raison d'une dérive thermique due au réchauffement de la salle d'expérience, la valeur de la température ambiante n'est pas la même pour chaque lot. Ainsi, la température s'échelonne de 21 à 24°C. Pour ces solvants, la valeur de la dispersion d'indice en fonction de la température étant proche de $-0{,}5.10^{-3}\,°C^{-1}$, l'incertitude sur la valeur de l'indice de réfraction est de $2{,}5.10^{-4}$.

L'incertitude liée au réglage du goniomètre et à la précision du pointé est majorée à environ 4.10^{-4}. L'incertitude totale sur la valeur des indices de réfraction est la moyenne quadratique de ces deux valeurs : soit $\Delta n = 4{,}7.10^{-4}$, ce qui reste une valeur tout à fait acceptable.

Les points de la figure VII.1 décrivent les dispersions d'indice expérimentales de chaque solution sur une partie du spectre visible. La dispersion d'indice linéaire en fonction de la longueur d'onde appartenant au spectre visible suit la loi de Cauchy :

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{A}{\lambda^2}. \qquad \text{(VII.1)}$$

Les paramètres d'accord n_0 et A sont donnés à titre indicatif dans le tableau VII.2. Les courbes de dispersion tracées en trait plein sur la figure VII.1 servent uniquement à déterminer par extrapolation la valeur de l'indice de réfraction à 532 nm.

% massique en toluène	100	76,98	52,81	27,59	0
indice n_0	1,4691	1,4544	1,4394	1,4260	1,4141
A (nm^2)	8928,16	7722,46	6409,4	5202,92	3992,37
n (532 nm)	1,5007	1,4817	1,4621	1,4444	1,4282

Tableau VII.2 : Valeurs des paramètres utilisés dans l'expression (VII.1) pour ajuster la dispersion d'indice théorique avec les points expérimentaux tracés sur la figure VII.1.

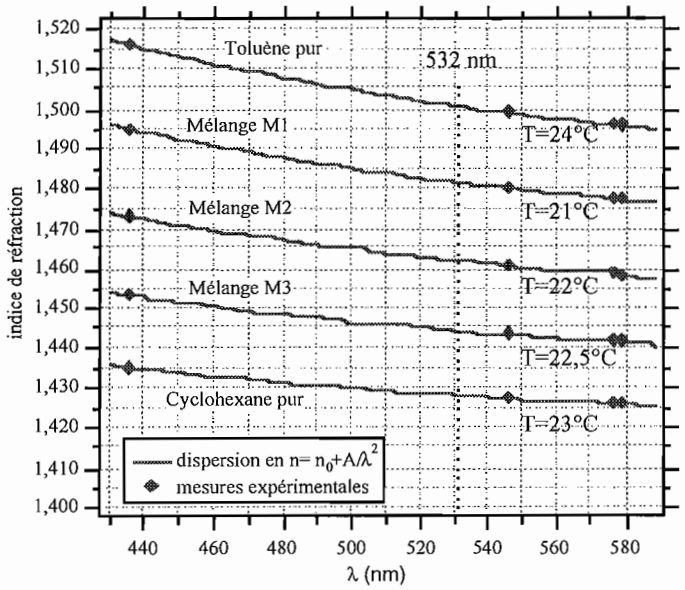


Figure VII.1 : Les points correspondent aux indices de réfraction mesurés dans les différentes solutions à l'aide du goniomètre pour les longueurs d'onde de la lampe à vapeur de mercure. Les traits correspondent aux dispersions d'indice ajustées en utilisant l'expression (VII.1). Nous reportons sur la figure VII.2 les mesures expérimentales de l'indice du toluène en fonction de la longueur d'onde ainsi que des valeurs relevées dans la bibliographie. Nos mesures sont en parfait accord avec la littérature.

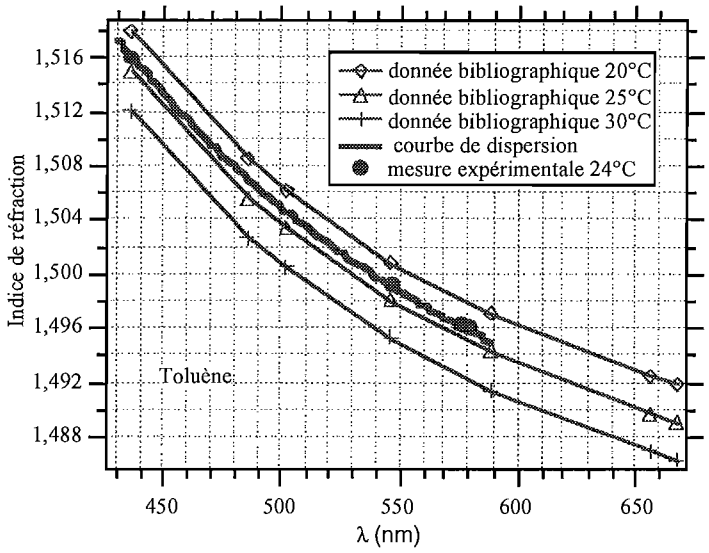


Figure VII.2 : Les ronds et la courbe en trait plein représentent la courbe de dispersion expérimentale du toluène pur à 24°C. Les courbes minces associées aux carrés, triangles et croix correspondent aux données bibliographiques issues des références suivantes : [Marsh 1987] et [Tilton 1941].

Nous vérifions par la simple expression analytique (VII.2) que l'indice de réfraction du mélange peut être déterminé à l'aide des indices de réfraction et des volumes des solvants purs.

$$n(\lambda) = \frac{n_{toluène}(\lambda) \times V_{toluène} + n_{cyclohexane}(\lambda) \times V_{cyclohexane}}{V_{toluène} + V_{cyclohexane}}. \qquad \text{(VII.2)}$$

L'indice de réfraction calculé par cette expression est comparé à la valeur mesurée. Un écart inférieur à $2{,}6.10^{-3}$ atteste d'une bonne évaluation comme le montrent les résultats consignés dans le tableau VII.3 :

	mélange M1		mélange M2		mélange M3	
λ (vapeur de mercure)	indice mesuré	indice calculé	indice mesuré	indice calculé	indice mesuré	indice calculé
435,83	1,4951	1,4959	1,4731	1,4757	1,4534	1,4558
546,07	1,4803	1,4813	1,4612	1,4635	1,4436	1,4459
576,96	1,4779	1,4788	1,4588	1,4614	1,4418	1,4441
579,07	1,4778	1,4786	1,4588	1,4612	1,4417	1,4440

Tableau VII 3 : Relevé des indices expérimentaux mesurés avec le goniomètre pour les raies spectrales de la lampe à vapeur de mercure et valeurs des indices de réfraction calculées pour chaque mélange à l'aide de l'expression VII.2.

VII.2.B.1.b. Recherche de l'accord d'indice du milieu inhomogène à 532 nm

Rappelons que nous cherchons les proportions des solvants telles que l'indice de réfraction soit égal à 1,4607 à 532 nm. À partir de la figure VII.1, nous pouvons tracer par extrapolation l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage massique de toluène à 532 nm (figure VII.3).

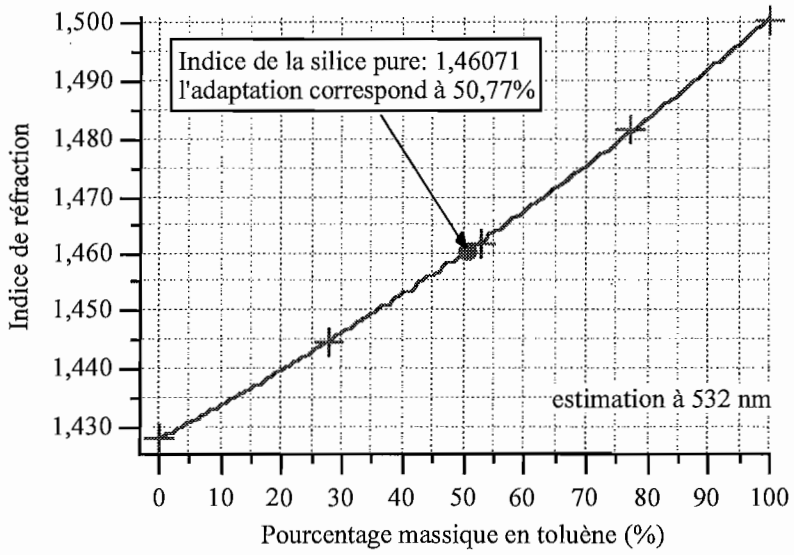


Figure VII.3 : Évolution de l'indice de réfraction du mélange de toluène-cyclohexane en fonction du pourcentage massique en toluène pour la longueur d'onde de 532 nm.

Il faudrait donc préparer un mélange de pourcentage massique en toluène de 50,77 % pour espérer obtenir un indice de 1,4607 à 532 nm.

Après avoir plongé la matrice poreuse dans le mélange de solvants, il semble que le mélange ait de la difficulté à pénétrer dans les pores de la matrice. Nous observons alors des bulles qui s'échappent de la matrice : le solvant pénètre dans les pores. Après quelques heures d'attente, la matrice xérogel est parfaitement imbibée du mélange de solvants et l'indice est adapté à température ambiante.

Voyons à présent l'étude du milieu inhomogène composé du mélange de disulfure de carbone-acétone (beaucoup plus non linéaire que le précédent) et de la matrice xérogel.

VII.2.B.2. Étude du milieu inhomogène composé du mélange de disulfure de carbone-acétone et de la matrice xérogel

VII.2.B.2.a. Recherche de l'accord d'indice

Une matrice xérogel est plongée dans une préparation composée d'un volume de disulfure de carbone pour 1,71 volume d'acétone à température ambiante. Ces proportions ont été déterminées par l'expression (VII.2) pour la raie D (589 nm) de la lampe à vapeur de sodium et l'indice de réfraction devrait être de 1,4596 pour la longueur d'onde de 589 nm. L'imprégnation est beaucoup plus rapide qu'avec le mélange "toluène-cyclohexane", et le milieu semble assez bien adapté en indice à température ambiante.

VII.2.B.2.b. Influence de la température sur l'accord d'indice à 532 nm

Pour accorder finement l'indice à 532 nm, nous disposons notre échantillon dans une enceinte controlée en température. Un système d'asservissement régule la température en fournissant plus ou moins de courant à un module à effet Peltier. L'écart de la température de consigne avec la température réelle est à chaque instant minimisé. Le capteur thermique du montage ayant une incertitude de 2°C, nous avons étalonné le montage à l'aide d'une thermistance précise (0,1°C).

Nous avons mesuré la transmission de notre échantillon à la longueur d'onde de 532 nm en fonction de la température (figure VII.4) en disposant notre échantillon dans l'enceinte controlée en température. L'accord d'indice est obtenu à 21,5°C ± 0,5°C. La transmission maximale atteinte est 85,3 %. Cette valeur tient compte des pertes aux interfaces air-cuve et cuve-air. La transmission réelle dans la matrice avoisine 92,7 %. Il suffit d'un écart de 6°C pour diviser par dix la transmission.

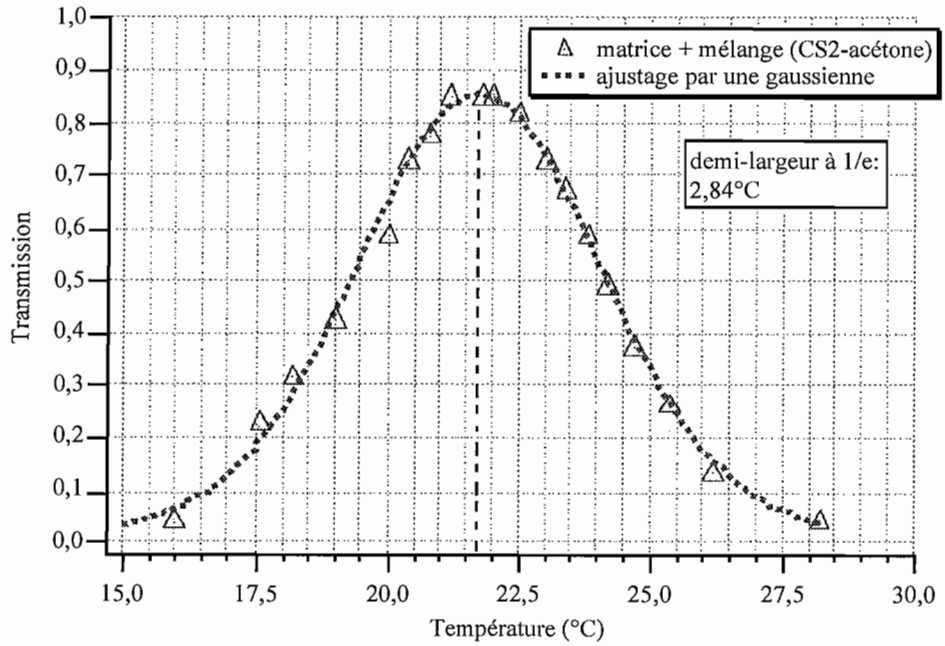
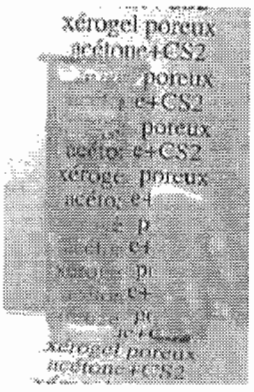
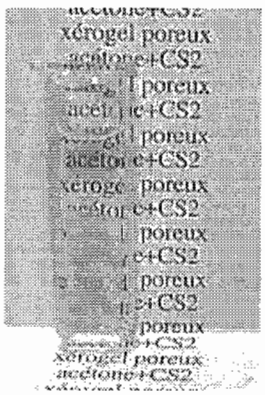


Figure VII.4 : Évolution de la transmission à la longueur d'onde de 532 nm en fonction de la température dans le milieu inhomogène composé du mélange acétone-disulfure de carbone et de la matrice xérogel.

Nous visualisons sur les photographies suivantes la transparence de notre échantillon avec un accord d'indice optimal (photographie VII.3), puis dans un cas défavorable où les indices ne sont plus ajustés (photographie VII.4). Pour désaccorder les indices de réfraction, nous avons décalé la température de l'échantillon de 2°C. La matrice xérogel est disposée dans la partie inférieure de la cuve.



Photographie VII.3 : Bon accord d'indice : la transmission est optimisée. Par comparaison, un xérogel poreux identique à celui immergé dans le mélange de solvants est disposé à côté de la cuve à l'air libre.



Photographie VII.4 : Désaccord d'indice : la transmission est moins bonne

VII.2.C. Conclusion sur les mesures d'accord d'indice

En utilisant les couples de solvants composés d'une part du cyclohexane et du toluène et d'autre part du disulfure de carbone et d'acétone, nous parvenons à adapter l'indice de réfraction du mélange à celui de la matrice xérogel à 532 nm. L'hypothèse que nous avions faite sur la valeur de l'indice de réfraction de la matrice xérogel semble maintenant validée : la valeur est très proche de celle de la silice pure (1,4607).

VII.3. Caractérisation sous flux laser du milieu inhomogène disulfure de carbone-acétone-matrice

Après ces optimisations préliminaires, nous avons caractérisé le comportement en limitation optique du milieu inhomogène à la longueur d'onde de 532 nm. L'échantillon a été soumis à des tirs impulsionnels de durées nanoseconde et picoseconde dans un régime de faible focalisation. Dans les deux bancs de mesure, le diamètre du spot laser au foyer est égal à 34 µm. Le système équivalent possède une ouverture égale à F/34.

VII.3.A. Dispositif expérimental

La matrice xérogel poreuse a une épaisseur de 4,7 mm. Elle est plongée dans le mélange de solvants dans une cuve d'épaisseur 5 mm. La cuve, contenue dans l'enceinte thermostatée, est positionnée dans un plan focal intermédiaire.

La mise en place d'un diaphragme après l'échantillon a pour but de limiter la lumière diffusée à fort flux. Aussi ce diaphragme ne limite pas le flux en régime linéaire car son ouverture équivalente est égale à F/20 qui reste plus ouvert que F/34.

VII.3.B. Étude en régime nanoseconde

VII.3.B.1. Résultats de limitation optique

Nous utilisons comme source de caractérisation un laser Nd:Yag doublé en fréquence de longueur d'onde 532 nm qui fournit des impulsions de 5 ns. La cadence des tirs est inférieure au hertz, et une mesure correspond à l'acquisition d'une impulsion unique.

Nous nous intéressons à l'étude du comportement du milieu inhomogène "matrice-disulfure de carbone-acétone". Avec cet échantillon, nous avons réalisé trois expériences.

La première expérience consiste à focaliser l'impulsion dans le milieu inhomogène adapté en indice. L'optimisation de l'adaptation d'indice est alors obtenue pour la température de 21,5°C et la transmission linéaire est égale à 86 %.

Dans la deuxième expérience, l'indice de réfraction est désadapté, de sorte que la transmission linéaire tombe à 56 %. La température de l'échantillon avoisine 19,6°C.

Puis dans la dernière expérience, nous retirons la matrice et focalisons l'impulsion dans le mélange de solvants.

Les courbes de limitation normalisées sont comparées sur la figure VII.5.

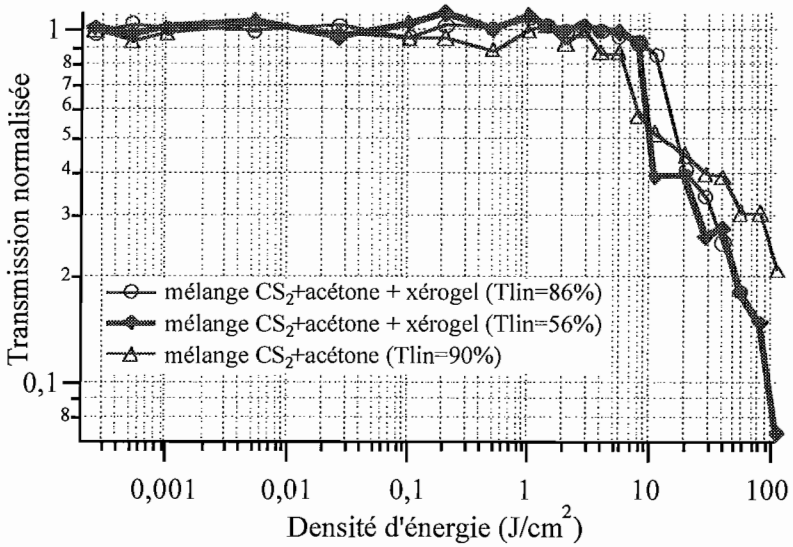


Figure VII.5 : Courbes de transmission normalisées à 1 obtenues avec l'échantillon matrice-disulfure de carbone-acétone. Ronds : focalisation dans le milieu inhomogène adapté en indice. Carrés pleins : focalisation dans le milieu inhomogène désadapté en indice. Triangles : focalisation dans le mélange de solvants.

Ces mesures montrent que le mécanisme responsable de la limitation optique n'est pas réellement basé sur la désadaptation d'indice entre le mélange de solvants et la matrice. Qu'il y ait une matrice ou non dans mélange de solvants, le seuil d'activation reste quasiment le même (environ 10 J/cm^2). L'éclairement correspondant est environ 1 GW/cm^2. La forte non linéarité (effet Kerr) des solvants pourrait expliquer cette observation. Il pourrait s'agir d'un mécanisme d'autofocalisation, phénomène destructif qui **ioniserait et sublimerait** le solvant provoquant ainsi cette diffusion apparente. Pour des éclairements plus élevés, nous observons très distinctement des bulles qui s'échappent de la zone de focalisation.

Plus précisément, avec la présence de la matrice xérogel, les seuils sont légèrement plus élevés. En fait, la matrice perturbe le mécanisme d'autofocalisation du solvant. Nous remarquons aussi que la chute de transmission est plus abrupte lorsque la matrice est dans le solvant. Et le fait d'être adapté en indice ou non ne change pas grand chose aux performances de limitation.
Pour des valeurs d'éclairement supérieures à 2 GW/cm^2 (correspondant à une fluence d'environ 20 J/cm^2) et compte-tenu des effets d'autofocalisation, il est fort probable que la matrice xérogel soit endommagée, ce qui améliore la diffusion induite.

En menant ces expériences de limitation, nous avons observé des bulles en focalisant l'impulsion dans le mélange de solvants. Dans le milieu inhomogène matrice-mélange, il y a également création de bulles, et celles-ci restent prisonnières dans la porosité de la matrice avant d'être chassées par une nouvelle pénétration des solvants. Pendant cette phase de piégeage, il existe un profond désaccord d'indice entre les bulles captives et la matrice : le milieu inhomogène est alors très diffusant. Nous présentons dans la partie suivante deux expériences de pompe-sonde. La première expérience consiste à étudier le mélange de solvants (sans la matrice). Puis la seconde expérience est consacrée à l'étude du milieu inhomogène (matrice et mélange). Cette seconde expérience a pour but d'une part de mesurer la durée de la diffusion induite et d'autre part de déterminer le seuil à partir duquel la matrice est endommagée.

VII.3.B.2. Expériences de pompe-sonde

VII.3.B.2.a. Étude du mélange de solvants (disulfure de carbone, acétone) seul.

Une première expérience consiste d'abord à caractériser **le mélange de solvants (disulfure de carbone-acétone)** à l'aide d'une expérience de pompe et sonde à deux faisceaux. Le faisceau pompe est le laser Nd:Yag impulsionnel à 532 nm de durée 5 nanosecondes et le faisceau sonde est un laser hélium néon continu à la longueur d'onde de 633 nm. Le détecteur est un photomultiplicateur : la réponse percussionnelle du système détecteur-oscilloscope à l'impulsion de pompe possède une largeur à mi-hauteur de 25 nanosecondes. Nous cherchons ici à détecter les variations du faisceau sonde. Ce banc de caractérisation ne peut malheureusement pas nous renseigner sur les mécanismes se produisant à des temps inférieurs à quelques dizaines de nanosecondes. Nous enregistrons l'évolution temporelle du faisceau sonde (figure VII.6) suite à une illumination du faisceau pompe. Afin d'observer l'apparition des bulles, nous avons choisi de travailler avec un éclairement de l'impulsion de pompe suffisamment élevé : 4 GW/cm^2 (correspondant à une fluence d'environ 40 J/cm^2). Des rebonds amortis sont observés à des temps de quelques dizaines de microsecondes. Ces rebonds correspondent au passage des bulles engendrées par l'impulsion pompe dans le faisceau sonde. Après ce régime transitoire, la courbe atteind un régime stationnaire, puis une relaxation thermique (non représentée) de durée 8 ms

ramène le milieu à l'équilibre. Des bulles de cavitation ont aussi été observées par F. Fougeanet dans une solution de particules de noir de carbone diluée dans le disulfure de carbone [Fougeanet 1998].

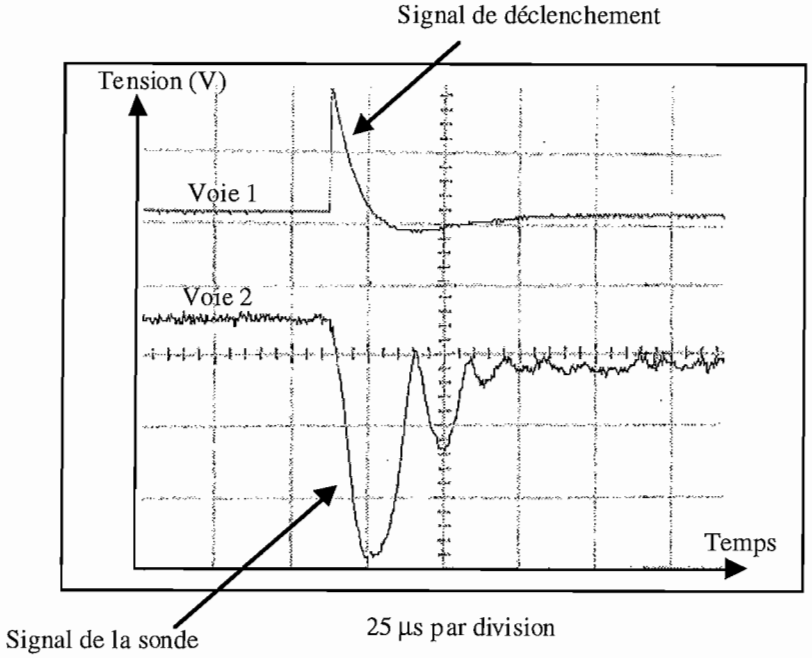


Figure VII.6 : Variations de transmission du faisceau de sonde provoquées par le passage successif de bulles de cavitation engendrées par l'impulsion de pompe.

Nous venons de voir que suite à une illumination très forte, des bulles sont libérées sous l'effet de l'échauffement. Que se passe-t-il lorsque la matrice xérogel est présente dans le mélange de solvants ? À partir de quelle densité d'énergie endommage-t-on la matrice?

À forte fluence, nous observons que les bulles créées suite à la **sublimation** du solvant restent prisonnières quelques minutes dans les pores de la matrice. Par divers mécanismes tels que la capillarité, le solvant pénètre à nouveau dans les pores et chasse ainsi le gaz. Pendant cette durée, nous visualisons un "filament" blanc, significatif d'un profond désaccord d'indice.

Afin d'évaluer la durée de vie de ce filament et pour déterminer le seuil de dommage de la matrice (ou seuil d'irréversibilité) nous présentons une expérience de **pompe-sonde à un seul faisceau**.

VII.3.B.2.b. Étude du milieu inhomogène (matrice-disulfure de carbone-acétone).

Le faisceau laser de pompe et de sonde est le laser Nd:Yag impulsionnel de durée d'impulsion 5 nanosecondes à 532 nm. La cadence de tir est de 1 Hz. Nous enregistrons à intervalle régulier (toutes les six secondes) la transmission de l'échantillon à faible énergie incidente (régime linéaire). Nous laissons passer dans le milieu **une impulsion laser très énergétique** (en retirant une densité optique en amont de l'échantillon) afin d'induire la non linéarité optique puis nous replaçons la densité optique pour revenir en régime linéaire et continuons la mesure de la transmission. Nous devons sonder très précisément l'endroit où l'impulsion pompe a agit. C'est pourquoi nous utilisons la même source laser pour pomper et sonder le milieu.

Nous mesurons donc l'évolution temporelle de la transmission du milieu inhomogène (**matrice xérogel-disulfure de carbone-acétone**) à l'aide de notre laser impulsionnel. Nous avons répété cette expérience pour quatre valeurs de densité d'énergie incidente de pompe. Dans la première série de mesures, l'impulsion de pompe possède une fluence de 20 J/cm^2. Dans ce cas, nous sommes déjà en régime non linéaire (cf figure VII.5). Les séries suivantes correspondent respectivement à des fluences de 28, 57 et 80 J/cm^2. Dans toutes ces expériences, l'adaptation en indice n'est pas optimisée de sorte que la transmission linéaire du milieu est égale à 56 %. La figure VII.7 rassemble les résultats. Nous normalisons la transmission par rapport à la transmission linéaire.

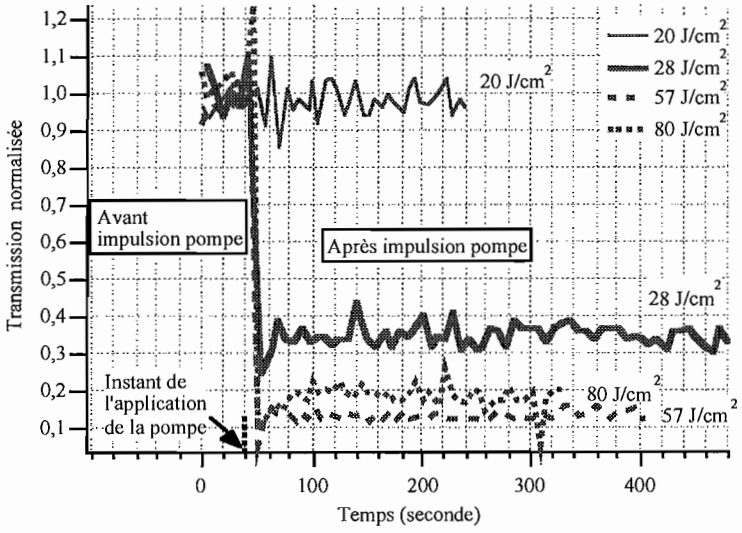


Figure VII.7 : Évolutions temporelles de la transmission linéaire du milieu inhomogène "matrice xérogel-disulfure de carbone-acétone" avant et après excitation par une forte impulsion laser (532 nm et de durée 5 ns) dont les densités d'énergie valent respectivement 20, 28, 57 et 80 J/cm^2.

La variation brutale de la transmission correspond au moment où l'impulsion de pompe de densité supérieure à 20 J/cm^2 est appliquée au milieu. Dans les trente premières secondes, la transmission augmente légèrement pour se stabiliser à une valeur constante (au moins pendant huit minutes). Cette augmentation de transmission doit correspondre à la pénétration du solvant dans les pores (l'accord d'indice est meilleur). À la fin de toutes ces expériences, une inspection du matériau à l'oeil nu met en évidence une dégradation dans l'épaisseur de la matrice. Ces résultats montrent très clairement que le seuil de dommage de la matrice poreuse est supérieur à 20 J/cm^2.

Un échantillon inhomogène comparable à celui que nous avons caractérisé a été étudié par V. Joudrier (ETCA). Ses observations sur les performances de limitation sont semblables aux notres. Mais notre interprétation sur les mécanismes mis en jeu diffère. La limitation optique n'est pas exclusivement due à la destruction de la matrice. Au delà du seuil de 20 J/cm^2, la modification de la matrice renforce effectivement le mécanisme de diffusion, mais en dessous de ce seuil, le solvant est le principal responsable de la diffusion non linéaire.

Une étude supplémentaire en régime impulsionnel picoseconde va nous permettre d'approfondir l'origine du mécanisme mis en jeu.

VII.3.C. Étude en régime picoseconde

Nous présentons dans cette partie des mesures de limitation optique obtenues avec le mélange inhomogène "disulfure de carbone-acétone-matrice".
La configuration géométrique du banc est identique à celle employée en régime nanoseconde. Ceci nous permet une comparaison fiable des résultats. Le système est ouvert à F/34. La longueur d'onde d'étude est 532 nm et la durée d'impulsion est égale à 30 picosecondes.

VII.3.C.1. Résultats de limitation optique

Le mélange a été préparé dans les conditions exposées dans la partie VII.2.B.2. Une transmission linéaire optimale de 79 % est obtenue à la température de 22°C.
Nous mesurons le comportement non linéaire de ce mélange ainsi que de l'échantillon inhomogène disulfure de carbone-acétone-matrice. Cette comparaison a pour but d'évaluer la contribution de la matrice dans le comportement non linéaire. Nous avons d'ailleurs effectué la même expérience en régime nanoseconde (cf VII.3.B.1). Les deux résultats de limitation sont représentés sur la figure VII.8.

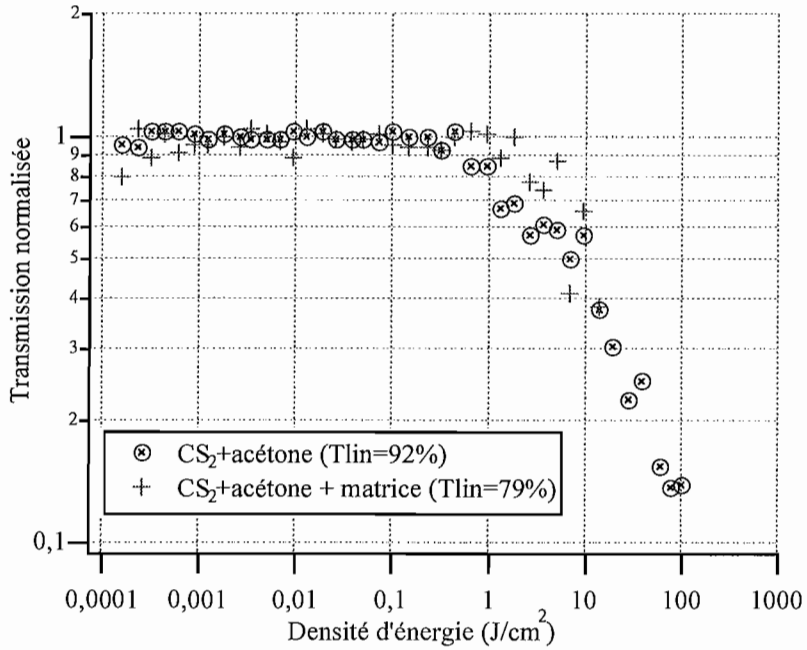


Figure VII.8 : Courbes de limitation normalisées à la transmission linéaire obtenues en régime impulsionnel picoseconde à 532 nm. Les croix sont associées au comportement non linéaire du mélange de solvant disulfure de carbone-acétone-matrice et les ronds représentent le comportement non linéaire du mélange de solvants disulfure de carbone-acétone.

Les chutes de transmission ne semblent pas intervenir pour le même seuil. Il apparaît que le mélange de solvants agissant seul possède un seuil légèrement plus faible que le milieu inhomogène. Ce seuil que l'on définit ici comme le point de flexion de la transmission apparaît pour une densité d'énergie d'environ 0,6 J/cm^2 (cas du solvant seul). La matrice influence ici la valeur du seuil, comme nous l'avions remarqué en régime nanoseconde.

VII.3.C.2. Conclusion

Le seuil de limitation (point de flexion) obtenu avec le solvant disulfure de carbone-acétone est égal à 0,6 J/cm^2. Ceci montre que la limitation provient essentiellement du solvant. La matrice handicape le processus d'amorçage de la limitation.

VII.3.D. Comparaison picoseconde-nanoseconde

Nous cherchons ici à analyser les mécanismes intervenant dans le mélange de **solvants disulfure de carbone-acétone.** Pour cela nous comparons les résultats obtenus dans les deux régimes impulsionnels. Nous avons choisi de représenter les courbes de transmission expérimentales d'une part en fonction de la densité d'énergie (figure VII.9) et d'autre part en fonction de l'éclairement (figure VII.10), car pour un éclairement donné, la densité d'énergie n'est pas la même en régime nanoseconde et picoseconde. Dans le cadre de nos expériences, pour un éclairement de 1 GW/cm^2, la densité d'énergie est égale à 8,9 J/cm^2 pour une impulsion de durée 5 nanosecondes et 53 mJ/cm^2 pour une impulsion de durée 30 picosecondes.

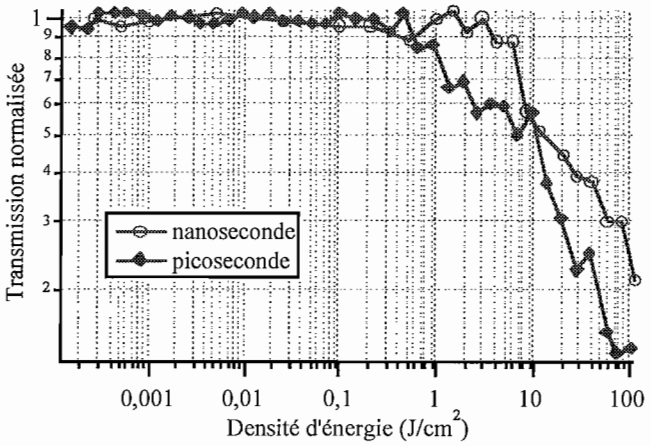


Figure VII.9 : Courbes de transmission normalisées obtenues en régimes impulsionnels picoseconde et nanoseconde à 532 nm dans le mélange de solvants disulfure de carbone-acétone. Cette figure est une compilation des résultats représentés sur les figures VII.5 et VII.8. Les seuils d'activation (point de flexion) sont respectivement 0,6 J/cm^2 et 8 J/cm^2 pour les régimes picoseconde et nanoseconde.

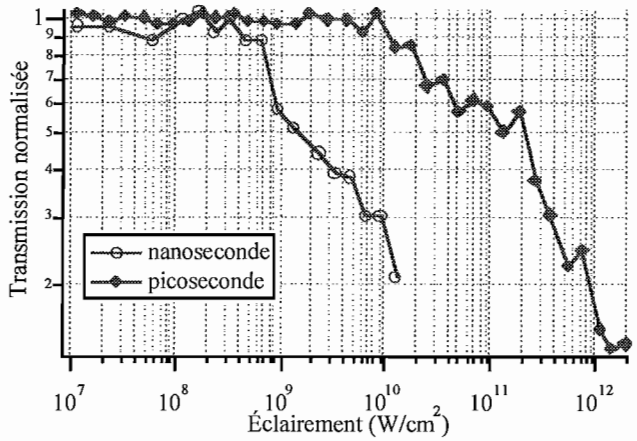


Figure VII.10 : Courbes de transmission normalisées obtenues en régimes impulsionnels picoseconde et nanoseconde à 532 nm dans le mélange de solvants disulfure de carbone-acétone. L'abscisse représente l'éclairement appliqué dans les solvants. Les seuils d'activation sont respectivement 10 GW/cm^2 et 0,6 GW/cm^2 pour les régimes picoseconde et nanoseconde.

Supposons que la transmission non linéaire T ne dépende que de l'éclairement I. Alors quelle que soit la durée d'impulsion dans nos expériences de limitation, nous devrions toujours vérifier la loi $T= f(I)$ dans une représentation graphique où I est en abscisse.

Or, nous voyons très clairement sur la figure VII.10 que cela n'est pas le cas. Les seuils sont très différents, et le fonctionnement est meilleur en régime nanoseconde. Par conséquent, des mécanismes sensibles à l'énergie (ou la densité d'énergie) participent à l'effet de limitation à l'échelle de temps nanoseconde.

Il n'est pas exclu que des effets de réfraction non linéaire d'origine thermique soient à l'origine de cette observation.

VII.4. Conclusion

Un milieu inhomogène composé d'un mélange de solvants aux propriétés non linéaires (disulfure de carbone et acétone) et d'une matrice xérogel poreuse a été réalisé en vue d'expériences de limitation optique basées sur la désadaptation d'indice. L'origine de la diffusion induite semble directement liée à la non linéarité optique du solvant, puisqu'un effet de limitation a également été observé sans matrice. Des expériences menées en régime picoseconde attestent d'un mécanisme réagissant à l'éclairement, auquel s'ajoute un processus réagissant à la densité d'énergie en régime nanoseconde. Le principal mécanisme mis en jeu est la réfraction non linéaire, principalement basée sur l'effet Kerr (proportionnel à l'éclairement). Il peut y avoir également de la réfraction non linéaire d'origine thermique (proportionnel à densité d'énergie). À ce stade d'étude, il est légitime de se demander quel est l'intérêt d'insérer une matrice xérogel dans le solvant non linéaire pour l'application à la limitation optique. Afin d'améliorer l'efficacité de la désadaptation d'indice, le mécanisme doit être amorcé par un échauffement lié à l'absorption du milieu. On peut très bien concevoir un milieu inhomogène dopé avec un chromophore présentant de l'absorption non linéaire (ASI ou ADP). Ce milieu possèderait alors la propriété d'absorption non linéaire renforcée par le mécanisme de désadaptation d'indice.

Conclusion

Le développement de sources laser impulsionelles très énergétiques représente une réelle menace pour les détecteurs photoniques (œil ou capteur). En raison de leur très grande sensibilité, les détecteurs possèdent des seuils de dommage relativement faibles qui peuvent facilement être atteints avec une impulsion laser. Nous avons orienté nos travaux sur la protection de systèmes de détection possédant un plan focal intermédiaire (PFI). L'intégration d'un PFI est tout à fait envisageable dans un système de visée du type caméra ou paire de jumelles, mais est difficilement applicable pour la protection oculaire directe (en raison de l'encombrement). Afin de lutter efficacement contre l'agression laser, nous avons plaçé dans le PFI un matériau limiteur photoactivé qui réagit non linéairement à l'énergie lumineuse incidente.

Nous avons exploré dans le mémoire plusieurs voies pour obtenir un comportement de limitation optique avec des xérogels dopés pour faire face à une agression laser en régimes impulsionnels picoseconde et nanoseconde principalement à 532 nm. Nous avons analysé pour chaque régime impulsionnel les mécanismes non linéaires présents dans les échantillons dopés et évalué l'importance de chacun des processus. Mais la grande diversité des mécanismes étudiés dans les xérogels ne nous a pas permis d'approfondir chacun d'eux individuellement.

Une première étude concerne la réfraction non linéaire d'origine thermique dans des matériaux xérogels dopés avec un absorbant ne présentant pas d'absorption non linéaire (la nigrosine). Nous avons mis en évidence l'existence d'une lentille thermique (variation d'indice négative) dans ces matériaux uniquement en régime impulsionnel nanoseconde, car en régime picoseconde les effets thermiques n'ont pas le temps de s'établir. Des effets de limitation optique ont été démontrés en utilisant uniquement ce mécanisme.

Nous avons également étudié le mécanisme de l'absorption saturable inverse (ASI) avec des polymères et des xérogels dopés avec des molécules dérivées de (na)phtalocyanines et de porphyrines. D'une manière générale, ces molécules ont exhibé de très bonnes performances pour limiter des impulsions laser de durée picoseconde et nanoseconde (les meilleurs résultats présentés dans le mémoire). Les seuils d'activation obtenus avec des matrices xérogels et polymères d'épaisseur 500 µm dopées avec une phtalocyanine d'étain avoisinent 50 mJ/cm^2 dans un système ouvert à F/47 à 532 nm avec des impulsions nanosecondes. Les xérogels dopés avec des phtalocyanines d'étain ont fait l'objet d'études complémentaires qui ont mis en évidence à 532 nm en plus du mécanisme ASI la présence d'un mécanisme de réfraction non linéaire d'origine moléculaire qui peut renforcer la limitation globale. Comme nous avons trouvé une variation d'indice positive dans les deux régimes impulsionnels, cela montre que

même si la réfraction non linéaire d'origine thermique existe dans le matériau, elle est secondaire et rappelons qu'elle est de signe opposé.

Bien que la synthèse solgel ait permis d'encager sans difficulté la plupart des molécules possédant la propriété d'ASI, des améliorations sont encore nécessaires pour piéger et stabiliser les porphyrines dans la matrice xérogel. Une porphyrine de platine (Pt-TPTBP) testée en solution ainsi qu'une porphyrine de zinc bromée (Zn-OBTPP) testée en solution et en film xérogel mince, ont donné des performances de limitation très encourageantes. Une porphyrine de zinc bromée insérée dans un film xérogel d'épaisseur 57 µm présente dans les mêmes conditions expérimentales un seuil d'activation de 35 mJ/cm^2. Ce même échantillon disposé dans un système ouvert à F/5 assure une énergie transmise inférieure à 1 µJ jusqu'à une énergie incidente de 50 µJ provenant d'une impulsion nanoseconde à 532 nm.

Nous avons montré que les propriétés optiques non linéaires étudiées dans les xérogels sont essentiellement liées à la nature du dopant : avec des xérogels vierges (non dopés), nous n'avons observé aucune manifestation non linéaire. Nous avons également montré que, d'une part, les propriétés optiques du dopant sont conservées une fois encagé dans la matrice et que, d'autre part, les performances de limitation sont peu diminuées par rapport à celles obtenues en solution (parfois les performances de limitation sont même améliorées : c'est le cas de la SnPc). Dans le cas où les molécules dopantes s'agrègent dans la matrice xérogel, il existe plusieurs alternatives pour régler ce problème. Par exemple on peut modifier la synthèse sol-gel, le xérogel est alors obtenu en film mince, ou bien on peut greffer la molécule directement sur la matrice. En plus d'une relative neutralité vis à vis du dopant, les matrices xérogels dopées et non dopées possèdent des caractéristiques spectroscopiques très peu sensibles à l'agression de lumière UV ainsi qu'à une exposition prolongée à haute température (70°C) : le stockage du xérogel dopé en environnement « hostile » peut être envisagé sans dégradation de la molécule. Des expériences de dureté mécanique et de tenue au flux laser attestent d'une bonne résistance des matrices xérogels. Par ces diverses propriétés, la matrice solide xérogel pourrait dans l'avenir remplacer la cuve (milieu liquide).

Dans le mémoire, nous avons aussi abordé de manière préliminaire l'étude du processus d'absorption à deux photons (ADP) dans le domaine visible en étudiant de nouvelles molécules organiques en solution. Ces molécules bénéficient d'une excellente transmission sur l'ensemble du spectre visible et d'une efficacité de protection large bande (de 532 nm à 800 nm). Des expériences de limitation optique à 532 nm ont montré des résultats assez différents dans les régimes temporels picoseconde et nanoseconde qui peuvent s'expliquer en considèrant l'absorption des états excités. Ces molécules combinent alors les mécanismes

ADP et ASI. Ces molécules font actuellement l'objet de mesures supplémentaires. Des essais de greffage des molécules dans la matrice xérogel sont également en cours d'étude.

Au travers des nombreux résultats expérimentaux obtenus (nombreux couples matrice/dopants et techniques expérimentales très variées) mettant en jeu les trois effets physiques étudiés : RNL, ASI ou ADP, il n'est pas rare que tous les effets se produisent simultanément. D'où la nécessité de développer un programme prenant en compte l'ensemble de ces mécanismes non linéaires. Un modèle énergétique à trois ou cinq niveaux est suffisant pour décrire la majorité des mécanismes non linéaires. Parmi les différentes techniques de calcul, nous avons choisi d'utiliser la BPM pour décrire les interactions onde-matière dans l'échantillon. Bien que certaines valeurs spectroscopiques des molécules ne soient pas bien connues (telles que le temps de vie des états excités ou le temps de passage inter-système), les simulations sont globalement en bon accord avec l'expérience. Ainsi, la simulation permet de prévoir le comportement de limitation d'un échantillon, dont les coefficients spectroscopiques sont connus, dans divers systèmes optiques.

Indépendamment des mécanismes précédents, nous avons exploré de manière prospective le mécanisme de diffusion photoinduite. Nous avons développé une nouvelle matrice xérogel poreuse qui, une fois imprégnée dans un mélange de solvants adapté en indice de réfraction, constitue un milieu inhomogène d'une très bonne transparence. Les résultats de limitation obtenus avec ces échantillons semblent peu performants à ce jour. Par contre, cette étude a donné naissance à un nouveau type de matériau inhomogène dont la transmission peut être contrôlée avec la température.

L'étude des mécanismes non linéaires précédents nous a amenés à manipuler des échantillons aux caractéristiques très différentes et à les tester dans plusieurs systèmes. Ces nombreuses études ont révélé que l'interprétation des résultats pouvait être intimement liée au choix de leur représentation. Tout au long du mémoire, nous avons donc cherché à sensibiliser le lecteur sur la manière d'interpréter les courbes de limitation optique. Nous avons utilisé deux types de représentation : la représentation de l'énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente ou de la transmission du matériau en fonction de la densité d'énergie incidente. Si l'on veut qualifier un système limiteur composé de l'échantillon dans son environnement optique, la première représentation est fortement conseillée. La seconde représentation peut être utilisée, mais avec précaution. En effet, dans l'échantillon la densité d'énergie réelle est toujours inférieure à la valeur théorique (existant au même endroit en absence d'échantillon) en raison de son absorption. Ceci conduit à chiffrer des densités d'énergie plus élevées que celles existant dans la réalité, ce qui risque de conduire à une qualification pessimiste du

système. Si la longueur de Rayleigh est plus petite que l'épaisseur du matériau limiteur, les courbes de limitation paraitront une nouvelle fois moins performantes.

Nous sommes souvent amenés à comparer les performances de limitation de différents matériaux. Une comparaison fiable peut être effectuée uniquement si les échantillons possèdent la même épaisseur, la même transmission linéaire, et s'il sont testés dans le même banc expérimental. Alors, on peut utiliser n'importe laquelle des deux représentations.

Même si l'on ne s'intéresse qu'au mécanisme physique mis en jeu dans un matériau non linéaire, il est primordial de définir le système dans lequel s'effectuent les mesures de limitation optique.

ANNEXE RNL

Dans les liquides et a fortiori dans les solides, la variation d'indice induite est plus sensible aux variations de densité qu'aux variations de température. C'est pourquoi nous pouvons écrire :

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \Delta\rho = \frac{\gamma_e}{2n_0\ \rho_0}\ \Delta\rho$$

où :
γ_e est la constante électrostrictive du milieu,
ρ_0 la densité du matériau
n_0 l'indice de réfraction linéaire.

Considérons un faisceau laser éclairement I(r,t) traversant un milieu absorbant dont le coefficient d'absorption est α_0. L'évolution des paramètres ΔT et $\Delta\rho$ du milieu est déterminée par les équations hydrodynamiques couplées :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{v_s^2}{\gamma}\right)(\Delta\rho) + \frac{\beta\ \rho_0\ v_s^2}{\gamma}\ \Delta(\Delta T) = 0$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D\Delta\right)(\Delta T) = \frac{\alpha_0 I}{\rho_0\ c_v}\ .$$

Les paramètres utilisés dans les équations sont :
v_s : vitesse de propagation de l'onde acoustique (m/s),
c_v : la capacité thermique massique à volume constant ($JK^{-1}Kg^{-1}$),
γ: rapport des capacités thermiques massique à pression et volume constant (c_p/c_v),
β : le coefficient d'expansion volumique (K^{-1}),
D : la diffusivité thermique (cm^2/s),
ρ_0 : la densité volumique (cm^{-3}).

En choisissant un faisceau dont la répartition spatiale et temporelle de l'intensité est gaussienne :

$$I(r,t) = I_0\, exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right)$$

où :
ω est le waist du faisceau et τ est la durée d'impulsion du faisceau.

$$\Delta T(r,z',t)=\frac{\alpha_0 I_0}{2\rho_0 c_p}exp(-\alpha_0 z')\int_0^{\infty}\frac{exp\left(-\left(\frac{t-t'}{\tau}\right)^2\right)}{1+\frac{2t'}{\tau_D}}exp\left(-2\frac{r^2}{\omega^2\left(1+2\frac{t'}{\tau_D}\right)}\right)dt' \quad .$$

avec : α_0 l'absorption du matériau.

La solution générale de l'évolution de la température ΔT est :

$$\Delta T(r,z',t)=\frac{\alpha_0 F_0}{2\rho_0 c_p}exp(-\alpha_0 z')exp\left(-2\frac{r^2}{\omega^2}\right)\ Erfc\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

avec la fluence $F_0=\frac{2E}{\pi\omega^2}$, E est l'énergie.

Le paramètre τ_D est le temps de diffusion thermique défini par $\tau_D=\frac{\omega^2}{4D}$.

On s'intéresse aux variations de température pour des temps courts devant le temps de diffusion thermique (typiquement τ_D vaut quelques millisecondes), E étant l'énergie totale du faisceau incident.

En supposant que l'impulsion est courte devant le temps acoustique $\tau_{ac}=\frac{\omega\sqrt{\gamma}}{v_s}$, la variation de densité volumique $\Delta\rho$ peut alors s'écrire comme la somme de deux contributions. Une contribution " acoustique " $\Delta\rho_{ac}$ et une contribution " diffusive " $\Delta\rho_{diff}$ proportionnelle à l'échauffement ΔT.

$$\Delta\rho_{diff}=-\frac{2E}{\pi\omega^2}\frac{\alpha_0\beta}{c_p}\frac{1}{1+2\frac{t}{\tau_D}}exp\left(-2\frac{r^2}{\omega^2\left(1+2\frac{t}{\tau_D}\right)}\right)$$

$$\Delta\rho_{ac}=\frac{E_t}{\pi\sqrt{2\pi\omega v_s}}\frac{\alpha_0\sqrt{\gamma}\beta}{c_p}\times\frac{\partial}{\partial t}\int_r^{\infty}\frac{ds}{\sqrt{s^2-r^2}}\left(exp\left(-\frac{2}{\omega^2}\left(s-\frac{v_s t}{\sqrt{\gamma}}\right)^2\right)-exp\left(-\frac{2}{\omega^2}\left(s+\frac{v_s t}{\sqrt{\gamma}}\right)^2\right)\right) \quad .$$

Pour les temps courts ($t < 5\ \tau_{ac}$), et pour des distances radiales $r < \omega$, les deux contributions doivent être prises en compte, il faut alors convoluer $\Delta\rho_{ac}$ par le profil temporel du faisceau incident :

$$\Delta\rho_{tot}(t) = \Delta\rho_{ac}(t) \otimes \frac{1}{\tau\sqrt{\pi}} exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2\right) \quad .$$

En introduisant les paramètres $u=t/\tau$ et $m=t_{ac}/\tau$, on exprime la variation d'indice totale $\Delta n(r,u,m)$ étant égale à :

$$\Delta n(r,u,m) = \Delta n_{stat}\ f_{dn}(r,u,m)$$

en prenant les expressions suivantes :

$$\Delta n_{0stat} = -\frac{\gamma_e}{2n_0}\frac{2E}{\pi\omega^2}\frac{\alpha_0\beta}{\rho_0 c_p} = +\frac{2E}{\pi\omega^2}\cdot\frac{\alpha_0}{\rho_0 c_p}\cdot\frac{dn}{dT}$$

avec : $\frac{dn}{dT} = -\frac{\gamma_e}{2n_0}\beta.$

$$f_{dn}(r,u,m) = \frac{1}{2}Erfc(-u)exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) + f_{ac}(r,u,m)$$

$$f_{ac}(r,u,m) = \frac{m^2}{\sqrt{2\pi(2+m^2)}}\int_{\frac{r}{\omega}}^{\infty}\frac{exp\left[-2\left(s^2+u^2\right)\right]}{s^2-\left(\frac{r}{\omega}\right)^2}\left(\frac{u-sm}{2+m^2}X(s,m,u) - \frac{u+sm}{2+m^2}Y(s,m,u)\right)ds$$

$$X(s,m,u) = exp\left[\frac{(2s+mu)^2}{2m+m^2}\right]\ Erfc\left[-\frac{2s+mu}{\sqrt{2m+m^2}}\right]$$

$$Y(s,m,u) = exp\left[\frac{(2s-mu)^2}{2m+m^2}\right]\ Erfc\left[-\frac{2s-mu}{\sqrt{2m+m^2}}\right] \quad .$$

Bibliographie

[Avnir 1985] Avnir D., Kaufman V.R. and Reisfeld R.
« Organic fluorescent dyes trapped in silica and silica-titania thin films by the sol-gel method. Photophysical, film and cage properties »
J. Non-Crystalline Solids, **74**, pp. 394-406, (1985)

[Bentivegna 1993] Bentivegna F., Canva M., Georges P., Brun A., Chaput F., Malier L. and Boilot J.P.
« Reverse saturable absorption in solid xerogel matrices »
Applied Physics Letters, **62**, 1721, (1993)

[Bentivegna 1994] Bentivegna F., Canva M., Brun A., Chaput F. and Boilot J.P.
« The influence of matrix-dopant interactions for all-optical memorisation in doped xerogels »
SPIE, **2288**, Sol-Gel Optics III, pp. 609-620 (1994)

[Birks] Birks J. B.
« Photophysics of aromatic molecules »
Editor Wiley

[Boilot 1996] Boilot J.P., Chaput F., Gacoin T., Malier L., Canva M., Brun A., Lévy Y. and Galaup J.P.
« Les organo-minéraux par sol gel et applications à l'optique »
C.R. Acad. Sci. Paris, t. 322, Serie II, pp. 27-43, (1996).

[Boyd 1992] Boyd R. W.
« Nonlinear Optics », Academic Press, 1992

[Bridges 1995] Bridges R. E., Fischer G. L. and Boyd R. W.
« Z-scan measurement technique for non-gaussian beams and arbitrary sample thicknesses »
Optics Letters, vol. 20, n° 17, (1995)

[Brinker 1990] Brinker C.J. and Scherer G.W.
« Sol-gel science »
The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, (1990) London.

[Brochard 1995] Brochard P.
« Réfraction non-linéaire d'origine thermique en solution : étude du régime transitoire »
Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1995)

[Brochard 1997] Brochard P., Grolier-Mazza V. and Cabanel R.
« Thermal nonlinear refraction in dye solutions : a study of the transient regime »
J. Opt. Soc. Am. B, vol.14, n° 2 (1997)

[Brunel 1994] Brunel M., Le Luyer F., Canva M., Brun A., Chaput F., Malier L. and Boilot J.P.
« Reverse saturable absorption in aluminophtalocyanine doped xerogels »
Applied Physics B, **58**, pp. 443-445, (1994).

[Brunel 1995] Brunel M., Canva M., Brun A., Chaput F., Malier L. and Boilot J.P.
« Reverse saturable absorption in aluminophtalocyanines doped xerogels »
MRS Proceeding Symposium Serie 374, « Materials for optical limiting », 281-286, (1995).

[Brunel 1996] Brunel M.
« Étude de matériaux solides solgel présentant la propriété de transmission saturable »
Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1996)

[Brunel 1997] Brunel M., Chaput F., Vinogradov S.A., Campagne B., Canva M., Boilot J. P. and Brun A.
« Reverse saturable absorption in palladium and zinc tetraphenyltetrabenzoporphyrin doped xerogels »
Chemical Physics 218, pp. 301-307 (1997)

[Burzler 1996] Burzler J. M., Hughes S. and Wherrett B. S.
« Split-step Fourier methods applied to model nonlinear refractive effects in optically thick media »
Appl. Phys. B 62, pp. 389-397 (1996)

[Canva 1992] Canva M.
«Étude des propriétés optiques de molécules organiques encagées dans des matrices solides synthétisées par procédé sol-gel. Applications : lasers accordables, mémoires optiques »
Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1992)

[Canva 1994] Canva M., Georges P., Perelgritz J.F., Brun A., Chaput F. and Boilot J.P.
« Improved sol-gel Materials for Efficient Solid-State Dye Lasers »
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. **329**, pp. 279-284 (1994)

[Chapple 1994] Chapple P. B., Staromlynska J. and Mcduff R. G.
« Z-scans studies in the thin- and thick-sample limits »
J. Opt. Soc. Am. B, vol. 11, n° 6 (1994)

[Chaput 1988] Chaput F.
« Précurseurs sol-gel pour l'élaboration de céramique diélectriques »
Thèse de doctorat, Université de Limoges (1988)

[Chen 1996] Chen P., Tomov I. V., Dvornikov A. S., Nakashima M., Roach J. F., Alabran D. M. and Rentzepis P. M.
« Picosecond kinetics and reverse saturable absorption of meso-substituted tetrabenzoporphyrins »
J. Phys. Chem., 100, pp. 17507-17512 (1996)

[Delysse 1997] Delysse S., Raimond P. and Nunzi J. M.
« Two-photon absorption in non-centrosymmetric dyes »
Chemical Physics, vol. 219, n° 2-3, p. 341 (1997)

[Devreux 1993] Devreux F. et al.
« Crossover from scalar to vectorial percolation in silica gelation »
Phys. Rev. E47, 4, p. 2689 (1993)

[Dubois[1] 1996] Dubois A., Canva M., Brun A., Chaput F. and Boilot J.P.
« Photostability of dye molecules trapped in solid matrices »
Applied Optics, **35**, 18, pp. 3193-3199 (1996)

[Dubois[2] 1996] Dubois A., Canva M., Brun A., Chaput F. and Boilot J.P.
« Enhanced photostability of dye molecules trapped in solid xerogels matrices »
Synthesis metals, **81**, pp. 305-308 (1996)

[Durand 1999] *« Étude de la diffusion non linéaire de la lumière induite par des particules de noir de carbone en suspension sous excitation nanoseconde et picoseconde »*
Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1999)

[Ebelmen 1845] Ebelmen M.
« Chimie sur une production artificielle de silice diaphane »
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, **21**, pp. 502-505, (1845).

[Ehrlich 1997] Ehrlich J. E., Wu X. L., Lee I.-Y. S., Heikal A. A., Hu Z.-Y., Röckel H., Marder S. R. and Perry J. W.
« Two-photon absorbing organic chromophores for optical limiting »
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. **479**, pp. 9-15 (1997)

[Feneyrou 1997] Feneyrou P., Doclot O.; Block D., Baldeck P. L., Delysse S. and Nunzi J. M.
« Characterization of the two-photon absorption resonance that is due to the internal charge-transfer transition of a push-pull molecule, 4-(diethylamino)-b-nitrostyrene »
Optics letters, vol. 22, n° 15, p. 1132 (1997)

[Fougeanet 1998] Fougeanet F.
« Étude des mécanismes non linéaires dans des suspensions de particules de noir de carbone. Application à la limitation optique »
Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1998)

[Guha 1985] G. Shekhar, Van Stryland E. W. and Soileau M. J.
« Self-defocusing in CdSe induced by charge carriers created by two-photon absorption »
Optics Letters, vol. 10, n° 6 (1985)

[Gvishi 1996] Gvishi R., Ruland G. and Prasad P.N.
« New laser medium : dye doped sol-gel fiber »
Opt. Commun., vol. **126**, pp. 66-72 (1996)

[Handbook of lasers] Handbook of lasers. The Chemical rubber co.
CRC Press 1971

[Handbook of Chemistry and Physics] Handbook of Chemistry and Physics, 59th edition
CRC Press 1978-1979

[He[1] 1995] He G. S., Bhawalkar J. D., Zhao C. F. and Prasad P. N.
« Optical limiting effect in a two-photon absorption dye doped solid matrix »
Appl. Phys. Lett. **67** (17), (1995)

[He[2] 1995] He G. S. and Gvishi R.
« Two-photon absorption based optical limiting and stabilization in organic molecule-doped solid materials »
Opt. commun., vol. **117**, pp. 133-136 (1995)

[He[3] 1995] He G. S., Xu G. C., Prasad P. N., Reinhardt B. A., Bhatt J. C. and Dillard A. G.
« Two-photon absorption and optical limiting properties of novel organic compounds »
Optics Letters, vol. 20, n° 5 (1995)

[He 1997] He G. S., Yuan L., Cheng N., Bhawalkar J. D., Prasad P. N., Brott L. L., Clarson S. J. and Reinhardt B. A.
« Nonlinear optical properties of new chromophore »
J. Opt. Soc. Am. B, vol.14, n° 5 (1997)

[Henari 1997] Henari F. Z., Callaghan J., Blau W. J., Haisch P. and Hanack M.
« One-photon resonant optical nonlinearity of soluble substituted group IV metallophtalocyanines »
Pure Appl. Opt. 6, pp. 741-748 (1997)

[Henari 1992] Henari F. Z., Callaghan J., Stiel H., Blau W. J. and Cardin D. J.
« Intensity-dependent absorption and resonant optical nonlinearity of C_{60} and C_{70} solutions »
Chem. Phys. Lett., 199, 144 (1992)

[Hermann 1993] Hermann J. A. and McDuff R. G.
« Analysis of spatial scanning with thick optically nonlinear media »
J. Opt. Soc. Am. B, vol. 10, pp. 2056-2064 (1993)

[Hughes 1993] Hughes S., Spruce G., Wherrett B. S., Welford K. R. and Lloyd A. D.
« The saturation limit to picosecond, induced absorption in dyes »
Opt. Commun., vol. 100, pp. 113-117 (1993)

[Hughes 1995]] Hughes S., Burzler J. M, Spruce G. and Wherrett B. S.
« Fast fourier transform techniques for efficient simulation of Z-scan measurements »
J. Opt. Soc. Am. B, vol. 12, n° 10 (1995)

[Hughes 1996] Hughes S. and Wherrett B.
« Multilevel rate-equation anlysis to explain the recent observations of limitations to optical limiting dyes »
Physical Review A, vol. 54, n° 4 (1996)

[Hutchings 1992] Hutchings D. C., Sheik-Bahae M., Hagan D. J. and Van Stryland E. W.
« Kramers-Kronig relations in nonlinear optics »
Optical and Quantum Electronics, 24, pp. 1-30 (1992)

[Ji 1994] Ji W., Kukaswadia A. K., Feng Z. C. and Tang S. H.
« Self-defocusing of nanosecond laser pulses in ZnTe »
J. Appl. Phys. **75** (7), (1994)

[Joudrier 1998] Joudrier V.
« Étude de la diffusion non linéaire et de sa contribution à la limitation optique »
Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1998)

[Kemnitz 1997] Kemnitz K., Pfeifer L., Paul R. and Coppey-Moisan M.
« Novel detectors for fluorescence lifetime imaging on the picosecond time scale »
Journal of fluorescence, vol. 7, n° 1 (1997)

[König 1996] König K., Simon U. and Halbhuber K.-J.
« 3D resolved two-photon fluorescence microscopy of living cells using a modified confocal laser scanning microscope »
Cellular and Molecular Biology 42 (8), pp. 1181-1194 (1996)

[Klimov 1997] Klimov, V; Smilowitz, L; Wang, H; Grigorova, M; Robinson, J M; Koskelo, A; Mattes, B R; Wudl, F and McBranch, D W
« Femtosecond to nanosecond dynamics in fullerenes: Implications for excited-state optical nonlinearities »
Research on chemical intermediates, vol. 23, n° 7, p. 587 (1997)

[Krauss 1994] Krauss T. D. and Wise F. W.
« Femtosecond measurement of nonlinear absorption and refraction in CdS, ZnSe and ZnS »
Appl. Phys. Lett. **65** (14), (1994)

[Les lasers au laboratoire] « Les lasers au laboratoire », Groupe d'études de prévention, CEA.

[Li 1997] Li H., Zhou F., Zhang X. and Ji W.
« Bound electronic Kerr effect and self-focusing induced damage in second-harmonic-generation crystals »
Opt. commun., vol. 144, pp. 75-81 (1997)

[Malier 1992] Malier L., Boilot J.P., Chaput F. and Devreux F.
« Nuclear-magnetic-resonance study of silica-gelation kinetics »
Phys. Rev. A 46, 2, pp. 959-962 (1992)

[Marsh 1987] Marsh K.N.,
Editor, Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties, Blackwell Scientific Publication, Oxford (1987)

[Miles 1994] Miles P.A.
« Bottleneck optical limiters : the optimal use of excited-state absorbers »
Applied Optics, vol. 33, n° 30, pp. 6965-6979 (1994).

[Milward 1991] Milward J. R., Ji W., Kar A. K., Pidgeon C. R. and Wherrett B. S.
« Electronic self-defocusing of nanosecond laser pulses in bulk ZnSe »
J. Appl. Phys. **69** (10), (1991)

[Murdin 1993] Murdin B.N.
« Magneto-optical and nonlinear optical spectroscopy of semiconductors »
PhD Thesis, Herriot-Watt University, Edinburgh

[Mukherjee 1993] Anadi Mukherjee
« Two-photon pumped upconverted lasing in dye doped polymer waveguide »
Appl. Phys. Lett. **62** (26), 28 (1993)

[Okoshi 1990] Okoshi T. and Kitazawa S.
« The beam propagation method »
in Analysis Methods for Electromagnetic Wave Problem, p. 341, E. Yamashita, ed. (Artech Boston, Mass., 1990)

[Perry 1994] Perry J. W., Mansour K., Marder S. R., Perry K. J., Alvarez D. and Choong I.
« Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phtalocyanines »
Opt. Lett., vol.19, n° 9, p.625 (1994)

[Perry 1997] Perry J. W.
« Organic and metal-containing reverse saturable absorbers for optical limiters »
Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers, Chap. 13, p. 813
Eds Nalwa & Miyata, CRC Press (1997)

[Pittman 1997] Pittman M.
« Étude de la propagation d'impulsions laser subpicosecondes en milieux moléculaires à absorption photoinduite »
Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1997)

[Pott 1746] Pott J.M.
« Lithogeoynoside Vergl. II »
4, 41, (1746).

[Rhee 1996] Rhee B. K., Byun J. S. and Van Stryland E. W.
« Z-scan using circularly symmetric beams »
J. Opt. Soc. Am. B, vol.13, n° 12 (1996)

[Riehl 1995] Riehl D., Chaput F., Roustamian A., Lévy Y. and Boilot J.P.
« Second-order optical nonlinearities of azo chromophores covalently attached to sol-gel matrix »
Chem. Phys. Letters, 245, pp. 26-40 (1995)

[Said 1995] Said A. A., Xia T, Dogariu A., Hagan D. J., Soileau M. J., Van Stryland E. W. and Mohebi M.
« Measurement of the optical damage threshold in fused quartz »
Applied Optics, vol. 34, n° 18, p. 20 (1995)

[Said 1997] Said A.A., Xia T., Hagan D.J., Van Stryland E.W. and Sheik-Bahae M.
« Nonlinear absorption and refraction in CuCl at 532 nm »
J. Opt. Soc. Am. B, vol.14, n° 4 (1997)

[Sheik-Bahae 1990] Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T. H., Hagan D. J. and Van Stryland E. W.
« Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam »
IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 26, n° 4 (1990)

[Soileau 1989] Soileau M.J.
« Laser-induced damage and the role of self-focusing »
Optical Engineering 28 (10), pp. 1133-1144 (1989)

[Su 1998] Su W. and Cooper T. M.
« Investigation of reverse-saturable absorption in brominated porphyrins »
Chem. Mater. 10, pp. 1212-1213 (1998)

[Strickler 1991] Strickler J. M. and Webb W. W.
« Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation »
Optics Letters, vol. 16, n° 22 (1991)

[Theocaris 1997] Theocaris P. S.
« Light scaterring from laser-damaged speckled surfaces »
Applied Optics, vol. 36, n° 33 (1997)

[Thylen 1983] Thylen L.
« The beam propagation method: an analysis of its applicability »
Optical and Quantum Electronics, 15, pp. 433-439 (1983)

[Tilton 1941] Tilton, L. W., J. Opt. Soc. Am., vol. 32, n° 71, 1941.

[Tutt 1993] Tutt L. W. and Boggess T. F.
« A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials »
Prog. Quant. Electr., vol. 17, pp. 299-338 (1993)

[Van Roey 1981] Van Roey J., van der Donk J. and Lagasse P. E.
« Beam-propagation method: analysis and assessment »
J. Opt. Soc. Am, vol. 71, n° 7 (1981)

[Van Stryland 1993] Van Stryland E.W., Sheik-Bahae M., Said A.A. and Hagan D.J.
« Characterization of nonlinear absorption and refraction in advanced materials »
Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 1852, 135 (1993)

[Wang 1994] Wang J., Sheik-Bahae M., Said A. A., Hagan D. J. and Van Stryland E. W.
« Time-resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities »
J. Opt. Soc. Am. B, vol. 11, n° 6 (1994)

[Wei 1992] Wei T. H., Hagan D. J., Sence M. J., Van Stryland E. W., Perry J. W. and Coulter D. R.
« Direct measurements of nonlinear absorption and refraction in solutions of phtalocyanines »
Appl. Phys. B 54, pp. 46-51 (1992)

[Xia 1994] Xia T., Hagan D. J., Sheik-Bahae M. and Van Stryland E. W.
« Eclipsing Z-scan measurement of $\lambda/10^4$ wave-front distortion »
Optics Letters, vol. 19, n° 5 (1994)

[Xu 1993] Xu C. and Webb W. W.
« Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm »
J. Opt. Soc. Am. B, vol. 13, n° 3 (1993)

[Zhao 1993] Zhao W. and Palffy-Muhoray P.
« Z-scan using top-hat beams »
Appl. Phys. Lett. **63** (12), (1993)

RÉSUMÉ

Ce mémoire est consacré à l'étude de certaines propriétés optiques non linéaires de nouvelles molécules organiques piégées dans des matrices solides xérogel et polymère. Ces travaux concernent divers processus non linéaires présents dans ces matériaux solides dans le but de préserver les détecteurs photoniques tels que l'œil ou les capteurs CCD contre l'agression laser. Ces matériaux fonctionnent comme des limiteurs optiques passifs : ils réagissent à la présence d'un rayonnement laser impulsionnel suffisamment intense en affaiblissant la luminance transmise.

Les molécules piégées dans les matrices solides peuvent conserver leurs propriétés optiques pendant plusieurs mois, voire même plusieurs années. Nous avons montré que la qualité de la protection de ces échantillons solides est comparable à celle obtenue avec des milieux liquides. Parmi les différents mécanismes non linéaires, nous avons étudié les processus : d'absorption saturable inverse (ASI) avec des chromophores de la famille des phtalocyanines et des porphyrines, de réfraction non linéaire (RNL) et d'absorption à deux photons (ADP). L'utilisation de lasers impulsionnels de durée nanoseconde, picoseconde et sub-picoseconde nous a permis d'évaluer la contribution des différents processus mis en jeu grâce à un grand nombre d'expériences. La plupart de ces mécanismes peuvent en effet se produire simultanément : nous avons mis en évidence par des expériences de Z-scan que des matrices solides dopées avec des chromophores ASI présentent également de la RNL. Des molécules organiques du type quadripolaire exhibant le mécanisme ADP semblent posséder une forte absorption des états excités, comme pour les ASI. Enfin, nous avons abordé l'étude du processus de diffusion induite dans un milieu inhomogène composé d'une matrice xérogel poreuse adaptée en indice avec un mélange de solvants aux propriétés non linéaires. Afin d'expliquer de manière satisfaisante la plupart des mesures expérimentales, nous proposons des simulations numériques basées sur la technique de la BPM.

L'exploitation d'un seul mécanisme n'est pas toujours suffisante pour assurer une protection idéale. On peut alors envisager utiliser une combinaison de plusieurs mécanismes pour accroître l'efficacité du système limiteur optique et pour bénéficier d'une protection large bande spectrale.

MOTS CLÉS :

Limitation optique
Phtalocyanines et porphyrines
Absorption saturable inverse
Réfraction non linéaire
Optique non linéaire
Beam propagation method (BPM)
Absorption à deux photons
Diffusion non linéaire