



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisations d'une nouvelle famille de copolymères fluorés pour l'optique non linéaire quadratique

Khaled Mohamad Aljoumaa

► **To cite this version:**

Khaled Mohamad Aljoumaa. Synthèse et caractérisations d'une nouvelle famille de copolymères fluorés pour l'optique non linéaire quadratique. Chimie. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2008. Français. NNT: . tel-00341976

**HAL Id: tel-00341976**

**<https://theses.hal.science/tel-00341976>**

Submitted on 26 Nov 2008

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

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



**THESE DE DOCTORAT  
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

**Présenté par  
Monsieur Mohamad Khaled ALJOUMAA**

**Pour obtenir le grade  
DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

**Domaine  
Sciences physiques**

**Sujet de thèse**

**Synthèse et caractérisations d'une nouvelle famille de  
copolymères fluorés pour l'optique non linéaire quadratique**

**Thèse soutenue à Cachan le 21 juillet 2008 devant le Jury composé de :**

<b>Mme</b>	<b>Isabelle LEDOUX</b>	<b>Professeur</b>	<b>Présidente du jury</b>
<b>Mme</b>	<b>Chantal ANDRAUD</b>	<b>Directeur de Recherche</b>	<b>Rapporteuse</b>
<b>M.</b>	<b>Pierre LE BARNY</b>	<b>Ingénieur de Recherche</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M.</b>	<b>François HENRY</b>	<b>Chargé de Recherche</b>	<b>Examineur</b>
<b>M.</b>	<b>Jianfu DING</b>	<b>Chercheur NRC</b>	<b>Examineur</b>
<b>M.</b>	<b>Jacques DELAIRE</b>	<b>Professeur</b>	<b>Directeur de thèse</b>

Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire  
PPSM - UMR 8531  
Ecole Normale Supérieure de Cachan  
61, avenue du Président Wilson  
94235 Cachan Cedex

## Résumé

### **Synthèses et caractérisations d'une nouvelle famille de copolymères fluorés pour l'optique non linéaire quadratique**

Différents types de copolymères fluorés de poly (arylène éther) ont été synthétisés par polycondensation, le remplacement des groupes C-H par des groupes C-F permettant de diminuer les pertes optiques à 1,55  $\mu\text{m}$  en vue d'applications dans le domaine des télécommunications.

Dans ce but, différents types de chromophores, qui contiennent des groupes accepteurs tricyanovinyle ont été synthétisés; ensuite ils ont été greffés de manière covalente sur ces polymères afin d'avoir de bonnes propriétés en ONL du second ordre. Les analyses thermiques ont montré des stabilités thermiques jusqu'à 350 °C et des températures de transition vitreuse élevées ( $T_g > 160$  °C). Les indices de réfraction mesurés par ellipsométrie sont voisins de 1.55.

Les coefficients de susceptibilité non linéaire de second ordre ( $d_{33}$ ) déterminés par génération de second harmonique (GSH) des différents films orientés sous champ électrique (décharge Corona) ont été trouvés voisins de 15  $\text{pm.V}^{-1}$  à 1,907  $\mu\text{m}$ , et une stabilité thermique de l'orientation a été observée jusqu'à 130 °C. Pendant les orientations, une chute réversible du signal de GSH au cours du refroidissement a été observée autour de 120 °C. Différents hypothèses ont été étudiées pour expliquer cette chute. Finalement l'existence d'une sous-transition vitreuse dans les copolymères fluorés a été mise en évidence par analyse diélectrique. Son origine semble fortement liée aux interactions dipolaires inter-chaînes.

## Summary

### **Synthesis and characterization of a new family of fluorinated copolymers for quadratic non linear optics**

Different types of fluorinated copolymers poly (arylene ether) were synthesized by polycondensation, the substitution of C-H groups by C-F groups leading to a decrease of the optical losses at 1.55  $\mu\text{m}$ , which is interesting for the applications in the telecommunications domain.

In order to accomplish this purpose, various types of chromophores, which contain tricyanovinyle groups as acceptor groups have been synthesized, and then they have been grafted on these polymers to have good properties in second order nonlinear optics NLO. Thermal analysis shows high thermal stability up to 350 °C and high glass transition temperature ( $T_g > 160$  °C). The refractive indices which were measured by ellipsometry were around 1.55.

The second order susceptibility NLO coefficients ( $d_{33}$ ) determined by second harmonic generation (SHG) of the various films poled by electric field (Corona discharge) were found around 15  $\text{pm.V}^{-1}$  at 1.907  $\mu\text{m}$ , and the thermal stability of poled films has been observed up to 130 °C. During the poling, a reversible fall of the SHG signal during the cooling has been observed around 120 °C. Various hypotheses have been studied to explain this fall. Finally the existence of a sub-glass transition in fluorinated copolymers was highlighted by dielectric analysis. Its origins seems strongly linked to inter-chains dipolar interactions.

## Remerciement

Cette thèse a été réalisée à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, au laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires dirigé par le Professeur Jacques Delaire, en collaboration avec le Chercheur Jianfu Ding à L'Institut de Technologie des Procédés Chimiques et de l'Environnement (ICPET) à Ottawa.

Avant tout je tiens à remercier chaleureusement le Professeur Jacques Delaire qui a dirigé mon travail de thèse. Je le remercie sincèrement de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir permis de mener ce travail dans les meilleures conditions. Je tiens aussi à lui exprimer ma gratitude pour ses précieux conseils, sa grande disponibilité, malgré ses nombreuses responsabilités, sa patience lors de la correction de ce manuscrit, et sans oublier sa grande gentillesse. J'espère que ces quelques mots pourront rendre un juste hommage et exprimer ma profonde gratitude.

Je remercie aussi vivement le Professeur Isabelle Ledoux (Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire à l'ENS de Cachan) pour avoir accepté de présider mon jury d'examen. Je voudrais aussi exprimer ma gratitude au Directeur de recherche Chantal Andraud (Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon) et l'Ingénieur de recherche Pierre le Barny (Laboratoire Chimie de Matériaux Organiques, THALES R&T) d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je voudrais ensuite remercier le Chercheur Jianfu Ding, pour le temps qu'il a consacré pour notre collaboration pour la synthèse de différents copolymères qu'on a étudiés, pour les riches discussions que nous avons eu pour mener ce travail, et pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail. Je tiens aussi à lui exprimer toute ma reconnaissance de m'avoir encadré durant mon séjour dans son laboratoire à l'ICPET à Ottawa pendant deux mois. Je le remercie aussi pour sa gentillesse et de sa grande disponibilité.

Les mesures diélectriques n'étaient pas possibles sans le Chargé de recherche François Henry (Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est) qui nous a ouvert son laboratoire pour faire ses mesures, et qui m'a appris beaucoup sur cette méthode de mesure. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour le temps qu'il a consacré à l'étude et à l'interprétation

des ces mesures pour enrichir ce travail. Les discussions scientifiques que nous avons eues, ont été toujours fructueuses et très riche. Je le remercie pour sa gentillesse et sa grande disponibilité, et pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

J'ai beaucoup appris sur les mesures ellepsométrie au laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire à l'ENS de Cachan, grâce au Professeur Chi Thanh Nguyen qui m'a initié aux mesures, je tiens à le remercier pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Au sein de laboratoire PPSM, j'ai été aidé, conseillé par plusieurs personnes, que je tiens aussi à remercier chaleureusement :

Le Professeur Keitaro Nakatani de PPSM, qui m'a initié aux mesures EFISH. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour sa gentillesse et son soutien lors de cette thèse, et je suis très reconnaissant à toute son équipe. La Maître de conférence Elena Ishow de PPSM pour son aide dans la synthèse des chromophores et ses précieux conseils sur la synthèse. Arnaud Brosseau pour les mesures AFM, FTIR, DSC. Le Chargé de recherche Rémi Métivier pour les discussions enrichissantes qu'on a eu. Arnaud Spangenberg (un grand merci, et bonne chance pour la soutenance et pour ton post-doc).

Je remercie enfin toutes les personnes du laboratoire PPSM pour leur gentillesse, leur soutien lors de cette thèse, et pour l'ambiance chaleureuse, Le Maître de conférence Gilles Clavier pour son aide dans les calculs théoriques, l'utilisation de Gaussian et dans la synthèse. Sans oublier Jacky Fromont le roi de l'informatique, qui m'a supporté toute la durée de mon séjour au PPSM. André Husson notre secrétaire au grand cœur qui est toujours là pour toutes les questions administratives. Robert Pansu, Pierre Audebert, Fabien, Rachel, Cécile, Valérie Alain, Isabelle, Joanne, Jean-Jacques, Laurent, Stephane, Jean-Pierre, Emilie, Carine, Zenji, Béatrice, Gong, Thanh, Valérie Genot, Hélène, Yasukuni, Jean-Batiste, Minh, Vincent, Sophie, Serge

Enfin, je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes parents de m'avoir permis d'aller jusqu'au bout et qui se sont déplacé pour assister à ma soutenance, à mes sœurs et mes frères, et à toute ma belle familles, pour leur soutien et leur encouragement.

Le dernier des remerciements, je le garde pour ma femme Rima, mon grand amour, elle a partagé avec moi ces derniers mois de stress et elle a réssui à me supporter, je lui serai toujours reconnaissant. Merci pour toi mon petit ange Julia, pour être si sage et si gentille pendant la rédaction de ce manuscrit.

# **TABLE DES MATIERES**

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I: les polymères pour l'optique non linéaire</b> .....	<b>5</b>
1. L'optique non linéaire.....	5
1.1. L'optique non linéaire à l'échelle microscopique et macroscopique .....	6
1.2. Génération de second harmonique (GSH).....	7
1.3. Applications : GSH, modulateur electro-optique.....	12
2. Molécules pour l'optique non linéaire .....	16
2.1. Molécule dipolaire (ou molécule push-pull).....	18
2.2. Composés moléculaires octupolaires.....	21
2.3. Conclusion: avantages et inconvénients des matériaux organiques.....	22
3. Matériaux organiques et hybrides pour l'ONL.....	23
3.1. Matériaux sol-gel et hybrides.....	23
3.2. Matériaux organiques non centrosymétriques .....	25
3.3. L'état de l'art dans le domaine des matériaux polymères pour l'ONL .....	28
3.3.1. Les polymères dopés (guest-host) .....	29
3.3.2. Les polymères avec chromophore en chaîne principale (type Y).....	30
3.3.3. Les polymères avec chromophores greffées (side-chain) .....	31
3.3.4. Stabilité de l'orientation.....	33
3.3.4.1. Les matrices à haute température de transition vitreuse .....	33
3.3.4.2. Les polymères réticulables .....	34
3.3.5. Les polymères fluorés pour l'optique non linéaire .....	36
4. Conclusion.....	38
5. Références .....	39
<b>Chapitre II: Synthèse et caractérisation physico-chimique des polymères fluorés</b> .....	<b>50</b>
1. Synthèse des chromophores .....	51
1.1. Synthèse du chromophore Azo-CN et Azo-NO <sub>2</sub> .....	53
1.2. Synthèse du chromophore Alkyl-TCVT et du chromophore monoAlkyl-TCVT.....	54
1.3. Synthèse du chromophore Ph-DFMN et du chromophore Ph-TCVT .....	56
2. Synthèse des copolymères fluorés .....	57
2.1. Les chromophores fixés dans la chaîne principale du copolymère ( T ou Y) .....	58
2.1.1. Changement de chaîne principale.....	60
2.1.1.1. Le copolymère PBA-TCVT.....	60
2.1.1.2. Le copolymère FPAEAlkyl-Ph-DFMN .....	60

2.2.	<i>Les chromophores greffés en groupes pendants</i>	61
3.	<i>Caractérisation physico-chimique des copolymères</i>	63
3.1.	<i>Détermination du taux de greffage</i>	63
3.2.	<i>Distribution de masse molaire en nombre et en poids</i>	66
3.3.	<i>Températures de transition vitreuse des copolymères</i>	67
3.4.	<i>Température de début de dégradation sous Azote et sous Air</i>	69
4.	<i>Préparation et caractérisation des échantillons pour l'ONL</i>	71
4.1.	<i>Préparation de la solution de copolymère</i>	72
4.2.	<i>Dépôt des échantillons en film mince</i>	72
4.3.	<i>Confection des films minces</i>	73
4.4.	<i>Evaporation du solvant</i>	73
5.	<i>Caractérisation des dépôts de copolymère : épaisseur et indice de réfraction</i>	74
5.1.	<i>Mesure d'épaisseurs</i>	74
5.2.	<i>Mesure de l'homogénéité et de l'état de la surface par micro AFM</i>	75
5.3.	<i>Propriétés optiques linéaires des copolymères</i>	76
5.3.1.	<i>Spectres d'absorption UV-visible</i>	76
5.3.2.	<i>Mesures d'indices de réfraction</i>	79
5.3.2.1.	<i>Principe de la mesure</i>	79
5.3.2.2.	<i>Préparation des échantillons à mesurer</i>	84
5.3.2.3.	<i>Résultat des mesures</i>	85
6.	<i>Conclusion</i>	86
7.	<i>Références</i>	88
	<b><i>Chapitre III: Orientation dipolaire des polyéthers ONL suivie in situ</i></b>	<b>90</b>
1.	<i>Orientation des chromophores</i>	90
1.1.	<i>Le principe des différentes méthodes utilisées pour orienter les chromophores</i>	90
1.1.1.	<i>Orientation par effet corona</i>	90
1.1.2.	<i>Orientation par des électrodes</i>	93
1.1.3.	<i>Orientation photo-assistée</i>	94
1.1.4.	<i>Orientation tout optique</i>	94
1.2.	<i>Le dispositif expérimental de mesure de GSH in-situ</i>	94
1.3.	<i>Optimisation de la haute tension et de la température</i>	97
2.	<i>Mesure du signal de second harmonique</i>	101
3.	<i>Origines possibles de la chute du signal de GSH</i>	112

3.1.	<i>L'hypothèse d'une sous transition vitreuse</i> .....	112
3.2.	<i>La cristallisation des films orientés</i> .....	113
3.3.	<i>Les effets de la structure des copolymères</i> .....	114
3.3.1.	<i>Rôle de la rigidité des liaisons entre le chromophore et la chaîne principale</i> .....	114
3.3.2.	<i>Rôle de la rigidité de la chaîne principale</i> .....	118
3.3.3.	<i>Effet des groupes dipolaires de la chaîne principale</i> .....	119
3.3.4.	<i>Le chromophore en chaîne pendante</i> .....	121
4.	<i>Analyse thermodiélectrique (dielectric analyzer DEA)</i> .....	124
4.1.	<i>Introduction de la constante diélectrique et notations</i> .....	124
4.2.	<i>Relaxation moléculaire</i> .....	126
4.3.	<i>Intérêt dans le cadre de notre étude</i> .....	129
4.4.	<i>L'appareillage de la mesure diélectrique</i> .....	130
4.5.	<i>Résultats des mesures diélectriques</i> .....	131
5.	<i>Simulation numérique des changements conformationnels des chaînes de polymères</i> ...	136
5.1.	<i>Le Principe de DFT</i> .....	136
5.2.	<i>Résultats des simulations</i> .....	139
6.	<i>Conclusion</i> .....	142
7.	<i>Références</i> .....	144
	<b><i>Chapitre IV: Les susceptibilités de second ordre des copolymères fluorés</i></b> .....	<b>147</b>
1.	<i>Efficacité des chromophores en ONL du second ordre</i> .....	147
1.1.	<i>Introduction à la technique EFISH</i> .....	147
1.2.	<i>Montage expérimental</i> .....	148
1.3.	<i>Principe de la mesure EFISH</i> .....	149
1.4.	<i>Détermination expérimentale des valeurs de <math>\mu\beta</math></i> .....	151
1.4.1.	<i>Etalonnage de la cellule d'EFISH</i> .....	151
1.4.2.	<i>Moment dipolaire des chromophores</i> .....	153
1.4.3.	<i>Résultats des mesures EFISH</i> .....	153
2.	<i>Efficacité des films des copolymères fluorés en ONL du second ordre</i> .....	156
2.1.	<i>Montage expérimental</i> .....	156
2.2.	<i>Résultats des mesures</i> .....	157
3.	<i>Stabilité du signal de second harmonique de films thermo-orientés:</i> .....	162
3.1.	<i>Montage et principes expérimentaux:</i> .....	162
3.2.	<i>Résultats expérimentaux:</i> .....	162

4. <i>Conclusion</i> .....	164
5. <i>Références</i> .....	165
<b><i>Conclusions générales et perspectives</i></b> .....	<b>167</b>
<b><i>Annexe: Protocoles de Synthèses</i></b> .....	<b>171</b>

# **INTRODUCTION**

# Introduction

Les matériaux polymères sont nés d'une politique de recherche scientifique intensive menée au XX<sup>ème</sup> siècle destinée à tirer de nombreux avantages de l'utilisation d'une telle classe de matériaux. L'application des matériaux polymères dans des secteurs innovants, compte tenu de conditions de sollicitation élevée, s'est révélée possible grâce aux progrès réalisés en conception, permettant la réalisation de nouveaux composants dotés de caractéristiques optimales <sup>[6]</sup>. La chimie des polymères permet de maîtriser et de faire évoluer les caractéristiques intrinsèques du matériau afin de le rendre compatible avec des applications.

De plus, l'avancement dans le domaine des lasers a conduit à la mise en évidence de phénomènes non linéaires et de leurs applications. Une des premières applications du laser a été démontrée par Franken et al. par la génération de second harmonique (GSH) d'un laser en focalisant le faisceau sur un monocristal de quartz <sup>[14]</sup>. Puis, ces dernières années, des activités des recherches importantes ont eu pour but d'optimiser les matériaux organiques actifs en optique non linéaire (ONL) afin d'obtenir des propriétés linéaires supérieures à celles des cristaux inorganiques comme le niobate de lithium <sup>[15-19]</sup>.

En conséquence, de nombreux composants constitués de matériaux polymères et destinés aux fonctions de l'optique intégrée ont vu le jour depuis la dernière décennie <sup>[5]</sup>. Ainsi, une vaste gamme d'applications liée au développement des télécommunications par voie optique s'est développée avec la mise au point d'interrupteurs optiques, coupleurs, filtres, atténuateurs et modulateurs <sup>[1-3, 8-10,13]</sup>.

De plus, l'ingénierie moléculaire associée aux polymères se révèle extraordinairement générique en matière de création de systèmes multifonctionnels de plus en plus variés dans le monde de la photonique intégrée, et dans les activités de développement de nouveaux dispositifs au travers des divers secteurs que peuvent impliquer les télécommunications <sup>[4]</sup>. Plusieurs classes de polymères sont utilisées en optique intégrée incluant par exemple les acrylates, polyimides, polyesters et polycarbonates.

Ensuite, les développements des télécommunications à 1,55  $\mu\text{m}$ , longueur d'onde choisie à cause de la bonne transparence des fibres de silice, ont nécessité des matériaux à

faible perte optique pour pouvoir transporter les données à longue distance. Les recherches se sont donc dirigées vers l'optimisation de matériaux polymères pour ces longueurs d'onde. D'où l'émergence de nouvelles familles de copolymères fluorés, portant des groupes CF à la place des groupes CH, ce qui diminue les pertes optiques à 1,55  $\mu\text{m}$ . Les travaux de recherche sur les copolymères fluorés pour l'optique non linéaire sont encore limités [7,11,12].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons particulièrement aux copolymères fluorés pour l'optique non linéaire de second ordre. Notre choix s'est porté sur la famille des poly(arylène éther) fluorés [20] qui sont synthétisés par l'équipe de M.Day à l'ICPET, à Ottawa (Canada) pour des applications en guides d'onde passifs. Notre travail porte sur la synthèse de copolymères actifs en ONL de second ordre à base de ces polymères, et sur l'étude de leurs performances comme matériau ONL.

La thèse se divise en quatre chapitres; dans le premier chapitre, nous allons présenter le domaine de l'optique non linéaire au travers d'une description des effets et des applications qui y sont associés. Puis nous décrirons les molécules actives et les matériaux organiques utilisés pour l'optique non linéaire de second ordre, et enfin l'état de l'art des matériaux polymères destinés aux applications de l'optique non linéaire de second ordre.

Ensuite, dans le chapitre II, nous décrivons la synthèse de certains chromophores utilisés dans cette thèse, et la synthèse des poly(arylène éthers) fluorés couplés avec ces chromophores, et enfin nous présentons les différentes caractérisations de ces copolymères, principalement les caractérisations physico-chimiques et optiques linéaires.

La mise en œuvre des copolymères fluorés sous forme des films orientés est étudiée au chapitre III. Dans ce chapitre, nous mettons en évidence et étudions un phénomène très peu décrit qui consiste en une désorientation du matériau au cours du refroidissement, malgré la présence du champ électrique statique nécessaire à l'orientation.

Dans le dernier chapitre, les efficacités des différents chromophores et différents copolymères synthétisés en ONL de second ordre seront présentées, puis la stabilité thermique et temporelle de la réponse non linéaire des copolymères sera étudiée.

## Référence

1. V. V. Ivanov, V. A. Markelov, M. A. Novikov, S. S. Ustavshchikov, "Differential low-coherence interferometry for in-situ diagnostics of transparent structures", Technical Physics Letters, vol. 30, n°5, pp. 389-391, **2004**.
2. S. S. Lee, Y. S. Jin, Y. S. Son, "Variable optical attenuator based on a cutoff modulator with tapered waveguides in polymers", Journal of Lightwave Technology, vol. 17, n°12, pp. 2556-2561, **1999**.
3. Y. Shuto, S. Tomaru, M. Hikita, M. Amano, "Optical intensity modulators using diazo-dye-substituted polymer channel waveguides", IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 31, n°8, pp. 1451-1460, **1995**.
4. P. Nagtegaale, J. Zyss, H. Kelderman, A. Leinse, M. Diemeer, A. Driessen, "Vers une nouvelle filière de composants et sous-systèmes à base de matériaux hybrides et de polymères pour les télécommunications optiques", Journées Nationales de l'Optique Guidée, Paris, **2004**.
5. L. Eldada, "Polymer integrated optics: promise vs. practicality", Proceedings SPIE, vol. 4642, **2002**.
6. R. Bodén, M. Lehto, U. Simu, G. Thornell, K. Hjort, J-A. Schweitz, "A polymeric paraffin actuated high pressure micropump", Sensors and Actuators A: Physical, vol. 127, pp. 88-93, **2006**.
7. T. Ushiwata, E. Okamoto, K. Komatsu, T. Kaino, A.K.-Y. Jen, "Novel fluorine-containing second-order NLO polymers with high glass transition temperature", Opt. Mater., 21, 61-65, **2002**.
8. A. Donval, E. Toussaere, R. Hierle, J. Zyss, "Polarization insensitive electro-optic polymer modulator", Journal of Applied Physics, vol. 87, pp. 3258-3262, **2000**.
9. S. S. Lee, S. Y. Shin, "Polymeric digital optical switch incorporating linear branch with modified coupling region", Electronics Letters, vol. 35, n°15, pp. 1245-1246, **1999**.
10. S. W. Ahn, S. Y. Shin, "Grating-assisted codirectional coupler filter using electrooptic and passive polymer waveguides", Proceedings of Integrated Photonics Research, Monterey, **2001**.
11. L. Bes, A. Rousseau, B. Boutevin, R. Mercier, E. Toussaere, J. Zyss, "Synthesis and characterization of fluorinated crosslinkable oligoimides with linear and nonlinear optical properties", J. of Optics A- Pure and Applied Optics 4, 261-266, **2002**.
12. Z. Lu, P. Shao, J. Li, J. Hua, J. Qin, A. Qin, C. Ye, "Two novel fluorinated poly(arylene ethers) with pendant chromophores for second-order nonlinear optical application", Macromolecules 37, 7089-7096, **2004**.
13. H. Ma, A.K.-Y. Jen, L.R. Dalton, "Polymer-Based Optical Waveguides: Materials, Processing, and Devices", Advanced Materials, **14**, 1339-1365, **2002**.
14. P. Franken, A. Hill, C. Peters, G. Weinreich, "Generation of optical harmonics", Phys. Rev. Lett. 7 (1961) 118.
15. A. Yariv and P. Yeh. *Optical waves in crystals*. Wiley New York, **1984**.
16. L.R. Dalton. *Rational design of organic electro-optic materials*. J. Phys.: Condens. Matter, 15: R897-R934, **2003**.
17. S.S. Lee, S.M. Garner, V. Chuyanov, H. Zhang, W.H. Steier, F. Wang, L.R. Dalton, A. Udupa, and H.R. Fetterman. "Optical intensity modulator based on a novel electrooptic polymer incorporating high  $\mu\beta$  chromophore". QuantumElectronics, Journal of IEEE, 36(5): 527-532, **2000**.
18. C. Zhang, L.R. Dalton, M.C. Oh, H. Zhang, and W.H. Steier. "Low V- $\pi$  electrooptic modulators from CLD-1: Chromophore design and synthesis, material processing, and characterization". Chem. Mater., 13(9): 3043-3050, **2001**.

19. Kim HK, Kang SJ, Choi SK, Min YH, Yoon CS. *Highly efficient; organic/inorganic hybrid nonlinear optic materials via sol–gel process: synthesis, optical properties, and photobleaching for channel waveguides*. Chem Mater **1999**;11(3):779–88.
20. J. Ding, F. Liu, M. Li, M. Day, M. Zhou, *Fluorinated poly(arylene ether ketone)s bearing pentafluorostyrene moieties prepared by a modified polycondensation*, J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem., 40, 4205-4216, **2002**.

# CHAPITRE I

# Chapitre I

## Les polymères pour l'optique non linéaire

En guise d'introduction et pour mieux situer le contexte de ce travail, nous rappelons dans cette partie les bases de l'optique non linéaire de second ordre avant de m'intéresser plus spécifiquement aux travaux sur les matériaux organiques amorphes (les polymères).

Dans ce chapitre, organisé en trois parties, nous présenterons d'abord le domaine de l'optique non linéaire au travers d'une description des effets et des applications qui y sont associées. Puis, dans une seconde partie, nous décrirons les molécules actives utilisées pour l'optique non linéaire. La troisième partie traitera enfin des matériaux organiques et hybrides destinés aux applications de l'optique non linéaire de second ordre.

### 1. L'optique non linéaire<sup>[1-5]</sup>

L'optique non linéaire (ONL) concerne les phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique soumis à une onde électromagnétique de forte intensité. Ces phénomènes proviennent de la modification de la distribution des charges à l'équilibre dans le milieu considéré sous l'effet du champ électrique associé à une onde électromagnétique. Le développement de l'optique non linéaire est lié à celui des lasers. Les effets non linéaires majeurs ont en effet été découverts dans les années qui suivirent la découverte de l'effet laser par Maiman et Collins en 1960<sup>[6,7]</sup>. La première observation d'effet optique non-linéaire remonte à 1961 où Franken et coll. ont réalisé une expérience de génération de second harmonique à l'aide d'une lame de quartz éclairée par un laser à rubis à une longueur d'onde de 694.3 nm<sup>[8]</sup>. Ensuite, en 1962 la génération de troisième harmonique fut mise en évidence<sup>[9]</sup>. Enfin, en 1963 les premières expériences sur la modulation d'indice de réfraction par effet électro-optique furent réalisées<sup>[10-11]</sup>.

### **1.1. L'optique non linéaire à l'échelle microscopique et macroscopique**

Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu, le champ électrique oscillant  $\vec{E}$  qui lui est associé modifie la distribution des charges des atomes ou des molécules et fait apparaître des dipôles induits. Suivant l'échelle, la modification de distribution des charges ne porte pas le même nom. A l'échelle microscopique, on parle de déformation du nuage électronique d'une molécule ou d'un atome soumis à un champ électrique et il en résulte l'apparition d'un moment dipolaire induit  $\mu$ , comme le décrit l'équation suivante :

$$\mu = \varepsilon_0 (\alpha \cdot E_l + \beta \cdot E_l \cdot E_l + \gamma \cdot E_l \cdot E_l \cdot E_l + \dots) \quad \text{I-1}$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide,  $E_l$  est le champ électrique local,  $\alpha$  est le tenseur de polarisabilité linéaire,  $\beta$  et  $\gamma$  sont respectivement les tenseurs d'hyperpolarisabilités quadratique et cubique. Ces tenseurs sont liés à la nature des liaisons entre les atomes ou dans les molécules du milieu, comme nous le verrons dans le paragraphe (I-2).

A l'échelle macroscopique, c'est le champ extérieur  $E$  et la somme des moments dipolaires induits que l'on considère, appelée polarisation induite  $P$ . Cette polarisation s'écrit par analogie :

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E \cdot E + \chi^{(3)} E \cdot E \cdot E + \dots) \quad \text{I-2}$$

où les  $\chi^{(i)}$ , caractéristiques de l'interaction entre l'onde électromagnétique et le milieu, sont les tenseurs de susceptibilité d'ordre  $i$ . Le terme  $\chi^{(1)}$  est appelé tenseur de susceptibilité linéaire.  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont respectivement les tenseurs de susceptibilité quadratique et cubique.

Dans le cas d'une onde lumineuse de faible intensité, seul le tenseur linéaire est significatif et rend compte des phénomènes d'optique linéaire (indice de réfraction linéaire, absorption linéaire). Par contre, nous parlons d'optique non-linéaire dans le cas de phénomènes optiques pour lesquels la relation entre la polarisation volumique  $P$  et le champ électrique  $E$  n'est plus linéaire. Dans le cas d'une onde lumineuse intense (faisceau laser), l'approximation linéaire n'est plus vérifiée car l'énergie appliquée par unité de surface est de l'ordre de grandeur des forces de cohésion des charges du milieu ( $\sim 10^{11}$  V.m<sup>-1</sup>). Les tenseurs d'hyperpolarisabilité et de susceptibilité (quadratique et cubique) qui expriment le lien entre le champ électrique et la polarisation non linéaire du matériau ne sont alors plus négligeables.

Ces tenseurs sont caractérisés par des composantes liées à la symétrie du milieu. Pour les matériaux dont la structure présente un centre de symétrie ou pour des matériaux amorphes, les termes d'ordre pair  $\chi^{(2)}, \chi^{(4)}, \dots$  sont nuls.

En tenant compte de la nature vectorielle d'un champ électrique, l'expression de la polarisation induite fait apparaître des produits tensoriels entre composantes, la  $i^{\text{ème}}$  composante de P s'exprime alors sous la forme suivante <sup>[12]</sup>:

$$P_i = \epsilon_0 \left( \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad \mathbf{I-3}$$

où les  $E_i$  sont les différentes composantes du champ. Notons que dans un milieu centrosymétrique, seules les contributions du premier et du troisième ordre existent. Les termes de champs  $E_j$  et  $E_k$  sont en effet égaux à leurs opposés dans un milieu admettant un centre d'inversion, ce qui induit une susceptibilité quadratique nulle.

Le champ électrique non linéaire dans un matériau peut être créé par une ou plusieurs sources (pompes) à des fréquences différentes et avec des directions de propagation ou des polarisations différentes. Il devient possible, à partir de l'équation I-1, de générer de nombreuses pulsations. Nous appelons ces phénomènes "génération d'harmoniques" dont les pulsations sont des combinaisons linéaires des pulsations des pompes. Les termes  $\chi^{(i)}$  deviennent de plus en plus faibles lorsque l'ordre  $i$  augmente

## **1.2. Génération de second harmonique (GSH)**

Comme nous l'avons vu précédemment, l'un des effets non linéaires les plus intenses est la conversion de fréquence. Nos recherches concernent essentiellement les matériaux pour l'optique non linéaire quadratique, c'est à dire l'effet de  $\chi^{(2)}$ . La génération de second harmonique (GSH) consiste à générer une onde de pulsation double  $2\omega$  à partir d'un rayonnement incident à la pulsation  $\omega$ .

Lorsqu'un faisceau laser traverse un matériau non centrosymétrique, l'expression de la polarisation P induite est liée à la fréquence de l'onde incidente et à l'amplitude de son champ électrique. Dans le cas de la propagation d'une onde électromagnétique monochromatique plane  $E(t)$  de pulsation  $\omega$  de la forme :

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t - kz) \quad \text{I-4}$$

L'expression de la polarisation induite P s'écrit :

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E_0 \sin(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \sin^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \sin^3(\omega t - kz) + \dots) \quad \text{I-5}$$

En utilisant les identités trigonométriques appropriées de  $\sin^2(\omega t)$  et  $\sin^3(\omega t)$ , l'équation (I-5) devient :

$$P = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} E_0 \sin(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \sin(2\omega t - 2kz)] + \chi^{(3)} E_0^3 \left[ \frac{3}{4} \sin(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \sin(3\omega t - 3kz) \right] + \dots \right) \quad \text{I-6}$$

L'équation (I-6) montre l'apparition de nouvelles composantes fréquentielles dues à la polarisation non linéaire. Le terme du second ordre fait apparaître une contribution à une fréquence double de celle du champ optique incident ( $2\omega$ ), ainsi qu'une contribution à la polarisation statique par rapport au champ  $E_0$ . En conséquence, lorsqu'un faisceau laser traverse un milieu actif en ONL du second ordre, une onde électromagnétique de fréquence double de celle du faisceau incident est créée ainsi qu'un champ électrique statique. Pour le premier processus, nous parlons de génération de second harmonique et, pour le second, nous parlons de rectification optique. Le terme du troisième ordre, quant à lui, engendre une réponse de la polarisation à la fréquence du champ optique incident ( $\omega$ ), ainsi qu'une réponse à trois fois la fréquence de l'onde incidente ( $3\omega$ ). Pour cette dernière on parle de génération de troisième harmonique.

Donc, les phénomènes optiques non linéaires peuvent être résumés et visualisés comme un processus de mélange d'ondes, où les ondes échangent leurs énergies entre elles à travers le milieu non linéaire <sup>[13]</sup>. De manière générale les phénomènes non linéaires du second ordre peuvent être totalement décrits par l'étude de l'interaction de deux ondes de fréquences différentes  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , qui génèrent une troisième onde de fréquence  $\omega_3$ . De même, les phénomènes non linéaires du troisième ordre peuvent être totalement décrits par l'étude de l'interaction de trois ondes de fréquence  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  et  $\omega_3$  générant une onde à la fréquence  $\omega_4$ . Dans ces conditions, l'expression générale de la polarisation non linéaire  $P^{NL}$  dans un milieu non centrosymétrique actif en ONL s'exprime de la manière suivante :

$$P_i^{NL} = \varepsilon_0 \left( \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2; \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3; \omega_4) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) + \dots \right) \quad \text{I-7}$$

Dans un milieu non linéaire, l'équation de propagation s'écrit :

$$\nabla^2 E - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P^{nl}(\omega)}{\partial t^2} \quad \text{I-8}$$

La polarisation non linéaire se comporte comme un terme source dans l'équation I-8. Celle-ci doit être résolue pour chaque fréquence puisque  $\varepsilon$  comme  $P^{NL}$  dépend de la fréquence. La somme des contributions de chaque fréquence constitue l'équation générale de propagation dans un milieu non linéaire.

L'optique non linéaire du deuxième ordre consiste à prendre en compte uniquement le deuxième terme du développement de la polarisation en fonction du champ E.

$$P_i^{(2)NL}(\omega_3) = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad \text{I-9}$$

Afin d'introduire les différentes applications et les phénomènes relatifs à l'optique non linéaire du second ordre, nous allons développer l'équation I-9 dans le cas d'un rayonnement de deux champs oscillants qui traverse le matériau. Ce rayonnement a la forme suivante :

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} \quad \text{I-10}$$

$$\text{Donc} \quad P_i^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left\{ \begin{array}{l} E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} \\ + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \\ + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} \\ + 2(|E_1|^2 + |E_2|^2) \end{array} \right\} \begin{array}{l} GSH \\ GFS \\ GFD \\ RO \end{array} \quad \text{I-11}$$

où *GSH*: Génération de Second Harmonique;

*GFS*: Génération de Fréquence Somme;

*GFD*: Génération de Fréquence Différence,

*RO*: Rectification Optique.

Nous obtenons quatre composantes fréquentielles pour  $P_i^{(2)}(\omega)$ . Cependant nous pouvons jouer sur la direction des champs électriques et sur les éléments du tenseur  $\chi$  de manière à privilégier l'un des quatre phénomènes de l'équation I-11.

En particulier, il faut que l'onde de polarisation soit en phase avec les ondes émises à l'intérieur du matériau pour que l'interaction non linéaire soit efficace sur la totalité de son parcours. Cela n'est possible que si on accorde en phase les vecteurs d'ondes correspondants [14]. Lorsque cette condition n'est pas respectée, nous obtenons une oscillation périodique de l'intensité des ondes émises en fonction de la distance parcourue  $z$ . Ces oscillations sont appelées franges de Maker [15]. Leur expression dans le cas de la génération de second harmonique (GSH) est donnée ci-dessous [1]. La période spatiale de ces oscillations notées  $l_c$  s'appelle longueur de cohérence.

$$I_{2\omega}(z) = \frac{128\pi^3 \omega^3}{c^3} \frac{d_{ijk}^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} z^2 I_\omega^2(0) \left[ \frac{\sin\left(\frac{\Delta k \cdot z}{2}\right)}{\frac{\Delta k \cdot z}{2}} \right] \quad \mathbf{I-12}$$

$$\text{où} \quad d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}; \quad \Delta k \cdot z = z \cdot \left( \frac{\pi}{l_c} \right); \quad l_c = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_\omega)};$$

$c$ : la vitesse de lumière;

$n_\omega, n_{2\omega}$ : les indices de réfraction du matériau aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ .

De plus, il est utile de relier les propriétés macroscopiques d'un matériau aux propriétés des molécules qui le constituent. A partir de l'équation I-1, la polarisation électrique macroscopique due à la génération de second harmonique qui est la somme des dipôles induits par unité de volume, peut être écrite alors sous la forme suivante :

$$P_i = \sum_i \frac{\mu_i}{V} = \frac{f^{2\omega}}{V} \sum_{jk} \beta_{ijk}(\omega) E_j(\omega) E_k(\omega)$$

Sachant que  $E_j, E_k$  sont les champs électriques locaux qui ont considérés comme proportionnel au champ appliqué  $E_a$  :

$$E_l = f^\omega E_a$$

où  $f^\omega, f^{2\omega}$  sont les facteurs de champ locaux à la pulsation étudiée.

Donc la susceptibilité macroscopique de second ordre s'exprime en fonction de l'hyperpolarisabilité moléculaire de la manière suivante, dans le cas d'un milieu constitué de molécules non linéaire statistiquement orientés le long d'un axe de symétrie  $C_{\infty v}$  qui est l'axe z du matériau macroscopique:

$$\chi_{zzz}^{(2)} = NF\beta_{zzz} \langle \cos^3 \theta \rangle \quad \text{I-13}$$

où  $N$  est le nombre de chromophores par unité de volume,

$\theta$  est l'angle entre l'axe de la molécule et le champ électrique,

$\langle \rangle$  est la moyenne sur toutes les orientations possibles,

$F$  est le produit des facteurs de correction de champ local (pour le doublement de fréquence:  $F = f^{2\omega} \cdot f^\omega \cdot f^\omega$ ).

Les facteurs de champ local sont souvent obtenus par le modèle de Lorentz-Lorenz, dans le domaine des fréquences optiques:

$$f^{2\omega} = \frac{(n_{2\omega})^2 + 2}{3} \quad f^\omega = \frac{(n_\omega)^2 + 2}{3} \quad \text{I-14}$$

Par ailleurs, si l'on soumet un matériau à l'action simultanée d'un champ optique oscillant et d'un champ électrique, l'indice de réfraction du matériau s'écrit :

$$n^2 = \chi^{(1)} + 2\chi^{(2)}E^0 \quad \text{I-15}$$

où  $E^0$  est le champ électrique statique.

Ainsi, la tension appliquée modifie la susceptibilité non linéaire  $\chi^{(2)}$  et, par là même, l'indice de réfraction du milieu. C'est l'effet électro-optique (ou effet Pockels).

De plus, dans le cas d'un matériau isotrope, l'indice de réfraction sera le même dans toutes les directions de polarisation, et ceci est le cas des matériaux amorphes. Par contre, dans les matériaux anisotropes, il y aura une différence de l'indice selon cette direction. D'ici vient la définition de la biréfringence, qui provient du changement de l'indice entre les deux directions perpendiculaires de polarisation.

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$$

où  $n_{//}$  est l'indice de réfraction pour une polarisation parallèle au plan d'incidence,

$n_{\perp}$  est l'indice de réfraction pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence.

### 1.3. Applications : GSH, modulateur électro-optique

Depuis la fin des années soixante <sup>[17,18]</sup>, période à laquelle l'optique guidée a commencé à se développer, de nombreux dispositifs ont vu le jour. Le phénomène de miniaturisation des systèmes s'est amplifié dans les domaines des télécommunications et des capteurs, respectivement pour la transmission des informations puis pour le développement d'applications dédiées à la mesure. De nombreuses applications découlent des effets issus de l'optique non linéaire; les plus utilisées sont présentées dans le tableau I-1.

Ordre	Notation	Effet physique	Applications
2	$\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$	Génération de second harmonique	Doubleur de fréquence
	$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega; \omega, 0)$	Effet Pockels	Modulateur et commutateur électro-optique
	$\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega)$	Rectification optique	Lecture, écriture hyperfréquence
	$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega; -\omega_2, \omega_3)$	Générateur paramétrique	Oscillateur paramétrique optique
	$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \pm\omega_2)$	Transposition de fréquence	Amplificateur paramétrique
3	$\chi_{ijk}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$	Génération de troisième harmonique	Tripleur de fréquence
	$\chi_{ijk}^{(3)}(\omega; \omega, 0, 0)$	Effet Kerr	Commutateur électro-optique
	$\chi_{ijk}^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$	Effet Kerr optique	Conjugaison de phase, bistabilité optique
	$\chi_{ijk}^{(3)}(\omega_4; \omega_1, \pm\omega_2, \pm\omega_3)$	Mélangeur à quatre ondes	Mélangeur optique

Tableau I-1 : Principales applications liées à l'optique non linéaire <sup>[19]</sup>

Le doublement de fréquence, permettant de convertir des émissions laser d'infra rouge au bleu, a été le premier effet étudié. Dans les années 1980, les chercheurs avaient placé beaucoup d'espoir dans le développement de tels "Lasers bleus" ( $\lambda=0,42 \mu\text{m}$ ) pour l'enregistrement optique. En effet, compte tenu du critère de Rayleigh, la diminution de la longueur d'onde d'un facteur deux permet théoriquement d'accroître la densité de stockage des informations d'un facteur quatre. Mais, d'une part, les dispositifs de doublement de fréquence à la fois efficaces et bon marché sont difficiles à mettre en œuvre et, d'autre part, des diodes lasers à semiconducteurs III-V du type GaN ont été mises au point depuis, rendant le doubleur de fréquence moins intéressant.

La génération de second harmonique peut également être utilisée pour la caractérisation optique des matériaux <sup>[20-23]</sup>, comme nous le verrons dans le chapitre III.

Plus généralement, le développement des télécommunications optiques est intimement lié à celui de l'optique non linéaire, puisque beaucoup de composants utilisent des effets non linéaires, comme par exemple les "switches" et les modulateurs électro-optiques <sup>[24]</sup> utilisant l'effet Pockels <sup>[24-26,28]</sup>, les commutateurs optiques utilisant l'effet Kerr optique <sup>[29,30]</sup>.

L'effet électro-optique résulte d'une interaction du second ordre entre une onde optique et un champ électrique statique. Ce dernier rend compte de la déformation de l'ellipsoïde des indices lorsqu'un champ électrique est appliqué au matériau. Il peut aussi s'écrire en fonction du tenseur de susceptibilité:

$$P_i^{(2)}(\omega) = 2\varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_j^\omega E_k^0 \quad \mathbf{I-17}$$

Pour décrire cet effet, nous utilisons le tenseur électro-optique  $r_{ijk}$  défini par:

$$\Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_{ij} = \Delta \left( \frac{1}{\varepsilon} \right)_{ij} = r_{ijk} E_k^0 \quad \mathbf{I-18}$$

La détermination du coefficient électro-optique nécessite une procédure de mesure délicate, qui n'est pas facile à mettre en œuvre pour tous les types de matériaux <sup>[31]</sup>; alors, nous pouvons relier le coefficient électro-optique à la susceptibilité de second ordre en utilisant le modèle à deux niveaux comme suit <sup>[32]</sup>:

$$r_{33}(-\omega; \omega, 0) = -\frac{4}{n_{\omega}^4} \frac{f^0}{f^{2\omega}} \frac{(3\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - 4\omega^2)}{3\omega_0^2(\omega_0^2 - \omega^2)} d_{33} \quad \text{I-19}$$

$$\text{où } d_{33} = \frac{1}{2} \chi_{zzz}^{(2)}$$

$\omega_0$  est la fréquence d'absorption du polymère,  $f^0$  est le facteur du champ local donné par le modèle d'Onsager:

$$f^0 = \frac{\varepsilon(0)((n_{\infty})^2 + 2)}{2\varepsilon(0) + (n_{\infty})^2} \quad \text{I-20}$$

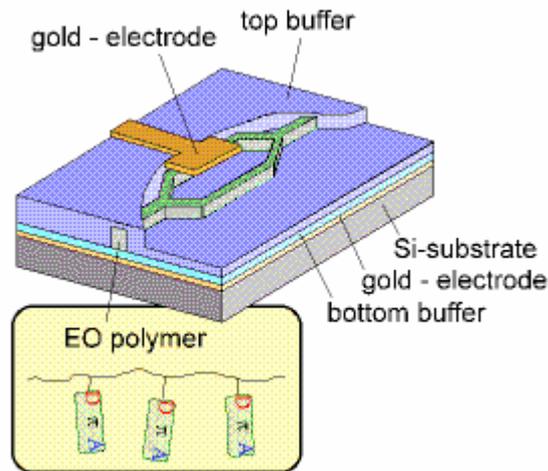
$$\text{où } \varepsilon(0) \approx 4,5$$

Cet effet est très important pour les applications dans les télécommunications, car il permet un contrôle de la phase ou de l'intensité d'un signal optique par un signal électrique. Il est mis à profit, en particulier, dans les modulateurs électro-optiques.

L'approfondissement de l'approche interférométrique de la mesure permet le développement de capteurs à faible taux de modulation <sup>[33]</sup> ainsi que la détection de déplacements <sup>[34]</sup> ou de déformations de très faible amplitude <sup>[35]</sup>. Ainsi, l'analyse précise de la variation d'intensité générée par des micro-courbures imposées à une fibre multimode permet la possibilité de détecter des variations de paramètres environnementaux tels que pression, température, accélération, champs magnétiques et électriques <sup>[36]</sup>.

L'avantage de principe de l'interféromètre de Mach-Zehnder <sup>[37]</sup> illustré dans la figure I-1, réside dans l'aspect différentiel de la mesure compte tenu de la structure intrinsèque d'un tel composant. En effet, deux bras composent ce système: un bras de mesure soumis à une sollicitation extérieure relative à une action spécifique et conçu pour être sensible à cette dernière, et un bras de référence totalement isolé de cette perturbation. Le mode excité à l'entrée de l'interféromètre subit une séparation par le biais d'une jonction Y dans le but de produire un faisceau de mesure et un faisceau de référence qui se propagent indépendamment l'un de l'autre dans leur bras respectif. L'onde lumineuse évoluant dans le bras de mesure perturbé par l'action extérieure se trouve alors déphasée par rapport à celle se propageant dans le guide de référence. Une seconde jonction Y recombine les deux faisceaux en situation

d'interférences. Dans ce cas, une variation d'intensité lumineuse fonction du déphasage et donc de la perturbation est directement détectable en sortie du dispositif.



**Figure I-1 : Interféromètre de Mach-Zehnder qui contient un cœur de copolymère d'ONL [28]**

De nombreuses études ont montré que les matériaux organiques possèdent des réponses non linéaires plus efficaces que les cristaux inorganiques couramment utilisés (LiNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>...). En plus, les effets non linéaires dans les matériaux moléculaires ne concernent que les déplacements des électrons dans les orbitales  $\pi$  et ne mettent pas en jeu, contrairement au cas des cristaux inorganiques, les vibrations du réseau cristallin qui ont lieu dans une gamme de fréquence allant typiquement de 1 MHz à 350 GHz. Les matériaux organiques conviennent donc bien aux applications rapides (impulsions ultra-courtes, modulation électro-optique à haut débit). Les modulateurs électro-optiques sont utilisés dans les télécommunications pour transmettre les informations à travers les fibres optiques à des débits de plus en plus élevés. On cherche maintenant à atteindre des bandes passantes de 300 à 350 GHz ou plus, ce que ne peuvent réaliser les modulateurs actuels en niobate de lithium.

Par ailleurs, les matériaux inorganiques, tel LiNbO<sub>3</sub>, présentent une forte dispersion de constante diélectrique entre les fréquences micro-ondes et optique. Dans les matériaux organiques, en revanche, la permittivité diélectrique reste constante (et faible) sur toute cette gamme de fréquence car la polarisabilité est uniquement d'origine électronique. On bénéficie donc d'une bande passante intrinsèque très large.

De plus, l'utilisation de matériaux organiques pour les modulateurs représente un dernier avantage: les faibles constantes diélectriques assurent une faible consommation électrique puisque celle-ci dépend de la capacité du modulateur  $C$  qui est proportionnelle à  $\epsilon$ .

Ainsi, l'ingénierie moléculaire prend une place de plus en plus importante dans les activités de développement de nouveaux dispositifs au travers des divers secteurs que peuvent impliquer les télécommunications et les capteurs <sup>[39-41]</sup>. Cette thèse a pour objectif d'utiliser la caractérisation optique de second harmonique pour étudier nos copolymères synthétisés. Une description détaillée de ces systèmes de caractérisations est présentée dans le chapitre III.

## 2. Molécules pour l'optique non linéaire

Les matériaux organiques pour l'optique non linéaire sont constitués de molécules actives appelées chromophores, qui confèrent au matériau ses propriétés non linéaires à l'échelle macroscopique (susceptibilité non linéaire, biréfringence et coefficient électro-optique).

Les chromophores sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire, composées de groupements moléculaires donneur et accepteur d'électrons reliés par un pont  $\pi$  conjugué, illustré dans la figure I-2. Ces molécules pouvant être purement organiques ou organométalliques, nous nous limiterons ici à la description des chromophores organiques, qui seront étudiés dans cette thèse. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, les propriétés non linéaires macroscopiques du matériau dépendent au niveau moléculaire de la capacité de polarisation propre à chaque chromophore. Dans le cas de l'ONL du second ordre, cette capacité est liée au tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique  $\beta_{jkl}$ . En effet Davydov <sup>[42]</sup> a montré que les propriétés ONL moléculaires provenaient des interactions donneur-accepteur.



*Figure I-2 : Représentation schématique d'un chromophore, constitué d'un Accepteur et d'un Donneur d'électrons reliés par un système  $\pi$  conjugué*

La description des propriétés ONL d'une molécule peut s'appréhender sur la base des transitions électroniques entre les orbitales moléculaires de l'état fondamental et de l'état excité <sup>[43,44]</sup>. Le modèle simplifié proposé par Oudar et Chemla <sup>[45,46]</sup>, (figure I-3), permet de relier l'hyperpolarisabilité quadratique à quelques propriétés moléculaires du chromophore que sont les moments dipolaires, l'énergie de transition de transfert de charge et le module du moment de transition dipolaire. Ce modèle à deux niveaux ne prend en compte que la composante dipolaire du transfert de charge et ne considère que la transition électronique de

l'orbitale la plus haute occupée vers la plus basse vacante (transition HO/BV), comme illustré sur la figure suivante:

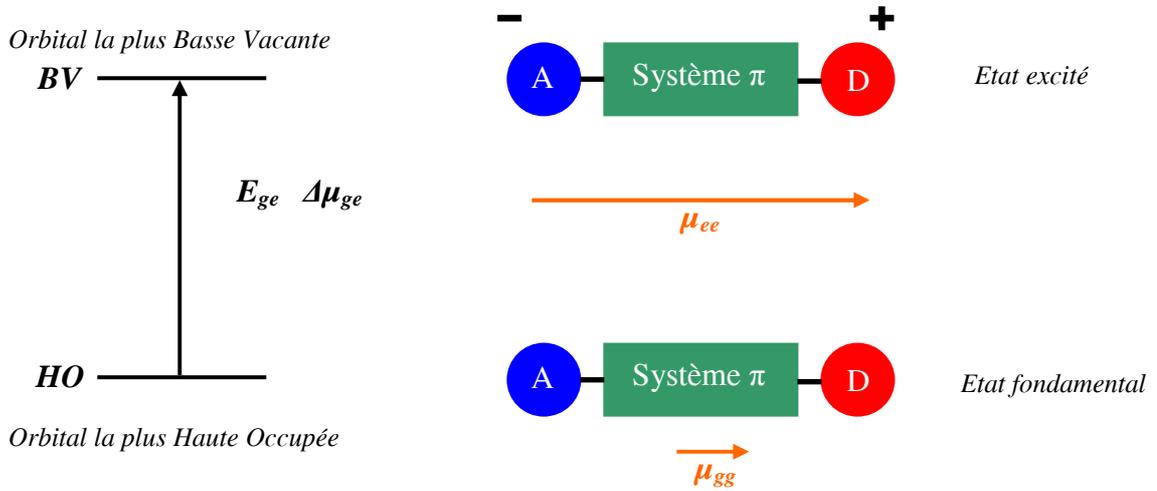


Figure I-3 : Illustration du modèle à deux niveaux d'Oudar et Chemla

Dans la majorité des cas, on peut alors analyser le phénomène en ne considérant qu'un état excité et l'état fondamental de la molécule et écrire l'expression suivante :

$$\beta = \frac{3e^2 \hbar f \Delta \mu}{2m(\Delta E)^3} \times \frac{(\Delta E)^4}{((\Delta E)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\Delta E)^2 - (\hbar\omega)^2)}$$

où  $f$  est la force d'oscillateur de la transition (intensité de la transition).

$\Delta \mu$  est la différence entre le moment dipolaire de l'état excité  $\mu_{ee}$  et celui de l'état fondamental  $\mu_{gg}$ .

$\Delta E$  est l'énergie de la transition.

$\hbar\omega$  est l'énergie du laser.

$m$  est la masse de l'électron.

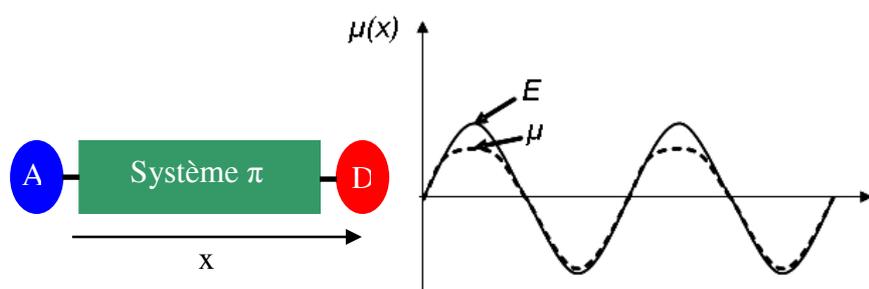
$e$  est la charge d'un électron.

Le facteur  $\frac{3e^2 \hbar f \Delta \mu}{2m(\Delta E)^3}$  représente l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  et le facteur

$\frac{(\Delta E)^4}{((\Delta E)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\Delta E)^2 - (\hbar\omega)^2)}$  est un terme de dispersion qui rend compte du phénomène de résonance qui intervient quand la fréquence du laser ou sa fréquence double est proche de

celle de la transition. Dans la suite du manuscrit, on désignera par  $\beta_\lambda$  l'hyperpolarisabilité mesurée ou calculée pour une longueur d'onde  $\lambda$  du laser.

Ainsi, un chromophore est d'autant plus performant qu'il est constitué de groupements donneurs et accepteurs d'électrons aux caractères forts, liés par un système fortement conjugué. Dans ces conditions, les molécules sont fortement asymétriques et possèdent un moment dipolaire permanent. Ainsi, lors de l'application d'un champ électrique sur ces molécules, le transfert de charge, et donc le moment dipolaire induit, n'est pas le même suivant l'orientation du champ. Dans le cas d'un champ électrique intense, oscillant à une pulsation  $\omega$  (cas d'un laser), nous observons alors une oscillation également dissymétrique du moment dipolaire induit en fonction du temps, comme illustré dans la figure I-4. On parle alors d'une molécule à réponse non linéaire. C'est cette réponse non linéaire qui est à l'origine de l'hyperpolarisabilité moléculaire.



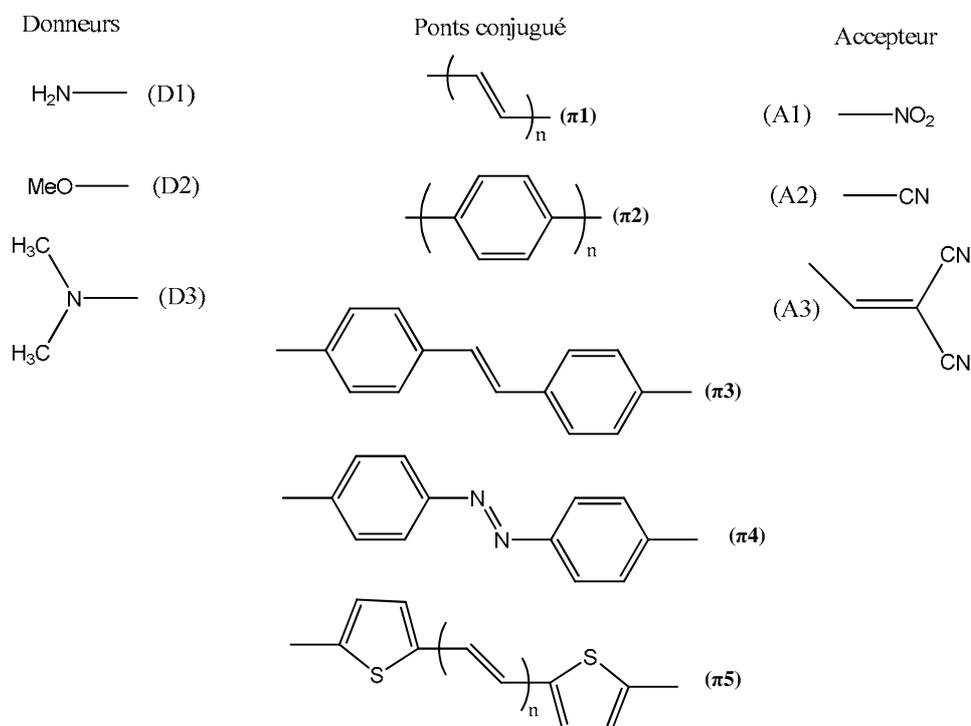
*Figure I-4 : Réponse non linéaire de la polarisation d'un chromophore dans la direction  $x$  en fonction du temps pour un champ électrique de fréquence  $\omega$*

### 2.1. Molécule dipolaire (ou molécule push-pull)

En tenant compte des effets décrits précédemment, nous comprenons aisément qu'une succession de liaisons simples et doubles dans une molécule est très favorable à la délocalisation des charges. De nombreuses études ont été menées pour optimiser la conception de molécules pour l'ONL. Par exemple <sup>[47,48]</sup>, il a été montré que dans la majorité des cas la double liaison  $C=C$  est un groupement plus efficace que la triple liaison  $C\equiv C$  pour transmettre les effets électroniques dans un pont conjugué. Les thiophènes sont aussi apparus meilleurs que leurs homologues benzéniques <sup>[49]</sup>. D'autre part, les molécules aromatiques possédant un pont azoïque ( $N=N$ ) sont largement utilisées dans la formulation des systèmes conjugués  $\pi$ . Les substituants sont eux le plus souvent composés de molécules azotées <sup>[50]</sup>. Les groupements attracteurs d'électrons les plus utilisés sont par exemple les fonctions nitro

(NO<sub>2</sub>)<sup>[51]</sup>, cyano(CN)<sup>[52]</sup> et les groupements donneurs d'électrons sont le plus souvent des fonctions amines (NR<sub>2</sub>)<sup>[53]</sup>. Le ferrocenyl peut aussi être utilisé comme groupe donneur<sup>[54]</sup>.

Des exemples des molécules typiques pour l'optique non linéaire quadratique sont illustrés dans la figure I-5.



**Figure I-5 : Molécules typiques pour l'optique non linéaire de second ordre. Nous donnons des exemples de groupements donneurs (amino (D1), methoxy (D2), dimethylamino (D3)), de groupements accepteurs (nitro (A1), cyano (A2), dicyanoéthényl (A3)), et de ponts conjugués (polyènes (π1), benzènes (π2), stilbènes (π3), azobenzènes (π4), thiophènes (π5)).**

Les chromophores commerciaux les plus courants sont de type azoïque<sup>[55]</sup>. Parmi ceux-ci, le Disperse Red One (DR1) est probablement celui qui a été le plus étudié pour la réalisation de dispositifs de modulation<sup>[56-58]</sup>, du fait de sa grande disponibilité. Durant la dernière décennie, les progrès réalisés dans le domaine de la synthèse organique ont permis de développer de nombreux chromophores présentant une forte hyperpolarisabilité quadratique<sup>[44,60,61]</sup>. Cependant, du fait des contraintes liées aux procédés de fabrication des composants optoélectroniques, seul un certain nombre d'entre eux a pu être intégré au sein de dispositifs. Actuellement, les modulateurs électro-optiques intégrés à base de matériaux organiques les plus performants, présentant des coefficients électro-optiques  $r_{33}$  élevés (70 pm/V à 1550 nm<sup>[62]</sup>), sont généralement obtenus à partir de chromophores de type thiophène<sup>[28,64-66]</sup> et

isophorone [67-69]. La structure chimique et l'hyperpolarisabilité quadratique de ces chromophores ainsi que celle du DR1 sont présentées dans le tableau I-2.

Nom	Structure	$\mu\beta$ ( $10^{-48}$ esu)	Référence
Ph-DFMN		20000*	[70]
FTC		18000\$	[71]
CLD		30000\$	[65]
DR1		3590\$	[62]
Azo-TCVT		9360\$	[182]

\*Mesure effectuée à 1064 nm,  
\$ Mesure effectuée à 1907 nm

*Tableau I-2 : Structure chimique et hyperpolarisabilité quadratique des quelques chromophores très performants*

## 2.2. Composés moléculaires octupolaires

Zyss <sup>[74]</sup> a montré que des molécules apolaires et noncentrosymétriques (Figure I-6) pouvaient présenter des propriétés ONL de second ordre, (tableau I-3). Ces composés présentent de nombreux avantages :

- L'absence de moment dipolaire devrait favoriser une cristallisation dans un groupe d'espace non centrosymétrique.
- Il apparaît des termes extra-diagonaux de valeur élevée dans le tenseur  $\beta$  qui peuvent apporter une contribution supplémentaire à l'hyperpolarisabilité, ce qui n'est pas possible dans le cas des composés « push-pull ».
- Pour une même valeur de  $\beta$ , un composé octupolaire peut avoir une plus grande plage de transparence qu'un composé dipolaire.



*Figure I-6 : Représentation schématique de molécules à caractère octupolaire (A: accepteur, D: donneur)*

Cependant, leur absence de moment dipolaire limite leur utilisation dans les polymères.

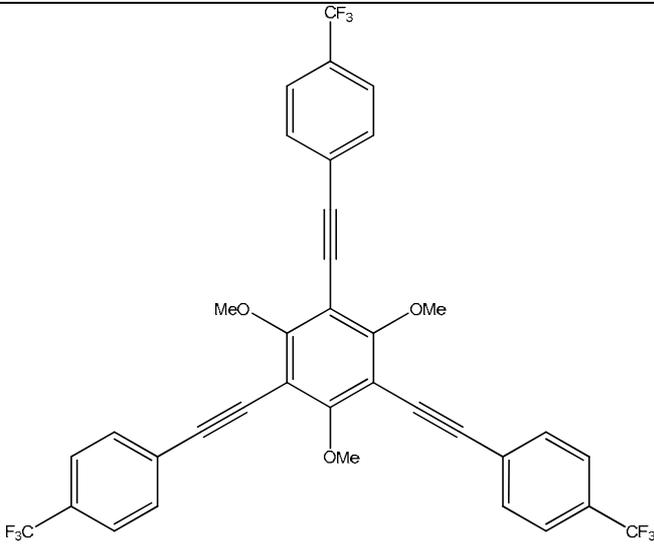
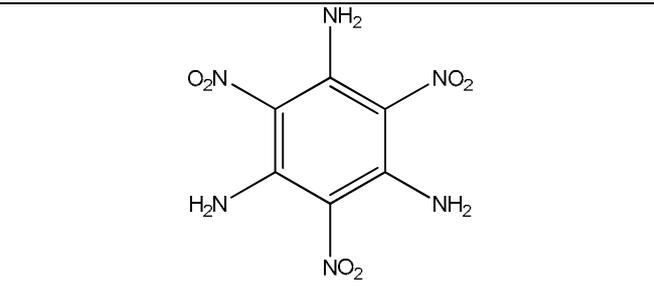
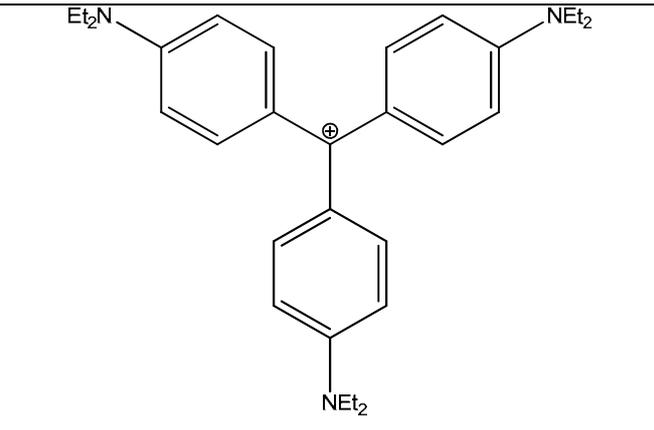
Structure de molécule	$\beta_0$ ( $10^{-30}$ esu)	Réf.
	13	[27]
	20	[38]
	170	[59]

Tableau I-3: Propriétés ONL quadratiques de quelques molécules octupolaires efficaces

### 2.3. Conclusion: avantages et inconvénients des matériaux organiques

Le premier attrait des matériaux organiques est qu'ils bénéficient de toute la richesse de la chimie de synthèse qui ouvre la possibilité d'obtenir des propriétés optiques "sur

mesure" par une approche d'ingénierie moléculaire. Cependant, le développement de ces matériaux s'est heurté à des difficultés de mise en forme, de stabilité mécanique et thermique, et de dommage optique. Nous présentons quelques arguments supplémentaires qui soulignent l'intérêt des matériaux organiques et justifient les efforts de recherche dont ils ont fait l'objet depuis deux décennies.

### **3. Matériaux organiques et hybrides pour l'ONL**

Lors de ces dernières décennies, des progrès déterminants ont été réalisés dans le domaine de l'ingénierie moléculaire, ce qui permet aujourd'hui d'adapter la formulation des matériaux organiques afin d'obtenir des propriétés optiques non linéaires supérieures à celles des cristaux inorganiques comme le niobate de lithium <sup>[75-77,67,79]</sup>.

De plus, l'utilisation de matériaux organiques pour les modulateurs représente un dernier avantage: les faibles constantes diélectriques assurent une faible consommation électrique puisque celle-ci dépend de la capacité du modulateur  $C$  qui est proportionnelle à  $\epsilon$  ( $\epsilon_{\text{org}} \ll \epsilon_{\text{iorg}}$ ).

#### **3.1. Matériaux sol-gel et hybrides**

Les matériaux appelés sol-gel <sup>[80,81]</sup> sont issus d'une réaction de polymérisation d'oxydes inorganiques comprenant une transition sol-gel. Cette transition concerne en général une solution monophasée qui devient un système biphasé constitué d'un solide poreux et d'un solvant contenu dans les pores. Dans le cas le plus classique, la méthode sol-gel est utilisée pour synthétiser des oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...) <sup>[82]</sup>.

La méthode sol-gel offre la possibilité de combiner, à des échelles nanométriques, aussi bien différents oxydes inorganiques que des fonctionnalités organiques à des structures inorganiques. Ainsi elle permet de concevoir des matériaux composites avec de multiples fonctions optiques dont les propriétés peuvent être modulées continûment entre celles de polymères organiques et de verres minéraux. Comme c'est un procédé basse température, il est particulièrement bien adapté à l'incorporation de colorants organiques, souvent instables thermiquement, qui confèrent au matériau des propriétés optiques spécifiques. Cela a permis d'envisager l'utilisation de tels matériaux pour les lasers solides à colorants <sup>[83,84]</sup> et les dispositifs non linéaires, photochromes <sup>[85]</sup> ou photoréfractifs <sup>[86]</sup>. De son côté, la matrice

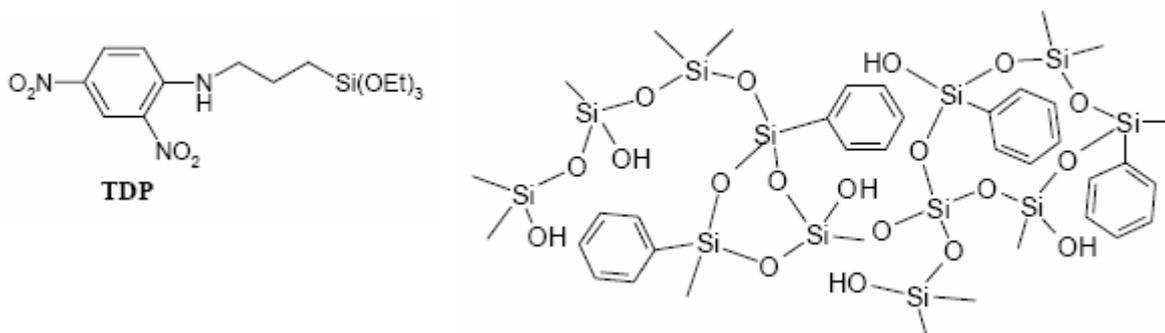
inorganique contribue à une meilleure stabilité mécanique et thermique et possède un seuil de dommage optique élevé.

La possibilité de réaliser des composants pour l'optique intégrée en verre inorganique ou en matériau hybride par méthode sol-gel a suscité un certain intérêt <sup>[87]</sup>. En effet, leur indice de réfraction peut être modulé grâce au mélange de plusieurs précurseurs (les alkoxydes de Ti et Zr sont généralement utilisés pour augmenter l'indice) et l'ajout de groupements organiques (R') photopolymérisables par lithographie UV permet de fabriquer des guides d'ondes linéaires et divers composants passifs (jonctions Y, coupleurs, réseau de Bragg...) <sup>[88]</sup>.

Dans le cas de molécules dispersées, les chromophores sont simplement piégés dans les pores de la matrice <sup>[89,90]</sup>. En favorisant l'établissement de liaisons hydrogène, de fortes concentrations en molécules actives et des non-linéarités élevées ont pu être obtenues (50-70 pm/V à 1064 nm) <sup>[91]</sup>.

De plus, l'intérêt s'est tourné vers les systèmes greffés. En effet, comme dans les polymères organiques, un meilleur couplage chromophore-matrice permet d'atteindre des concentrations plus élevées de chromophores sans problèmes de cristallisation ou de séparation de phase, et d'inhiber la relaxation de l'orientation. Les chromophores greffés ne peuvent pas sublimer et il devient possible d'effectuer des recuits à haute température pour densifier la matrice et stabiliser l'orientation.

Les premiers travaux ont porté sur le précurseur N-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-2,4-dinitrophenylamine (TDP) illustré dans la figure I-7. Il a été vérifié que des concentrations en colorants très importantes ont pu être atteintes sans problème de recristallisation. Le matériau obtenu n'est cependant pas très efficace (11 pm/V) <sup>[92]</sup> car le TDP a une faible hyperpolarisabilité (semblable à celle de la m-nitroaniline, MNA) par rapport au DR1.



*Figure I-7 : a : Exemple de précurseurs organoalkoxysilanes avec une fonction non linéaire  
b : Matériau hybride: réseau sol-gel avec des chromophores non linéaires greffés  
(schématisés par des phenyl)*

### **3.2. Matériaux organiques non centrosymétriques**

Nous avons présenté, dans les paragraphes précédents, l'intérêt des matériaux organiques pour l'optique non linéaire et l'électro-optique. Cependant, leur utilisation à grande échelle est actuellement freinée par la difficulté d'inclure les chromophores organiques dans des matériaux solides satisfaisant aux exigences pratiques (faibles pertes optiques, stabilité thermique et mécanique, mise en forme aisée, bas coût,...). En particulier, différents types de couches minces organiques ont été étudiés pour l'optique non linéaire et l'électro-optique:

- Les cristaux organiques <sup>[94-96]</sup> ont des paramètres concurrentiels avec les cristaux inorganiques largement utilisés comme les cristaux de KDP et les niobates, grâce au coût de préparation qui est moins élevé, à leur susceptibilité non-linéaire élevée et à leur biréfringence qui est suffisante pour l'utilisation comme convertisseurs de fréquence. Les cristaux organiques sont construits à partir de molécules conjuguées de type donneur/accepteur (D / A) <sup>[97]</sup>; et pour obtenir des cristaux non linéaires avec susceptibilité du second ordre élevée (cristaux non centrosymétriques), il est nécessaire d'utiliser des molécules à haute hyperpolarisabilité qui sont bien orientées dans une structure cristalline <sup>[98]</sup>.

Les monocristaux possèdent des densités élevées en molécules ONL, ce qui permettrait potentiellement d'obtenir de fortes non-linéarités macroscopiques. De plus, les cristaux bénéficient d'une parfaite stabilité orientationnelle <sup>[99]</sup>. Des études récentes ont montré que nous pouvons obtenir une efficacité plus élevée que le KDP <sup>[100]</sup>, comme dans le cas de cristal de 2,4,6-trinitrophenol (TNP), figure I-8 <sup>[101]</sup>, qui a montré une efficacité relative treize fois plus élevée que KDP ( $\chi_{zxy}^{(2)}=1,5 \times 10^{-9}$  esu) <sup>[183]</sup>.

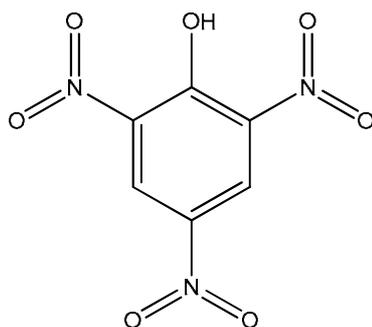


Figure I-8 : Structure de la molécule de TNP

Cependant, l'arrangement et l'orientation des chromophores dans la maille cristalline est un paramètre crucial qu'il n'est pas facile de contrôler. Une autre difficulté concerne la croissance de monocristaux de grande dimension. La croissance en solution de couches minces cristallines est réalisée à l'aide de deux lames parfaitement planes positionnées à une distance de quelques microns pour imposer une croissance bidimensionnelle. Une autre méthode prometteuse est l'épitaxie moléculaire, mais elle requiert l'utilisation de substrats présentant un bon accord de maille avec la couche que l'on désire croître.

- Les couches de Langmuir-Brodgett <sup>[102]</sup> sont composées de plusieurs couches de molécules ordonnées que l'on dépose successivement par trempage d'une lame support dans une solution. En jouant sur l'affinité des molécules, soit avec le substrat, soit entre elles, une orientation polaire de celles-ci peut être obtenue rendant la couche active en optique non linéaire quadratique. Cependant, les couches de Langmuir-Brodgett s'avèrent souvent trop fragiles et très minces. Le 4-nitro-4-N-octadecylazobenzène est le premier exemple dans la littérature avec un  $\chi^{(2)}$  de  $4,2 \times 10^{-8}$  esu pour une épaisseur de film de 20 à 30 Å <sup>[103]</sup>, figure I-9.

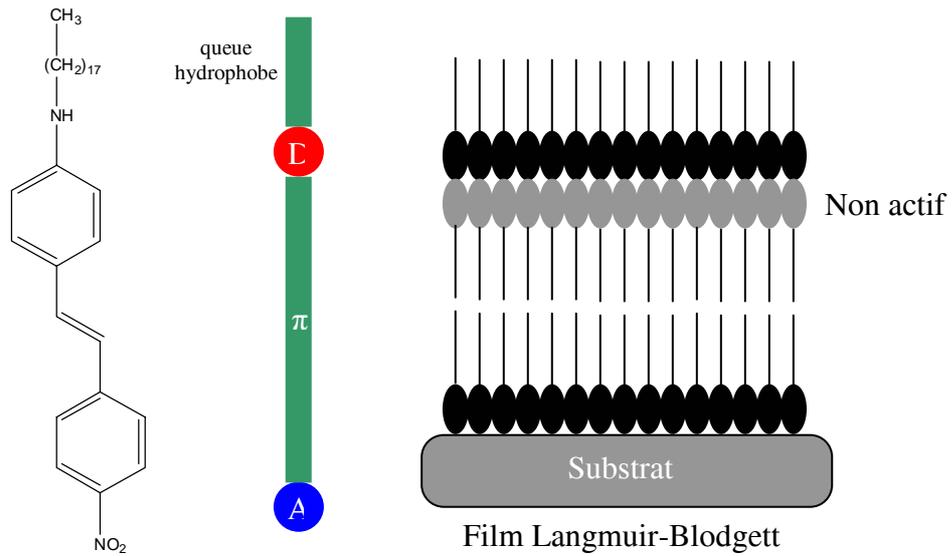


Figure I-9 : Premier exemple de film Langmuir-Blodgett actif en ONL de second ordre

- Les couches auto-assemblées peuvent être obtenues par greffage sur des surfaces (verres) de molécules actives en ONL possédant des fonctions siloxanes <sup>[93]</sup>, figure I-10.

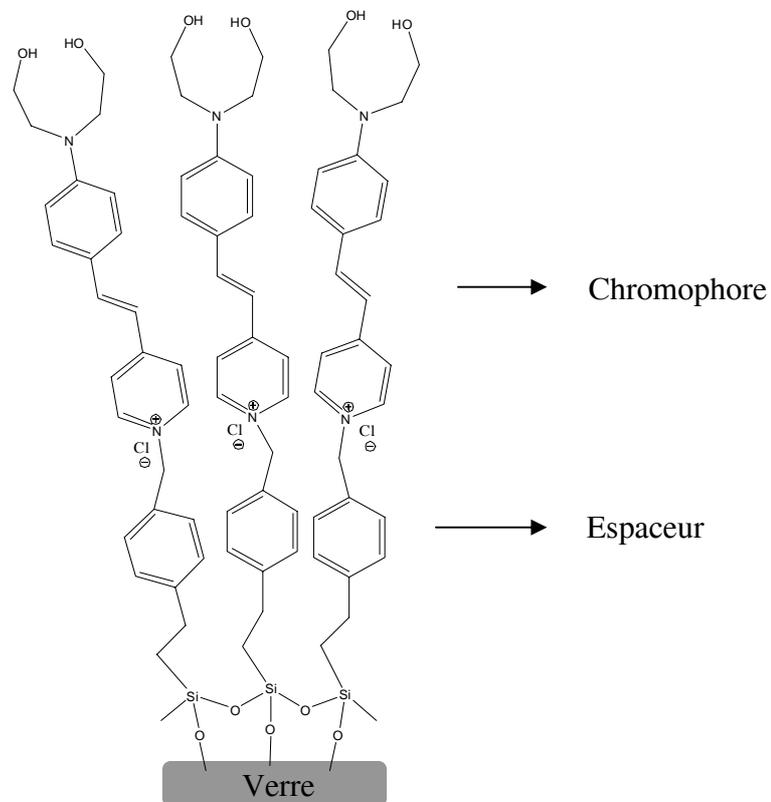


Figure I-10 : Exemple de couches auto-assemblées présentant un  $\chi^{(2)}$  de  $9 \times 10^{-7}$  esu

- Les couches amorphes polymériques constituent une méthode de mise en forme intéressante pour les applications. En effet, de faible coût, faciles à produire et compatibles avec des substrats variés, les matrices polymères sont de bonne qualité optique et permettent facilement l'incorporation d'une grande diversité de molécules non linéaires. Cependant, l'orientation a priori aléatoire de ces molécules en fait des matériaux centrosymétriques incapables de produire des effets non linéaires quadratiques. Une polarisation ("poling" en anglais) sous champ électrique est alors utilisée pour créer un ordre non-centrosymétrique par l'alignement des chromophores. Mais, une fois le champ de polarisation coupé, l'orientation tend à relaxer et la non-linéarité décroît. Ainsi, la stabilisation dans le temps de l'état non-centrosymétrique est une question majeure dans ces matériaux et a fait l'objet d'importants efforts de recherche.

Les travaux les plus marquants dans ce domaine seront présentés dans le paragraphe suivant. Il sera rappelé quelques idées générales sur l'orientation et la réponse non linéaire dans les matériaux amorphes avant d'aborder une brève revue des principaux développements dans les polymères organiques: ce type de matériau considéré comme très prometteur a suscité un travail considérable depuis 15 ans. Dans le dernier paragraphe, nous détaillerons les quelques travaux émergents portant sur les copolymères fluorés, domaine dans lequel s'insèrent nos travaux.

### **3.3. L'état de l'art dans le domaine des matériaux polymères pour l'ONL**

Les matériaux polymères, appelés aussi matières plastiques, sont des matériaux organiques composés essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène <sup>[104]</sup>. Ces nouveaux matériaux sont nés d'une politique de recherche scientifique intensive menée au XX<sup>ième</sup> siècle destinée à tirer de nombreux avantages de leur utilisation dans de nombreuses applications.

Les différentes voies de synthèse développées par les chimistes permettent d'obtenir des polymères qui présentent une forte biréfringence (de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-6}$ ) et des coefficients électro-optiques non linéaires élevés (pouvant dépasser 100 pm/V <sup>[76]</sup>). Cependant, l'adaptabilité des propriétés optiques non linéaires des matériaux organiques n'est pas leur seul avantage. Leur permittivité diélectrique est du même ordre de grandeur que leur indice de réfraction, ce qui implique qu'on peut y faire se propager à la même vitesse des

ondes hautes fréquence (optique) et basses fréquences (radio, micro ou millimétrique) et ainsi faire interagir leurs champs électromagnétiques respectifs sur de longues distances.

Ceci confère aux matériaux organiques une bande passante supérieure à 350 GHz [26,107]. Le niobate de lithium, au contraire, voit sa bande passante limitée à 40 GHz du fait d'un désaccord de phase plus important. De plus, la faible température de mise en oeuvre des polymères laisse envisager une réduction du coût de revient des composants [67,108].

En conclusion, la grande souplesse d'utilisation des polymères fait d'eux des candidats prometteurs pour la réalisation de composants optoélectroniques et opto-hyperfréquences actifs tels que des commutateurs, des filtres et des modulateurs électro-optiques [32,77,111].

Suivant la manière dont les chromophores sont insérés dans la matrice, on distingue différents systèmes chromophores/polymère, comme illustré sur la figure I-11. La nature de ces systèmes conditionne la concentration en chromophore que l'on peut atteindre, et donc les performances du polymère électro-optique.

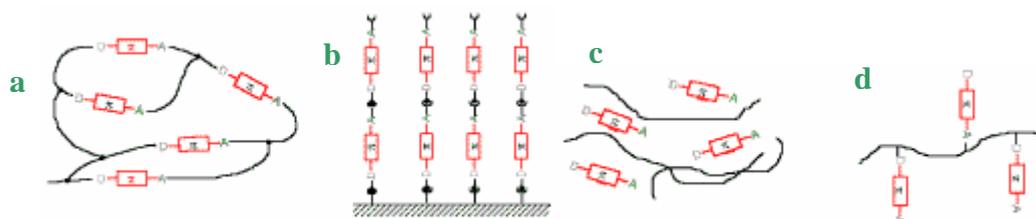
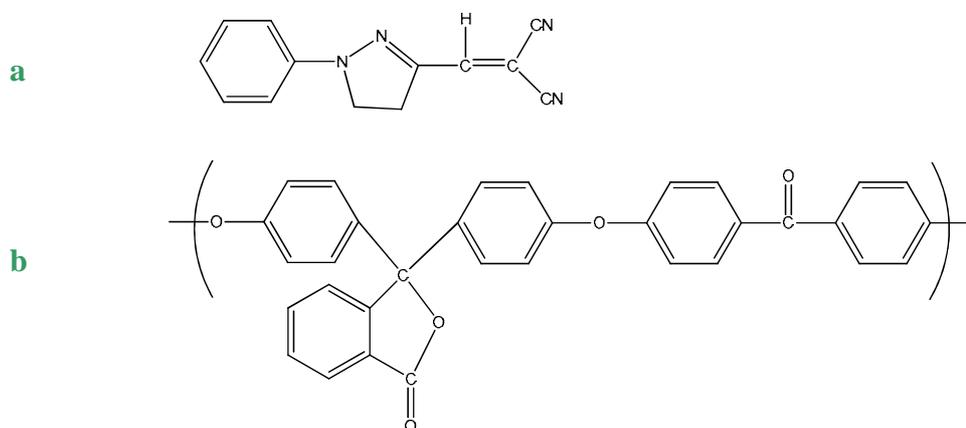


Figure I-11 : Différents systèmes de polymère électro-optique, a: avec chromophore dans la chaîne principale, b: auto assemblé [116], c : dopé, d: avec chromophore greffé

### 3.3.1. Les polymères dopés (guest-host) [113]

Les chromophores sont ici simplement dispersés au sein de la matrice. Cette méthode est simple de mise en oeuvre mais présente de nombreux inconvénients. En effet, la capacité d'écrantage de ce système vis à vis des interactions intermoléculaires des chromophores est assez faible, si bien qu'on observe des phénomènes de ségrégation de phase (démixtion) pour des concentrations en chromophore dépassant un certain seuil, de l'ordre de 10% dans le cas du polyméthacrylate de méthyle dopé par du disperse Red one (PMMA/DR1) le plus étudié et bien caractérisé [114,115], et dans le cas de PEK dopé DCNP, figure I-12, la susceptibilité était de l'ordre de 10 pm/V à 1064 nm [116]. Ces agrégats causent des « claquages » du matériau lors de l'étape d'orientation des chromophores sous champ [117]. De plus, ces systèmes

manquent de stabilité, l'agitation thermique empêchant la conservation de l'orientation des chromophores. Ces derniers finissent par revenir après quelques heures vers leur état d'équilibre avec une orientation aléatoire et le matériau perd alors ses propriétés non linéaires du second ordre.



*Figure I-12 : Structure a: du chromophore DCNP; b: du polymère de PEK*

### 3.3.2. Les polymères avec chromophore en chaîne principale (type Y)

Il s'agit d'un système où les chromophores sont liés de manière covalente à la matrice <sup>[118-121]</sup> (figure I-11-d), ce qui permet de limiter les interactions entre chromophores et donc d'obtenir des concentrations plus importantes par rapport aux systèmes dopés; jusqu'à 100 % dans le cas du polyuréthane ( $d_{33} = 55$  pm/V à 1064 nm, avec  $T_g = 117$  °C), figure I-13-b <sup>[122]</sup>. De plus, la rigidité de la chaîne principale est un avantage qui permet de limiter la relaxation des chromophores, et donc d'obtenir des susceptibilités élevées et stables (comme, comme dans le cas du polyimide <sup>[123]</sup>, qui a une chaîne principale rigide, ce qui donne une haute température de transition vitreuse autour de 186 °C <sup>[124]</sup>, figure I-13-a. Cependant, cette rigidité rend l'orientation des chromophores plus difficile, notamment dans le cas de longues chaînes, ce qui limite l'utilisation de ces systèmes à des polymères de faible poids moléculaire (faible viscosité).

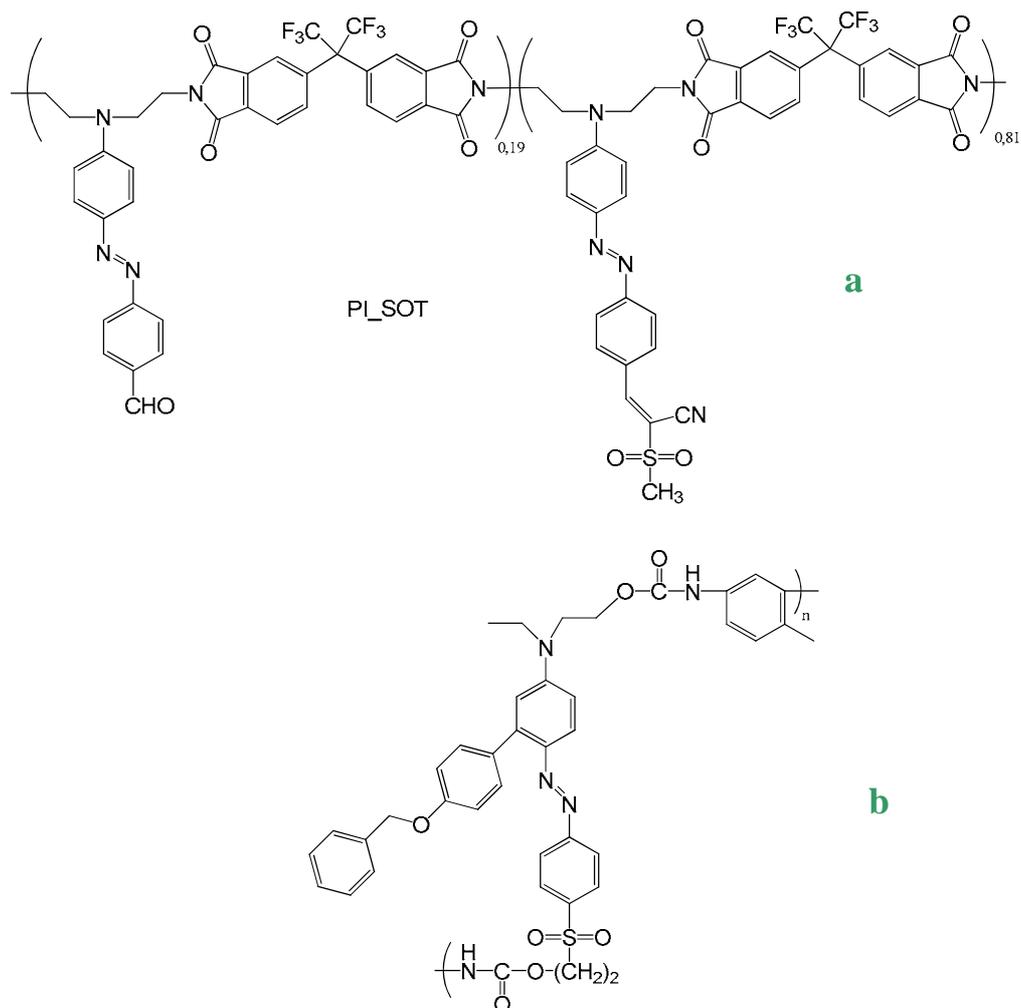


Figure I-13 : Structure a: du polyimide ; b: du polyuréthane

### 3.3.3. Les polymères avec chromophores dans des chaînes latérales pendantes ou greffées (side-chain) <sup>[125,126,144]</sup>

C'est le type de polymères électro-optiques le plus répandu. Les chromophores sont greffés (par une extrémité) de manière covalente à la matrice; le copolymère le plus connu est le PMMA/DR1, (figure I-14).

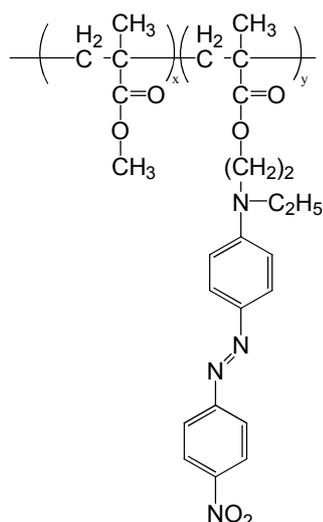


Figure I-14 : Structure de polymère PMMA/DR1

Nous profitons ainsi des avantages d'une liaison covalente, qui permet d'atteindre des fractions molaires élevées en chromophores, de l'ordre de 30 % <sup>[61,129,130]</sup> dans le cas d'interaction forte entre les chromophores, avec dans certain cas des fractions molaires pouvant atteindre 80 % comme le poly(phthalazinone éther cétone) <sup>[131]</sup>, figure I-15. La stabilité thermique est également renforcée grâce à une mobilité limitée des chromophores, immobilisés par une extrémité.

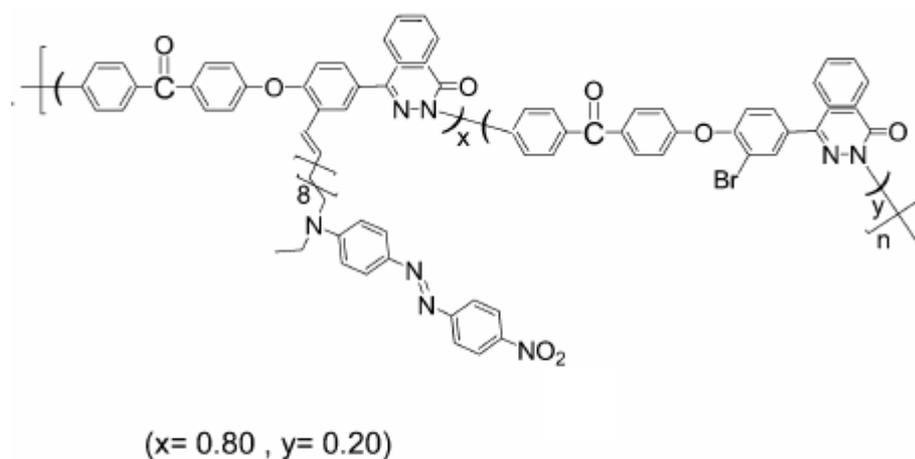


Figure I-15: Structure de polymère poly(phthalazinone éther cétone) <sup>[131]</sup>

Comme nous venons de le voir, la matrice constitue la structure principale d'un système chromophore/matrice. Elle va donc conférer au polymère électro-optique ses caractéristiques physico-chimiques (solubilité, viscosité, module d'élasticité, adhésion, température de transition vitreuse, indice de réfraction linéaire, absorption, etc.) de sorte

qu'elle a pour rôle d'apporter une tenue mécanique, chimique, thermique et optique au matériau. Les matrices les plus couramment utilisées sont à base de polyméthacrylate <sup>[132]</sup>, de polyimide <sup>[133-135]</sup>, de polyester <sup>[136,138,181]</sup>, de polyamide <sup>[139]</sup>, de polyuréthane <sup>[140-144]</sup> ou de polycarbonate <sup>[145,146]</sup>.

### **3.3.4. Stabilité de l'orientation**

Cependant, si les atouts des matériaux organiques sont nombreux, ils doivent encore prouver leur stabilité dans le temps. En effet, la principale faiblesse des matériaux organiques se situe dans la mauvaise stabilité au cours du temps de leurs propriétés optiques non linéaires, due à la relaxation ou à la désorientation des molécules actives. Afin de pouvoir les insérer dans des dispositifs commerciaux, les matériaux organiques doivent présenter des coefficients électro-optiques élevés et stables à la température d'utilisation des dispositifs (jusqu'à 80 °C) et sous le flux lumineux intense d'un faisceau laser (de l'ordre de quelques dizaines de milliwatts). De plus, ils doivent être transparents dans le domaine optique et hyperfréquence d'utilisation. Mais avant tout, ils doivent présenter une bonne filmabilité et être compatibles avec les différentes étapes constitutives du procédé de fabrication des composants, faisant éventuellement intervenir des températures élevées (jusqu'à 200 °C) et des milieux corrosifs, susceptibles de les dégrader <sup>[71,147]</sup>.

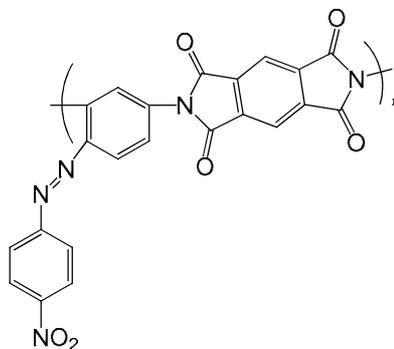
S'il est important d'avoir des chromophores à forte réponse non linéaire, il est encore plus important d'avoir des composants stables dans le temps pour une application commerciale. La stabilité thermique constitue la faiblesse des systèmes définis précédemment. Elle est de l'ordre de quelques jours pour les polymères greffés <sup>[149]</sup>.

Ainsi, l'une des préoccupations des chimistes, outre de développer des chromophores à forte réponse non linéaire, est la mise au point de polymères électro-optiques thermostables <sup>[150]</sup>. Les deux stratégies couramment utilisées pour empêcher la relaxation des chromophores consistent soit à utiliser des matrices à haute température de transition vitreuse <sup>[118, 151-153, 155]</sup>, soit à utiliser des polymères réticulables <sup>[157,158]</sup>.

#### **3.3.4.1. Les matrices à haute température de transition vitreuse**

Ces matrices présentent généralement des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) de l'ordre de 150 – 250 °C. Le matériau est alors peu fluide dans le domaine thermique de fonctionnement du composant. Pour obtenir des matrices à haute  $T_g$ , on peut utiliser un

polymère qui présente naturellement une haute  $T_g$ ; c'est le cas des polyamides, des polycarbonates et des polyimides. Dans la figure I-16, ce polyimide a un  $T_g$  de 242 °C [160]. On peut également utiliser une matrice fonctionnalisée par des groupes pendants rigides et encombrants de façon à augmenter leur  $T_g$ , par exemple des groupements adamantyle [161].



*Figure I-16: Structure d'un polyimide greffé avec un chromophore azoïque*

Cependant, l'orientation des chromophores doit se faire à une température proche de la  $T_g$ . Ceci limite cette stratégie aux chromophores qui présentent une haute stabilité thermique, ne risquant pas d'être dégradés lors de leur orientation. Le DR1 se dégrade, par exemple, à partir d'une température de l'ordre de 200 °C [162].

### **3.3.4.2. Les polymères réticulables**

Un autre moyen de stabiliser l'orientation, sans pour autant augmenter la température d'orientation des chromophores, consiste à ne limiter la mobilité des chromophores qu'après la phase d'orientation en induisant à ce moment des liaisons supplémentaires avec la matrice. Ceci peut être réalisé par des réactions chimiques de pontage entre les chromophores et la matrice, de sorte à obtenir un matériau réticulé. Ce type de mécanisme requiert la fonctionnalisation du chromophore et de la matrice par des groupements pouvant réagir chimiquement par activation thermique (comme les groupes époxy) [163] ou photochimique (comme le groupe cinnamyle [164]). Cette stratégie a largement été utilisée avec des matrices de polyméthacrylates ou de polyuréthanes (la réticulation de polyuréthane ( $T_g$  de 88 °C) augmente sa stabilité après l'orientation jusqu'à 100 °C, figure I-17), du fait de leurs nombreuses possibilités de fonctionnalisation [71,137,165-167].

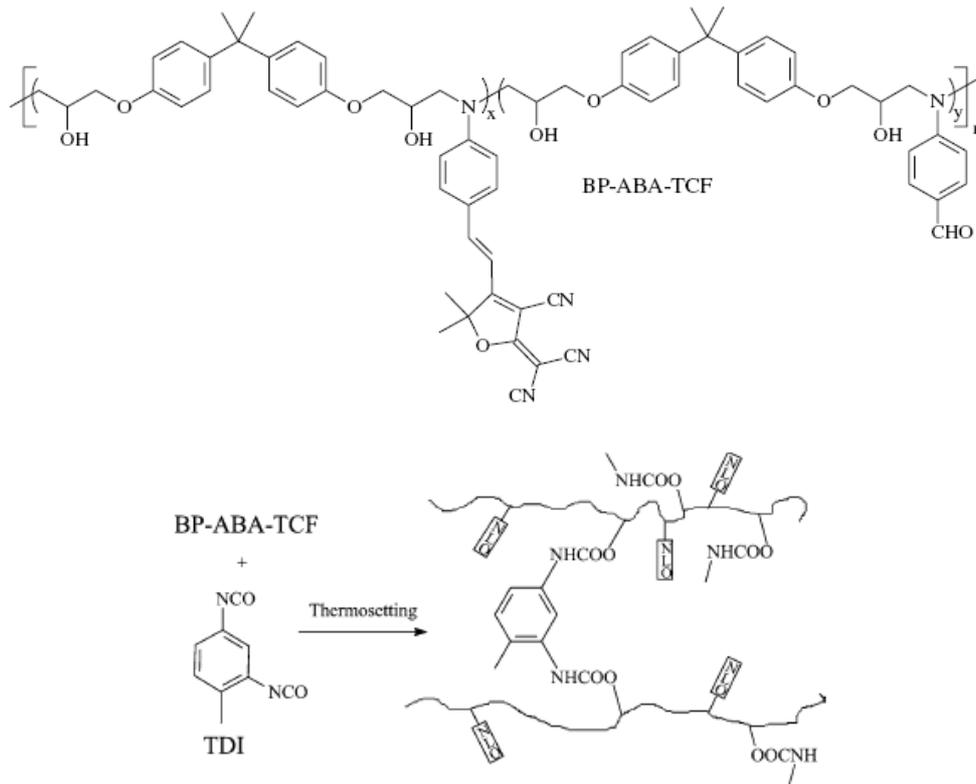


Figure I-17: Structure polyuréthane a: greffé par TCF, b: Réseau 3D de BP-ABA-TCF réticulé par TDI <sup>[169]</sup>

En conclusion, les travaux ont montré l'avantage d'un système dans lequel le chromophore est greffé par un lien chimique à la matrice polymère. Les recherches s'orientent maintenant vers des polymères à haute température de transition vitreuse de manière à ralentir la relaxation des chromophores orientés, cette relaxation s'accompagnant inexorablement d'une perte d'efficacité en optique non linéaire de second ordre.

A côté de cette condition, il est également nécessaire d'avoir des matériaux de faible perte (faible absorption) à une longueur d'onde de 1,3-1,55  $\mu\text{m}$  pour les applications dans le domaine des télécommunications (comme le guide d'onde et le modulateur électro-optique) car il ne suffit pas d'avoir une valeur élevée du coefficient electro-optique pour fabriquer un élément commercial <sup>[170]</sup>. Cette nouvelle condition a dirigé les recherches vers une nouvelle famille de polymères halogénés. M. Jöhnck et al. <sup>[172]</sup> ont proposé des séries de copolymères acrylates et méthacrylates halogénés, qui ont respectivement une perte optique entre 0,2 et 0,7 dB/cm pour 1,3  $\mu\text{m}$  et 1,55  $\mu\text{m}$ . Comme nous pouvons le constater pour les copolymères commerciaux <sup>[171]</sup> montrés dans le tableau I-4, les pertes optiques diminuent dans les copolymères halogénés par rapport aux autres types des copolymères, ainsi que la biréfringence.

<b>Fabricant</b>	<b>Copolymère</b>	<b>Perte optique dB/cm</b>	<b>Propriétés</b>
<i>Pacific Wave</i>	Polycarbonate avec le chromophore CLD-1	1,8 [1550]	$r_{33}= 70$ pm/V [1310]
<i>Lumera</i>	Polyuréthane avec le chromophore FTC	2 [1300]	$r_{33}= 25$ pm/V [1310]
<i>Ipitek</i>	PMMA avec le chromophore CLD-1	5 [1300]	$r_{33}= 60$ pm/V [1310]
<i>Hoechst Celanese</i>	PMMA copolymère [P2ANS]	1 [1300]	Copolymère pour l'ONL
<i>NTT</i>	Acrylates Halogénés	0,07 [1310]	Biréfringence: 0,000006 à [1310] ; $T_g= 110$ °C
<i>K-JIST</i>	Poly(arylène éther sulfide) fluoré [FPAESI]	0,4 [1550]	Biréfringence: 0,0003 à [1550]; Réticulable
<i>Hitachi</i>	Polyimide fluoré	0,6 [1300]	Biréfringence: 0,009 à [1300]; $T_g= 310$ °C
<i>Amoco</i>	Polyimide fluoré [Ultradel™]	0,4 [1300]	Biréfringence: 0,025 à [1550]; Réticulable

**Tableau I-4: Copolymères commerciales pour l'optique et leurs propriétés**

Parmi ces séries de copolymères halogénés, les copolymères fluorés à faible perte optique <sup>[173-177]</sup> présentent un grand intérêt pour les applications dans le domaine de télécommunications. Une famille de copolymères fluorés fait l'objet de cette thèse.

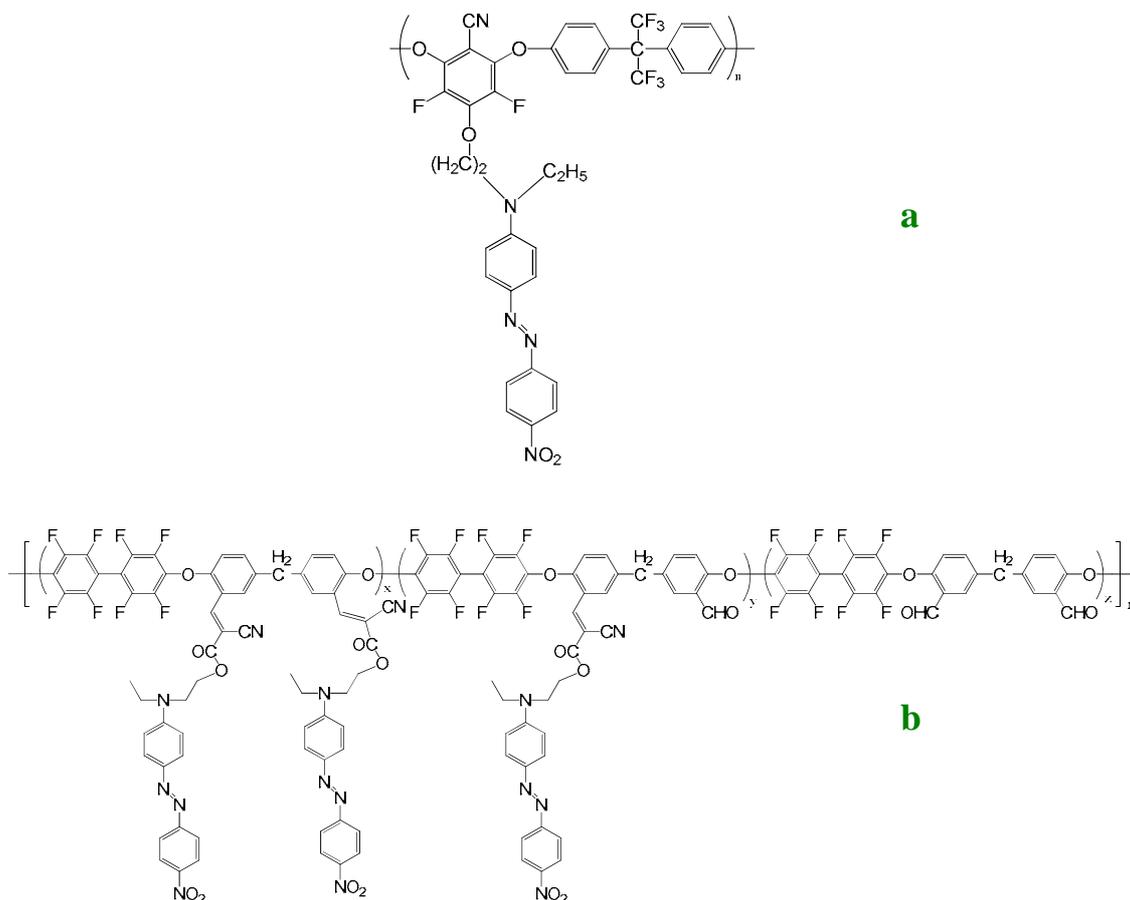
### **3.3.5. Les polymères fluorés pour l'optique non linéaire**

L'intérêt de cette famille de copolymères vient de l'absence d'absorption dans le domaine de l'infrarouge entre 1,3 et 1,55  $\mu\text{m}$ ; cette fenêtre de longueur d'onde est utilisée dans le domaine des télécommunications.

La transparence optique à 1,55  $\mu\text{m}$  est une question cruciale en ce qui concerne les polymères à base d'hydrocarbures étant donné que ces matériaux ont une bande d'absorption associée aux vibrations des groupes CH autour de 1,55  $\mu\text{m}$ , (harmonique de la vibration fondamentale) ce qui peut être la cause d'importantes pertes optiques <sup>[72,73,111,178-180]</sup>. En remplaçant les groupes CH par des groupes CF, nous déplaçons l'absorption vers des

longueurs d'onde plus grandes et nous réduisons de manière significative les pertes optiques à  $1,55 \mu\text{m}$  <sup>[159]</sup>.

En conséquence, une large gamme de polymères fluorés a été synthétisée et étudiée pour les applications de guides d'ondes passifs. Récemment, des chromophores actifs en optique non linéaire de second ordre greffés sur des polymères fluorés ont également été reportés <sup>[109]</sup>. T. Ushiwata et al. <sup>[168]</sup> ont synthétisé un copolymère à base de fluor et DR1, figure I-18-a, qui a un  $T_g$  de  $177 \text{ }^\circ\text{C}$ ; ils ont obtenu une susceptibilité de second ordre de  $61 \text{ pm/V}$  mesuré à  $1,3 \mu\text{m}$ .



**Figure I-18: Structures des copolymères fluorés greffés DR1, a : [168], b : [110]**

De plus Z. Lu et al. <sup>[110]</sup> ont synthétisé un copolymère de poly (arylène éther) fluoré, figure I-18-b, avec une efficacité  $d_{33}$  de 60 pm/V à 1064 nm, et une stabilité thermique d'orientation jusqu'à sa température de transition vitreuse de 186 °C.

J. Ding et al. <sup>[105,106,148]</sup> ont déjà développé une nouvelle méthode de synthèse pour une famille de copolymères fluorés, les poly (arylène éther sulfone)s (FPAES) et les poly (arylene éther cétone)s (FPAEK), (voir chapitre II), pour les applications de guides d'ondes passifs; tous ces polymères ont montré une haute température de transition vitreuse, de faibles pertes optiques à 1,55  $\mu\text{m}$  et une faible biréfringence.

Dans cette thèse, nous présentons la synthèse et les caractérisations de nouveaux copolymères fluorés pour l'optique non linéaire de second ordre à base de polymères fluorés synthétisés par l'équipe de J. Ding. Afin de rendre leurs polymères actifs pour l'optique non linéaire de second ordre, différents chromophores ont été incorporés dans ces polymères.

Dans les chapitres qui suivent, nous allons exposer la synthèse et la caractérisation des chromophores utilisés dans notre étude, et leur greffage sur les polymères fluorés. Ensuite, leur stabilité thermique et leur activité optique non linéaire de génération de second harmonique (GSH) ont été déterminées.

## **4. Conclusion**

La chimie des polymères apparaît dans une large mesure comme une alternative intéressante aux matériaux inorganiques et exploitables dans le domaine de l'optique intégrée <sup>[112,154]</sup>. Elle permet de maîtriser et de faire évoluer les caractéristiques intrinsèques du matériau afin de le rendre compatible avec des applications et des traitements propres à l'optique. Plusieurs classes de polymères sont utilisées en optique intégrée incluant par exemple les acrylates, les polyimides, et les polycarbonates. Face aux matériaux inorganiques, les matériaux polymères ont de nombreuses propriétés qui leur confèrent des avantages, en particulier une grande diversité de structures, des coefficients ONL élevés avec de très grandes bandes passantes et des technologies de mise en œuvre relativement simples.

De nombreux composants constitués de matériaux polymères et destinés aux fonctions de l'optique intégrée ont vu le jour depuis la dernière décennie. Ainsi, les polymères sont employés dans une vaste gamme d'applications comme les interrupteurs optiques, les

coupleurs, les filtres, les atténuateurs, et les modulateurs [63,78,127,128,156]. En conséquence, l'ingénierie moléculaire prend une place de plus en plus importante dans les activités de développement de nouveaux dispositifs au travers des divers secteurs que peuvent impliquer les télécommunications et les capteurs [39-41].

La recherche sur les copolymères fluorés a bien progressé grâce aux développements dans le domaine des télécommunications à 1,55  $\mu\text{m}$ , et leur faible absorption à cette longueur d'onde. Cette faible absorption vient du remplacement des groupes CH par des groupes CF qui n'absorbent pas dans le domaine des longueurs d'onde des télécommunications. Les copolymères fluorés sont l'objet de notre étude.

## 5. Références

- 1- D.S. Chemla, J. Zyss; *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*; D.S. Chemla, J. Zyss Ed., Academic Press Inc.; Orlando; **1987**, chap. 2.
- 2- J. Zyss, ed.; *Molecular nonlinear optics: materials, physics, and devices*; San Diego: Academic Press, **1994**.
- 3- C. Bosshard, K. Sutter, P. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz, P. Günter; *Organic Nonlinear Optical Materials*. Amsterdam: Gordon and Breach Science; **1995**.
- 4- F. Kajzar, J. Swalen, eds., *Organic thin films for waveguiding nonlinear optics*; Amsterdam: Gordon and Breach, **1996**.
- 5- P. Günter, ed., *Nonlinear Optical Effects and Materials*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, **2000**.
- 6- T.H. Maiman, *Stimulated optical radiation in ruby*; Nature; 187(1), pp 493, **1960**.
- 7- R.J. Collins, D.F. Nelson, A.L. Schawlow, W. Bond, C.G.B. Garrett, W. Kaiser; *Coherence, narrowing, directionality, and relaxation oscillations in the light emission from ruby*; Physical Review Letters; 5(7), pp 303, **1960**.
- 8- P. Franken, A. Hill, C. Peters, G. Weinreich; *Generation of optical harmonics*; Physical Review Letters; 7, pp 118, **1961**.
- 9- R.W. Terhune, P.D. Maker, C.M. Savage; *Optical harmonic generation in calcite*; Physical Review Letters; 8(10), pp 404, **1962**.
- 10- J.E. Geusic, S.K. Kurtz, T.J. Nelson, S.H. Wemple; *Nonlinear Dielectric properties of  $\text{KTaO}_3$  near its curie point*; Applied Physics Letters, 2(10), pp 185, **1963**.
- 11- J.E. Geusic, S.K. Kurtz, L.G. Van Uitert, S.H. Wemple; *Electro-Optic properties of some  $\text{ABO}_3$  Perovskites in the paraelectric phase*; Applied Physics Letters, 24(8), pp 141, **1964**.

- 12- F. Sanchez; *Optique non-linéaire cours et problèmes résolus Universités*; Physique. Ellipses, **1999**.
- 13- J.Y. Courtois; *Optique non linéaire, Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*; EDP Sciences; 1996-**2002**.
- 14- J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan; *Interactions between light waves in nonlinear dielectric*; Phys. Rev.; 127, pp 1918-1939, **1962**.
- 15- P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage; *effect of dispersion and focusing on the production of optical harmonics*; Phys. Rev. Lett.; 8, pp 21-25, **1962**.
- 16- M. Lanzi, P. Costa-Bizzarri, L. Paganin, G. Cesari; *Viable synthesis of a self-assembling regioregular thiophenic copolymer for second-order non-linear optics*; Polymer; 48, 3406-3412, **2007**.
- 17- T. Tamir; *Guided-wave optoelectronics*, Ed. Academic press, New-York, **1974**.
- 18- S. E. Miller; *Integrated optics: an introduction*; Bell System Technical Journal, vol. 48, pp. 2059-2068, **1969**.
- 19- G. Tellier; *Contribution à l'étude des propriétés électro-optiques de matériaux polymères : Orientation des molécules et caractérisation par génération de second harmonique*; PhD thesis, Université de Nantes, **2006**.
- 20- P. Labbé, A. Donval, R. Hierle, E. Toussaere, J. Zyss; *Corona poling of nonlinear polymer thin films for electro-optic modulators*; Applied Physics Letters; 65, pp. 1733, **1994**.
- 21- T. Goodson, S.S. Gong, C.H. Wang; *Nonlinear optical susceptibility of a model guest-host polymeric system as investigated by electro-optics and second harmonic generation*; Macromolecules; 27, pp 4278, **1994**.
- 22- J.T. Gallo, T. Kimura, T. Suhara, H. Nishihara; *Method for characterizing poled-polymer waveguides for electro-optic integrated-optical-circuit applications*; Optics Letters; 18 (5), pp 349, **1992**.
- 23- P. Röhl, B. Andress, and J. Nordmann; *Electro-optic determination of second and third-order susceptibilities in poled polymer films*; Applied Physics Letters; 59(22), pp 2793, **1991**.
- 24- R. M. de Ridder, A. Driessen, E. Rikkers, P. V. Lambeck, M. B.J. Diemeer; *Design and fabrication of electro-optic polymer modulators and switches*; Optical Materials; 12, pp 205-214, **1999**.
- 25- D. An, Z. Shi, L. Sun, J.M. Taboada, Q. Zhou, X. Lu, S. Tang, H. Zhang, W.H. Steier, A. Ren, L.R. Dalton; *Polymeric electro-optic modulator based on 1×2 y-fed directional coupler*; Applied Physics Letters; 76(15), pp 3335, **2000**.
- 26- D. Chen, H.R. Fetterman, A. Chen, W.H. Steier, L.R. Dalton, W. Wang, Y. Shi; *Demonstration of 110 GHz electro-optic polymer modulators*; Applied Physics Letters; 70(25), pp 3335-3337, **1997**.
- 27- G. Henrich, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons; *tuning octupolar chromophores: synthesis and spectroscopic characterization of persubstituted 1,3,5-trisubstituted (ethynylphenyl)benzenes*; Journal of organic chemistry; 69, pp 5077-5081, **2004**.
- 28- W.H. Steier, A. Chen, S.S. Lee, S. Garner, H. Zhang, V. Chuyanov, L.R. Dalton, F. Wang, A.S. Ren, C. Zhang, G. Todorova, A. Harper, H.R. Fetterman, D. Chen, A. Udupa, D. Bhattacharya, B. Tsap; *Polymer electro-optic devices for integrated optics*; Chemical Physics; 245, pp 487-506, **1999**.
- 29- Y. Silberberg, B.G. Sfez; *All-optical phase and power controlled switching in nonlinear waveguide junctions*; Optics Letters; 13(12), pp 1132, **1988**.
- 30- M.L. Farwell, Z.Q. Lin, E. Wooten, W.S.C. Chang; *An electrooptic intensity modulator with improved linearity*; Photonics Technology Letters; IEEE, 3(9), pp 792-795, **1991**.

- 31- R. Levenson, J. Zyss; *Polymer based optoelectronics: from molecular nonlinear optics to device technology*; in: M. Quillec (Ed.), *Materials for Optoelectronics*, Kluwer, Boston, **1996**.
- 32- P. Labbé, A. Donval, R. Hierle, E. Toussaere, J. Zyss; *Electro-optic polymer based devices and technology for optical telecommunication*; *Photonique moléculaire: matériaux, physique et composants*, Comptes rendus. Physique; 3(4), pp 543–554, **2002**.
- 33- V. V. Ivanov, V. A. Markelov, M. A. Novikov, S. S. Ustavshchikov; *Differential low-coherence interferometry for in-situ diagnostics of transparent structures*; *Technical Physics Letters*; vol. 30, n°5, pp. 389-391, **2004**.
- 34- D. Inaudi, S. Vurpillot, S. Lloret; *In-line coherence multiplexing of displacement sensors: a fiber optic extensometer*; *Proceedings of SPIE 'Smart Structures and Materials*, San Diego, USA, **1996**.
- 35- B. T. Meggitt, C. J. Hall, K. Weir; *An all fibre white light interferometric strain measurement system*; *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 79, pp. 1-7, **2000**.
- 36- N. Lagakos, J. H. Cole, J. A. Bucaro; *Microbend fiber-optic sensor*; *Applied optics*, vol. 26, n°11, pp. 2171-2180, **1987**.
- 37- M. Born, E. Wolf; *Principles of Optics*; Ed. Cambridge University Press; 7th Edition, **1999**.
- 38- C. Andraud, T. Zabulon, A. Collet, J. Zyss; *Nonlinear optical properties of polyenoctupoles: a multipolar tensorial quantum analysis*; *Chemical Physics*; 245(1-3), p 243-261, **1999**.
- 39- P. Nagtegaale, J. Zyss, H. Kelderman, A. Leinse, M. Diemeer, A. Driessen; *Vers une nouvelle filière de composants et sous-systèmes à base de matériaux hybrides et de polymères pour les télécommunications optiques*; *Journées Nationales de l'Optique Guidée*, Paris, **2004**.
- 40- A. J. N. Houghton, P. M. Rodgers; *The fabrication of guided wave optical modulators and switches in semiconductors*; *British Telecom Technology Journal*; vol. 1, n°2, **1983**.
- 41- K. Wakao, H. Soda, Y. Kotaki; *Semiconductor optical active devices for photonics networks*; *FUJITSU Science Technical Journal*; vol. 35, n°1, pp. 100-106, **1999**.
- 42- B.L. Davydov, L.D. Derkacheva, V.V. Dunina; M.E. Zhabotinskii, V.K. Zolin, L.V.Kreneva, M.A. Samokhina; *JEPT Lett.*; 16, pp 9-12, **1970**.
- 43- C. Bosshard, M. Florsheimer, J. Hulliger, R. Bonnett, C.B. Bosshard, P. Kaatz, P. Pretre. *Organic Nonlinear Optical Materials*; Taylor & Francis, **1995**.
- 44- M.G. Kuzyk and C.W. Dirk; *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*; Marcel Dekker, **1998**.
- 45- J.L. Oudar, D.S. Chemla; *Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. The Journal of Chemical Physics*, 66, 2664, **1977**.
- 46- J.L. Oudar; *J. Chem. Phys.*; 67, 446, **1977**.
- 47- R.A. Huijts, G.L.J. Hesselhink; *Chem. Phys. Lett*; 156, 209, **1989**.
- 48- L.T. Cheng, W. Tam, S.R. Marder, A.E. Stiegman, G. Rikken, C.W. Sprangler; *J.Phys. Chem.*; 95, 10643, **1991**.
- 49- A.K. Jen, V.P. Rao, K.Y. Wong, K.J. Drost; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1993, 90, **1993**.
- 50- A. Moliton; *Optoélectronique moléculaire et polymère: des concepts aux composants*; *Collection technique et scientifique des télécommunications*; Springer, **2003**.
- 51- Y. Qian, B. Lin, G. Xiao, H. Li, C. Yuan; *Chromophores exhibiting nonlinearity–transparency–thermal stability trade-off: synthesis and nonlinear optical properties of*

- two-dimensional chromophores containing nitro acceptors*; Optical Materials; 27, 125–130, **2004**.
- 52- M. Manuela, M. Raposo, Ana M. R. C. Sousa, G. Kirsch, F. Ferreira, M. Belsley, E. de Matos Gomes, A. Mauricio, C. Fonseca; Synthesis of tricyanovinyl-substituted thienylpyrroles and characterization of the solvatochromic, electrochemical and non-linear optical properties; Tetrahedron; 61, 11991–11998, **2005**.
- 53- F. Cariati, U. Caruso, R. Centore, A. De Maria, M. Fusco, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi; *Optical second order nonlinearities in new chromophores obtained by selective mono-reduction of dinitro precursors*; Optical Materials; 27, 91–97, **2004**.
- 54- I. Janowska, J. Zakrzewski, K. Nakatani, M. Palusiak, M. Walak, H. Scholl, *Ferrocenyl D- $\pi$ -A conjugated polyenes with 3-dicyanomethylidene-1-indanone and 1,3-bis(dicyanomethylidene)indane acceptor groups: Synthesis, linear and second-order nonlinear optical properties and electrochemistry*; Journal of Organometallic Chemistry; 691, 323–330, **2006**.
- 55- I. Zadrozna, E. Kaczorowska; Synthesis and characteristics of azo chromophores for nonlinear-optical application; Dyes and Pigments; 71, 207-211, **2006**.
- 56- T. Watanabe, M. Hikita, M. Amano, Y. Shuto, and S. Tomaru. *Vertically stacked coupler and serially grafted waveguide: Hybrid waveguide structures formed using an electro-optic polymer*; Journal of Applied Physics, 83, 639, **1998**.
- 57- E. Toussaere and P. Labbé. Linear and non-linear gratings in DR1 side chain polymers. Optical Materials, 12(2-3), 357–362, **1999**.
- 58- D. Bosc, A. Rousseau, A. Morand, P. Benech, and S. Tedjini. Design and synthesis of low refractive index polymers for modulation in optical waveguides. Optical Materials, 13(2), 205–209, **1999**.
- 59- J. Zyss, T.C. Van, V. Dhenaut, I. Ledoux; *Harmonic Rayleigh scattering from nonlinear octupolar molecular media, the case of crystal violet*; Chemical physics; 177(1), pp281-296, **1993**.
- 60- R.G. Denning. *Chromophores for second-order non-linear optic materials*, J. Mater. Chem, 5, 365–378, **1995**.
- 61- C. Samyn, T. Verbiest, and A. Persoons. *Second-order non-linear optical polymers*. Macromolecular Rapid Communications, 21(1), 1–15, **2000**.
- 62- M. He, T.M. Leslie, J.A. Sinicropi, S.M. Garner, and L.D. Reed; *Synthesis of Chromophores with Extremely High Electro-optic Activities. 2. Isophorone and Combined Isophorone-Thiophene-Based Chromophores*; Chem. Mater, 14(11), 4669–4675, **2002**.
- 63- Y. Shuto, S. Tomaru, M. Hikita, M. Amano, "Optical intensity modulators using diazo-dye-substituted polymer channel waveguides", IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 31, n°8, pp. 1451-1460, **1995**.
- 64- B.H. Robinson, L.R. Dalton, A.W. Harper, A. Ren, F. Wang, C. Zhang, G. Todorova, M. Lee, R. Aniszfeld, S. Garner, et al. *The molecular and supramolecular engineering of polymeric electro-optic materials*. Chemical Physics, 245(1), 35–50, **1999**.
- 65- M. He, T.M. Leslie, and J.A. Sinicropi; *Synthesis of Chromophores with Extremely High Electro-Optic Activity. 1. Thiophene-Bridge-Based Chromophores*; Chem. Mater, 14(11), 4662–4668, **2002**.
- 66- M. Bösch, C. Fischer, C. Cai, I. Liakatas, Ch. Bosshard, P. Günter; *Photochemical stability of highly nonlinear optical bithiophene chromophores*; Synthetic Metals, 124, 241-243, **2001**.
- 67- C. Zhang, L.R. Dalton, M.C. Oh, H. Zhang, and W.H. Steier; *Low V- $\pi$  electrooptic modulators from CLD-1: Chromophore design and synthesis, material processing, and characterization*; Chem. Mater, 13(9), 3043–3050, **2001**.

- 68- A. Chen, V. Chuyanov, S. Garner, H. Zhang, W.H. Steier, J. Chen, J. Zhu, F. Wang, M. He, H. Mao, et al.; *Low-Vp electro-optic modulator with a high- $\mu\beta$  chromophore and a constant-bias field*; Optics Letters, 23(6); 478–480, **1998**.
- 69- Y. Shi et al.; Electro-optic polymer modulators with 0.8 V half-wave voltages; Applied Physics Letters, 77(1), 1, **2000**.
- 70- B.K. Spraul, S. Suresh, T. Sassa, M. Angeles Herranz, L. Echegoyen, T. Wada, D. Perahia, D.W. Smith Jr., *Thermally stable triaryl amino chromophores with high molecular Hyperpolarizabilities*; Tetrahedron Letters, 45, 3253–3256, **2004**.
- 71- L.R. Dalton. *Nonlinear Optical Polymeric Materials: From Chromophore Design to Commercial Applications*. Springer, **2002**.
- 72- W. Groh, Makromol. Chem., 189, 2861–2874, **1988**.
- 73- B. Guyot, B. Ameduri, B. Boutevin, A. Sideris, *Synthèse et Polymérisation de monomères acryliques fluorés substitués en position alpha*, Macromol. Chem. Phys. 196, 1875–1886, **1995**.
- 74- Zyss, J., *Nonlinear Opt.*, 1, 3, **1991**.
- 75- A. Yariv and P. Yeh; *Optical waves in crystals*; Wiley New York, **1984**.
- 76- L.R. Dalton; *Rational design of organic electro-optic materials*; J. Phys.: Condens. Matter, 15, R897–R934, **2003**.
- 77- S.S. Lee, S.M. Garner, V. Chuyanov, H. Zhang, W.H. Steier, F. Wang, L.R. Dalton, A. Udupa, and H.R. Fetterman; *Optical intensity modulator based on a novel electrooptic polymer incorporating high  $\mu\beta$  chromophore*; Quantum Electronics, IEEE Journal of, 36(5), 527–532, **2000**.
- 78- S. W. Ahn, S. Y. Shin, "Grating-assisted codirectional coupler filter using electrooptic and passive polymer waveguides", Proceedings of Integrated Photonics Research, Monterey, **2001**.
- 79- Kim HK, Kang SJ, Choi SK, Min YH, Yoon CS; *Highly efficient; organic/inorganic hybrid nonlinear optic materials via sol-gel process: synthesis, optical properties, and photobleaching for channel waveguides*; Chem Mater; 11(3), 779–88, **1999**.
- 80- C. Brinker and G. Scherrer; *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*; San Diego: Academic Press, **1989**.
- 81- L. Klein, ed.; *Sol-gel optics: processing and applications*. Boston: Kluwer Academic, **1994**.
- 82- F. Qiu, H. Xu, Y. Cao, Y. Jiang, Y. Zhou, J. Liu, X. Zhang; *Nonlinear optical materials: Synthesis, characterizations, thermal stability and electro-optical properties*; Materials Characterization, 58, 275–283, **2007**.
- 83- H.-T. Lin, E. Bescher, J. Mackenzie, H. Dai, and O. Stafsudd, *Preparation and properties of laser dye-ormosil composites*, J. Mater. Sc., vol. 27, pp. 5523–5528, **1992**.
- 84- M. Rahn and T. King; *Comparison of laser performance of dye molecules in sol-gel, polycom, ormosil, and poly(methyl methacrylate) host media*; Appl. Opt., vol. 34, pp. 8260–8271, **1995**.
- 85- B. Schaudel, C. Guerneur, C. Sanchez, K. Nakatani, and J. Delaire, *Spirooxazine and spiropyran-doped hybrid organic-inorganic matrices with very fast photochromic responses*, J. Mater. Chem., vol. 7, pp. 61–65, **1997**.
- 86- B. Darracq, M. Canva, F. Chaput, J.-P. Boilot, D. Riehl, Y. Lévy, and A. Brun, *Stable photorefractive memory effect in sol-gel materials*, Appl. Phys. Lett., vol. 70, pp. 292–294, **1997**.

- 87- P. Innocenzi, A. Martucci, M. Gugliemi, L. Armelao, S. Pelli, and G. Battaglin, *Optical and surface properties of inorganic and hybrid organic-inorganic silica-titania sol-gel planar waveguides*, J. Non-Crystalline Solids, vol. 259, pp. 182\_90, **1999**.
- 88- M. Fardad, T. Touam, P. Meshkinfam, R. Sara, X. Du, M. P. Andrews, and S. Naja, *Uv-light imprinted bragg grating in sol-gel ridge glass waveguide with almost 100% reflectivity*, Electronics Lett., vol. 33, pp. 1069-1070, **1997**.
- 89- Y. Zhang, P. Prasad, and R. Burynski, *Second-order nonlinear optical properties of n-(4-nitrophenyl)-(s)-prolinol-doped sol-gel processed materials*, Chem. Mater., vol. 4, pp. 851\_855, **1992**.
- 90- Jiayu Guo, Jinhai Si, Guodong Qian, Jianrong Qiu, Minquan Wang, Kazuyuki Hirao; *Second-order nonlinearity in bulk azodye-doped hybrid inorganic-organic materials by nonresonant all-optical poling*; Chemical Physics Letters, 381, 677-682, **2003**.
- 91- Giovanna Brusatin, Plinio Innocenzi, Massimo Guglielmi, Alessandro Abboto, Luca Beverina, Giorgio A. Pagani, Mauro Casalboni, Felice Sarcinelli; *Poled sol-gel materials doped with heterocycle-based push-pull chromophores with second-order optical non-linearity*; Journal of Non-Crystalline Solids, 345&346, 575-579, **2004**.
- 92- J. Kim, J. Plawsky, E. V. Wagenen, and G. Korenowski, *Effect of processing parameters and polymerization behavior on the nonlinear optical response of sol-gel materials*, Chem. Mater., vol. 5, pp. 1118-1125, **1993**.
- 93- P.M. Lundquist, S. Yitszchaik, D.R. Kanis, T. Zhang, M.N. Ratner, T.J. Marks, G.K. Wong; *dispersion of second order optical nonlinearity in chromophoric self-assembled films by optical parametric amplification: experimental and theory*; Applied Physics Letter; 64, pp. 2194, **1994**.
- 94- A. Karakas, Ayhan Elmali, Hüseyin Ünver, Ingrid Svoboda, *Nonlinear optical properties, synthesis, structures and spectroscopic studies of N-(4-nitrobenzylidene)-o-fluoroamine and N-(3-nitrobenzylidene)-p-fluoroamine*; Spectrochimica Acta Part A xxx (**2004**) xxx-xxx
- 95- Y.S. Negi, P.V. Adhyapak, S.R. Damkale, R.K. Goyal, M. Islam, R.C. Aiyer; *Preparation of novel optical-grade metanitroaniline and polymethylmethacrylate-coated single crystals and their optical properties*; Materials Letters 58 (**2004**) 3929-3932.
- 96- A. Pricilla Jeyakumari, S. Dhanuskodi, S. Manivannan; *Phase matchable semiorganic NLO material for frequency doubling: l-Arginine tetrafluoroborate*; Spectrochimica Acta Part A 63 (**2006**) 91-95
- 97- T. Pal, T. Kar, C. Bocelli, L. Rigi, Cryst. Growth Des. 3 (1) (**2003**) 13.
- 98- J.F. Nicoud, C. Serbutoviez, Y. Barrans, D. Chasseau, I.G. Luneau, I. Ledoux, J. Zyss, Nonlinear Optics 9 (**1995**) 127.
- 99- J. Wu, Y. Cui, and A. Leyderman. *Pockels and Kerr cells fabricated with thin organic crystal films*. SPIE proceedings series, 3491, p 694-699, 1998.
- 100- S. Dhanuskodi, S. Manivannan, J. Philip; *Growth, structural, thermal and optical properties of organic NLO crystal: N-methylglutidone trihydrate*; Journal of Crystal Growth 265 (**2004**) 284-289.
- 101- P. Srinivasan, M. Gunasekaran, T. Kanagasekaran, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy; *2,4,6-trinitrophenol (TNP): An organic material for nonlinear optical (NLO) applications*; Journal of Crystal Growth, vol. 289,2, **2006**, pp 639-646.
- 102- G.J. Ashwell. *Langmuir-Blodgett films: molecular engineering of noncentrosymmetric structures for second-order nonlinear optical applications*. J. Mater. Chem, 9 :1991-2003, **1999**.

- 103- O.A. Aktsipetrov, N.N. Akhmediev, E.D. Mishina, V.R. Novak; *2<sup>nd</sup> Harmonic Generation on Reflection from a monomolecular langmuir layer*; JETP Letters, 37 (4), pp. 207-209, **1983**.
- 104- G. W. Ehrenstein, F. Montagne, "Matériaux polymères", Ed. Hermès Sciences, **2000**.
- 105- Y. Qi, J. Ding, M. Day, J. Jiang, C. Callender, *Cross-linkable highly fluorinated poly(arylene ether ketones/sulfones) for optical waveguiding applications*, Chem. Mater., 17, 676-682, **2005**.
- 106- J. Jiang, C.L. Callender, C. Blanchetière, S. Jacob, J. P. Noad, J. Ding, Y. Qi, M. Day, *Optimizing fluorinated poly(arylene ether)s for optical waveguide applications*, Opt. Mater. 28, 189-194, **2006**.
- 107- D.H. Chang, H. Erlig, M.C. Oh, C. Zhang, W.H. Steier, L.R. Dalton, H.R. Fetterman. *Time stretching of 102-GHz millimeter waves using novel polymer electrooptic modulator*. IEEE, Photonics Technology Letters, 12(5), 537– 539, **2000**.
- 108- Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J.H. Bechtel, L.R. Dalton, B.H. Robinson, and W.H. Steier; *Low (Sub-1-Volt) Halfwave Voltage Polymeric Electrooptic Modulators Achieved by Controlling Chromophore Shape*; Science, 288(5463), 119, **2000**.
- 109- L. Bes, A. Rousseau, B. Boutevin, R. Mercier, E. Toussaere, J. Zyss, *Synthesis and characterization of fluorinated crosslinkable oligoimides with linear and nonlinear optical properties*, J. of Optics A- Pure and Applied Optics 4, 261-266, **2002**.
- 110- Z. Lu, P. Shao, J. Li, J. Hua, J. Qin, A. Qin, C. Ye, *Two novel fluorinated poly(arylene ethers with pendant chromophores for second-order nonlinear optical application*, Macromolecules 37, 7089-7096, **2004**.
- 111- L. Eldada and L.W. Shacklette. *Advances in polymer integrated optics*. IEEE J. Select. Topics Quantum Electron., 6: 54–68, **2000**.
- 112- A. Donval, E. Toussaere, R. Hierle, J. Zyss, "Polarization insensitive electro-optic polymer modulator", *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 3258-3262, **2000**.
- 113- S.F. Hubbard, K.D. Singer, F. Li, Z.D. Cheng, and F.W. Harris. *Nonlinear optical studies of a fluorinated poled polyimide guest host system*. Applied Physics Letters, 65: 265, **1994**.
- 114- Knabke, G., Franke, H., and Frank, W. F. X., **1989**, J. Opt. Soc. Am. B, **6**, 761.
- 115- Kuzyk, M. G., Sohn, J. E., and Dirk, C. W., **1990**, J. Opt. Soc. Am. B, **7**, 842.
- 116- Wei Shi, Changshui Fang, Zhiling Xu, Qiwei Pan, Qintian Gu, Dong Xu, Hongzheng Wei, Jinzhong Yu; *Poling and characterization of nonlinear polymer DCNP/PEK-c thin films*; Solid State Communications; 113, (**2000**), 483–487.
- 117- R.A. Hill, A. Knoesen, and M.A. Mortazavi. *Corona poling of nonlinear polymer thin films for electro-optic modulators*. Applied Physics Letters, 65: 1733, **1994**.
- 118- C.A. Samyn, K. Van den Broeck, E. Gubbelmans, W. Ballet, T. Verbiest, A. Persoons; *Polymer materials for second-order non-linear optical applications*; Optical Materials, 21, (**2002**), 67–70.
- 119- Elke Gubbelmans, Thierry Verbiest, Isabel Picard, Andre Persoons, Celest Samyn; *Poly(phenylquinoxalines) for second-order nonlinear optical applications*; Polymer 46, (**2005**), 1784–1795.
- 120- Antonio Carella, Mauro Casalboni, Roberto Centore, Sandra Fusco, Canio Noce, Alessia Quatela, Andrea Peluso, Augusto Sirigu; *Different nonlinear optical performances of polymers containing benzimidazole chromophores*; Optical Materials, 30, (**2007**), 473–477.
- 121- Ju-Yeon Lee, Han-Bae Bang, Chang Suk Baek; *Synthesis and nonlinear optical properties of novel T-type polyurethanes with high thermal stability of second harmonic generation*; Synthetic Metals; 148, (**2005**), 161–168.

- 122- Zhongan Li, Shoucheng Dong, Gui Yu, Zhen Li, Yunqi Liu, Cheng Ye, Jingui Qin; *Novel second-order nonlinear optical main-chain polyurethanes: Adjustable subtle structure, improved thermal stability and enhanced nonlinear optical property*; Polymer, 48, (2007), 5520-5529.
- 123- T.-D. Kim, K.-S. Lee, G.U. Lee, O.-K. Kim; *Synthesis and characterization of a novel polyimide-based second-order nonlinear optical material*; Polymer, 41, (2000), 5237-5245.
- 124- Ju-Yeon Lee, Chang Suk Baek, Eun-Ju Park; *Synthesis and nonlinear optical properties of novel Y-type polyimides with enhanced thermal stability of dipole alignment*; European Polymer Journal, 41, (2005), 2107-2116,
- 125- Ki Hong Park, Jong Tae Lim, Sangyup Song, Mi Gyung Kwak, Chul Joo Lee, Nakjoong Kim; *Nonlinear optical polymers with novel benzoxazole chromophores IV. Synthesis of maleimide-styrene and maleimide-methacrylate copolymers*; Reactive & Functional Polymers, 40, (1999), 169-175.
- 126- Darlene K. Taylor and Edward T. Samulski; *Synthesis and Characterization of Poly(p-phenylene)s with Nonlinear Optical Side Chains*; Macromolecules 2000, 33, 2355-2358.
- 127- C. Kostrzewa, K. Petermann, "Bandwidth optimization of optical add/drop multiplexers using cascaded couplers and Mach-Zehnder sections", Photonics Technology Letters, vol. 7, n°8, pp. 902-904, 1995.
- 128- S. S. Lee, Y. S. Jin, Y. S. Son, "Variable optical attenuator based on a cutoff modulator with tapered waveguides in polymers", Journal of Lightwave Technology, vol. 17, n°12, pp. 2556-2561, 1999.
- 129- N. Tirelli, A. Altomare, R. Solaro, F. Ciardelli, S. Follonier, Ch. Bosshard, P. Günter; *Structure-activity relationship of new NLO organic materials based on push-pull azodyes 4. Side chain polymers*; Polymer, 41, (2000), 415-421.
- 130- Jianli Hua, Jindong Luo, Kai Long, Jingui Qin, Shaojun Li, Cheng Ye, Zuhong Lu; *PVK-based polymers with a high density of chromophores and improved processibility: synthesis and second-order nonlinearity optical properties*; European Polymer Journal, 40, (2004), 1193-1198.
- 131- Zhaoqiang Lu, Yunyang Liu, Jingui Qin, Zhou Yang, Cheng Ye; *Design and synthesis of a new nonlinear optical poly(phthalazinone ether ketone)*; Reactive & Functional Polymers, 61, (2004), 379-386.
- 132- J.C. Dubois. *Advanced polymers for electrooptics*. Polymers for Advanced Technologies, 6(1):10-14, 1995.
- 133- S. Ermer, J.F. Valley, R. Lytel, and G.F. Lipscomb. *DCM-polyimide system for triple-stack poled polymer electro-optic devices*. Applied Physics Letters, 61(19): 2272-2274, 1992.
- 134- K. Van den Broeck, T. Verbiest, J. Degryse, M. Van Beylen, A. Persoons, C. Samyn; *High glass transition chromophore functionalised polyimides for second-order nonlinear optical applications*, Polymer, 42, (2001), 3315-3322.
- 135- W.N.Leng, Y.M.Zhou, Q.H.Xu, J.Z.Liu; *Synthesis of nonlinear optical side-chain soluble polyimides for electro-optic applications*; Polymer, 42, (2001), 7749-7754.
- 136- P. Ambrosanio, R. Centore, S. Concilio, B. Panunzi, A. Sirigu, N. Tirelli; *Synthesis and characterisation of polyesters with nonlinear optical properties*, Polymer, 40, (1999), 4923-4928.
- 137- Ru-Jong Jeng, Chia-Cheng Chang, Chih-Ping Chen, Chin-Ti Chen, Wen-Chiung Su; *Thermally stable crosslinked NLO materials based on maleimides*; Polymer, 44, (2003), 143-155.

- 138- Jiong-xin Lu, Jie Yin, Xiao-xu Deng, Qi-shun Shen, Zhuang-qi Cao; *Device-quality second-order nonlinear optical poly(ester-imide) for electro-optic applications*; Optical Materials, 25, (2004), 17–23.
- 139- H. Her Yu and S.J. Hwang. *EO functional waveguide using the electric-fieldpoled polymeric material for integrated-optic devices*. Optics Communications, 219(1):183–192, 2003.
- 140- W. Wang, D. Chen, H.R. Fetterman, Y. Shi, W.H. Steier, and L.R. Dalton. *Traveling wave electro-optic phase modulator using cross-linked nonlinear optical polymer*. Applied Physics Letters, 65: 929, 1994.
- 141- Hongyao Xu, Shouchun Yin, Weiju Zhu, Yinglin Song, Benzhong Tang; *Synthesis and optical properties of three novel functional polyurethanes bearing nonlinear optical chromophoric pendants with different  $\pi$  electron conjugation bridge structure*; Polymer, 47, (2006), 6986-6992.
- 142- Zhao Yuxia, Li Zhao, Qiu Ling, Zhai Jianfen, Zhou Jiayun, Shen Yuquan, Xu Gang, Ye Peixian; *Synthesis and characterization of a novel nonlinear optical polyurethane polymer*; European Polymer Journal, 37, (2001), 445-449.
- 143- Chong-Bok Yoon, Byung-Jun Jung, Hong-Ku Shim; *Synthesis and second-harmonic generation study of DCM-containing polyurethane*; Synthetic Metals, 117, (2001), 233-235.
- 144- U. Caruso, M. Casalboni, A. Fort, M. Fusco, B. Panunzi, A. Quatela, A. Roviello, F. Sarcinelli ; *New side-chain polyurethanes with highly conjugated push-pull chromophores for second order NLO applications*; Optical Materials, 27, (2005), 1800–1810.
- 145- J.W. Kang. *All-optical Mach-Zehnder modulator using a photochromic dye doped polymer*. Applied Physics Letters, 80(10): 1710, 2002.
- 146- S. Suresh, Robert J. Gulotty Jr, Stephen E. Bales, Mike N. Inbasekaran, Mark A. Chartier, Clark Cummins, Dennis W. Smith Jr; *A novel polycarbonate for high temperature electro-optics via azo bisphenol amines accessed by Ullmann coupling*; Polymer, 44, (2003), 5111–5117.
- 147- L.R. Dalton, W.H. Steier, B.H. Robinson, C. Zhang, A. Ren, S. Garner, A. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, et al.; *From molecules to optochips : organic electro-optic materials*. J. Mater. Chem, 9, 1905–1920, 1999.
- 148- J. Ding, F. Liu, M. Li, M. Day, M. Zhou, *Fluorinated poly(arylene ether ketone)s bearing pentafluorostyrene moieties prepared by a modified polycondensation*, J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem., 40, 4205-4216, 2002.
- 149- PA Ribeiro, DT Balogh, J.L.C. Fonseca, and JA Giacometti. *Chromophore relaxation in a side-chain methacrylate copolymer functionalized with 4-[N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)] amino-2'-chloro-4'-nitroazobenzene*. Macromolecules, 37(7):2618–2624, 2004.
- 150- D.M. Burland, R.D. Miller, and C.A. Walsh. *Second-order nonlinearity in poled-polymer systems*. Chemical Reviews, 94(1):31–75, 1994.
- 151- E. Gubbelmans, T. Verbiest, M.V. Beylen, A. Persoons, and C. Samyn. *Chromophore functionalized polyimides with high poling stabilities of the nonlinear optical effect at elevated temperature*. Polymer, 43 (5):1581, 2002.
- 152- M.H. Davey, V.Y. Lee, L.M. Wu, C.R. Moylan, W. Volksen, A. Knoesen, R.D. Miller, and T.J. Marks. *Ultrahigh temperature polymers for second order nonlinear optics. Synthesis and properties of robust, processable, chromophore embedded polyimides*. Chemical Materials, 12:1679, 2000.

- 153- J. Lu, J. Yin, X. Deng, Q. Shen, and Z. Cao. *Device quality second order nonlinear optical poly (ester-imide) for electro-optic applications*. Optical Materials, 25:17, **2003**.
- 154- A. Donval, E. Toussaere, J. Zyss, G. Levy-Yurista, E. Jonsson, A. A. Friesem, "Novel polymer-based resonant grating-waveguide structures", Synthetic Metals, vol. 124, pp. 19-22, **2001**.
- 155- C. Samyn, T. Verbiest, E. Kesters, K. Van den Broeck, M. Van Beylen, and A. Persoons. *High glass transition chromophore functionalised poly (maleimide-styrene)s for second-order nonlinear optical applications*. Polymer, 41(16):6049–6054, **2000**.
- 156- <sup>1</sup>S. S. Lee, S. Y. Shin, "Polymeric digital optical switch incorporating linear branch with modified coupling region", Electronics Letters, vol. 35, n°15, pp. 1245-1246, **1999**.
- 157- K.H. Park, M.G. Kwak, W.S. Jahng, C.J. Lee, and N. Kim. *Nonlinear optical polymers with novel benzoxazole chromophores III. Synthesis and characterization of self-crosslinkable glycidyl methacrylate copolymers*. Reactive and Functional Polymers, 40(1):41–49, **1999**.
- 158- D. Bosc, F. Foll, B. Boutevin, and A. Rousseau. *Synthesis of a novel difunctional NLO azo-dye chromophore and characterizations of crosslinkable copolymers with stable electro optic properties*. Journal of Applied Polymer Science, 74(4), 974–982, **1999**.
- 159- Shinji Ando, Tohru Matsuura, and Shigekuni Sasaki; *Per fluorinated Polyimide Synthesis*; Macromolecules **1992**, 25, 5858-5860.
- 160- Fengxian Qiu, Yonglin Cao, Hongliang Xu, Yan Jiang, Yuming Zhou, Juzheng Liu; *Synthesis and properties of polymer containing azo-dye chromophores for nonlinear optical applications*; Dyes and Pigments, 75, (**2007**), 454-459.
- 161- D. Briers, I. Picard, T. Verbiest, A. Persoons, and C. Samyn. *Nonlinear optical active poly (adamantyl methacrylate-methyl vinyl urethane)s functionalized with phenyltetraene-bridged chromophore*. Polymer, 45(1):19–24, **2004**.
- 162- Y. Atassi, J. Chauvin, J.A. Delaire, J.F. Delouis, I. Fanton-Maltey, and K. Nakatani. *Photoinduced manipulations of photochromes in polymers : Anisotropy, modulation of the NLO properties and creation of surface gratings*. Pure Appl. Chem, 70(11): 2157–2166, **1998**.
- 163- A. Apostoluk, J.-M. Nunzi, V. Boucher, A. Essahlaoui, R. Seveno, H.W. Gundel, C. Monnereau, E. Blart, F. Odobel; *Permanent light-induced polar orientation via all-optical poling and photothermal cross-linking in a polymer thin film*, Optics Communications, 260, (**2006**), 708–711.
- 164- Daming Zhang, Jingzhi Sun, A.L. Hou, Jiacong Shen, Maobin Yi; *Synthesis and application of a stable nonlinear optical polymer*; Materials Letters 45, **2000**, 149–153.
- 165- N. Kawatsuki, H.W. Schmidt, and K. Pakbaz. *Crosslinkable, nonlinear optical copolymers : Processing, corona poling, and second harmonic generation studies*. Journal of Applied Polymer Science, 50(9): 1575–1582, **1993**.
- 166- Z. Li, Y. Zhao, J. Zhou, and Y. Shen. *Synthesis and characterisation of a modified crosslinkable polyurethane non-linear optical polymer*. Advanced Materials for Optics and Electronics, 9(5): 195–203, **1999**.
- 167- J. Hao, M.J. Han, Y. Yang, Y. Shen, L. Qiu, X. Meng, Q. Shen, and Z. Cao. *Device-quality thermosetting polyurethane with improved processability and high thermal stability of dipole alignment for electro-optic applications*. Reactive and Functional Polymers, 66(8): 832–839, **2006**.

- 168- T. Ushiwata, E. Okamoto, K. Komatsu, T. Kaino, A.K.-Y. Jen, *Novel fluorine-containing second-order NLO polymers with high glass transition temperature*, *Opt. Mater.*, 21, 61-65, **2002**.
- 169- Jumin Hao, Mei-Juan Han, Yanfang Yang, Yuquan Shen, Ling Qiu, Xiaoguang Meng, Qishun Shen, Zhuangqi Cao; *A device-quality thermosetting polyurethane with improved processability and high thermal stability of dipole alignment for electro-optic applications*; *Reactive & Functional Polymers*, 66 (**2006**) 832–839.
- 170- Min-su Kim, Jung Jin Ju, Seung Koo Park, Jung Yun Do, Myung-Hyun Lee; *Evaluation of nonlinear optical polymers for second-harmonic generation: toward the balance of absorption and nonlinearity against intrinsic trade-off*; *Chemical Physics Letters*, 417, (**2006**), 277–281.
- 171- L. Eldada, "Polymer integrated optics: promise vs. practicality", *Proceedings SPIE*, vol. 4642, **2002**
- 172- M. Jöhnck, L. Müller, A. Neyer, J.W. Hofstraat; *Copolymers of halogenated acrylates and methacrylates for the application in optical telecommunication: optical properties, thermal analysis and determination of unsaturation by quantitative FT-Raman and FT-IR spectroscopy*; *European Polymer Journal*, 36, (**2000**), 1251-1264.
- 173- Seok Ho Kang, Jingdong Luo, Hong Ma, Richard R. Barto, Curtis W. Frank, Larry R. Dalton, and Alex K.-Y. Jen; *A Hyperbranched Aromatic Fluoropolyester for Photonic Applications*; *Macromolecules* **2003**, 36, 4355-4359.
- 174- J. Liang, E. Toussaere, R. Hierle, R. Levenson, J. Zyss, A.V. Ochs, A. Rousseau, B. Boutevin; *Low loss, low refractive index fluorinated self-crosslinking polymer waveguides for optical applications*; *Optical Materials*, 9, (**1998**), 230-235.
- 175- Claire Pitois, Sonia Vukmirovic, and Anders Hult; Dorothea Wiesmann; Mats Robertsson; *Low-Loss Passive Optical Waveguides Based on Photosensitive Poly(pentafluorostyrene-co-glycidyl methacrylate)*; *Macromolecules* **1999**, 32, 2903-2909.
- 176- Sharon Wong, Hong Ma, and Alex K.-Y. Jen; Rick Barto and Curtis W. Frank; *Highly Fluorinated Trifluorovinyl Aryl Ether Monomers and Perfluorocyclobutane Aromatic Ether Polymers for Optical Waveguide Applications*; *Macromolecules* **2003**, 36, 8001-8007.
- 177- Jae-Pil Kim, Won-Young Lee, Jae-Wook Kang, Soon-Ki Kwon, Jang-Joo Kim, and Jae-Suk Lee; *Fluorinated Poly(arylene ether sulfide) for Polymeric Optical Waveguide Devices*; *Macromolecules* **2001**, 34, 7817-7821
- 178- A. Blythe, J. Vinson, *Polym. Adv. Technol.*, 11, 601-611, **2000**;
- 179- J. Zyss, *Molecular Photonics: Materials, physics and devices-Foreword*, *Comptes Rendus de Physique*, 3 (4), 403-405, **2002**.
- 180- M. Zhou, *Low-loss polymeric materials for passive waveguide components in fiber optical telecommunication*, *Opt. Eng.*, 41, 1631-1643, **2002**.
- 181- Ju-Yeon Lee, Won-Jung Lee, Chang Suk Baek, and Han-Bae Bang; *Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Novel Y-Type Polyester with High Thermal Stability of Second Harmonic Generation*; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, Vol. 25, No. 12.
- 182- C.R. Moylan, B.J. Mcnelis, L.C. Nathan, M.A. Marques, E.L. Hermsted, B.A. Brichler; *Challenging the auxiliary donor effect on molecular hyperpolarizability in thiophene containing nonlinear chromophores: X-ray Crystallographic and optical measurements on two new isomeric chromophores*; *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 8239-8243.
- 183- H.S. Nalwa; S. Miyata; *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*; **1997** CRC Press, Inc.

# **CHAPITRE II**

## Chapitre II

# Synthèse et caractérisation physico-chimique des polymères fluorés

La synthèse des copolymères a été réalisée au laboratoire de l'Institut de Technologie des Procédés Chimiques et de l'Environnement (ITPCE/ICPET) à Ottawa (Canada) par l'équipe du Professeur Michael Day et du Docteur Jianfu Ding, pendant qu'une partie de la synthèse des chromophores ainsi que les caractérisations physico-chimiques des copolymères ont été réalisées au Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM), ENS-Cachan. Par ailleurs, au cours d'un séjour que nous avons effectué à l'ICPET, nous avons-nous même synthétisé certains des copolymères étudiés.

Ce travail a été initié par le travail de Jianfu Ding portant sur la synthèse et la caractérisation des guides optiques passifs à base d'une série de polymères (arylène éther fluorés) comme le polyarylène éther cétone et le polyarylène éther sulfone, figure II-1. Dans ces travaux la synthèse et la caractérisation pour le guidage optique ont été bien décrites<sup>[1-3]</sup>.

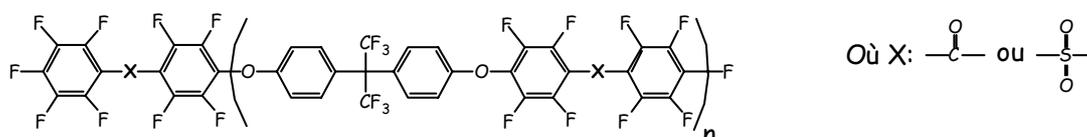


Figure II-1 : Structure d'un polyarylène éther fluoré

Notre choix de ces polymères a été basé sur leurs propriétés intéressantes pour des applications dans le domaine des télécommunications à 1.31  $\mu\text{m}$  et 1.55  $\mu\text{m}$  grâce à leur stabilité thermique, leurs faibles pertes optiques qui sont dues au remplacement des groupes C-H par des groupes C-F, en plus leur faible biréfringence ( $\sim 10^{-3}$ ) comparée à celle d'autres polymères stables thermiquement comme le polyimide ( $\sim 10^{-2}$ )<sup>[4,5]</sup>, comme nous avons vu dans la chapitre I.

Nous décrivons dans ce chapitre les principes de synthèse du poly(arylène éther) fluoré couplé avec des chromophores ONL. Auparavant, nous détaillons la synthèse de ces chromophores. Ensuite, les différentes synthèses et caractérisations des copolymères seront présentées.

## **1. Synthèse des chromophores**

Le choix des chromophores s'est porté sur des structures qui facilitent le greffage sur la chaîne principale des copolymères, grâce à l'existence des fonctions hydroxyles sur les bras donneurs du chromophore. De plus, leurs propriétés intéressantes en optique non linéaire (développées au chapitre IV) ont joué un rôle important sur l'évolution de notre choix du chromophore. Les chromophores utilisés pour notre étude sont listés dans le tableau II-1 selon l'ordre de leurs efficacités en optique non linéaire (voir chapitre IV).

Nom de chromophore	Structure
<b>Azo-CN</b> (Z = CN) : (E)-4',4''-(4-((4-nitrophenyl) diazenyl)phenylazanediy)l dibiphenyl-4-ol	
<b>Azo-NO<sub>2</sub></b> (Z = NO <sub>2</sub> ): (E)-4-((4-(bis(4'-hydroxybiphenyl-4-yl)amino)phenyl) diazenyl) benzonitrile	
<b>DR19</b> : (E)-2,2'-(4-((4-nitrophenyl) diazenyl) phenylazanediy)l diethanol	
<b>DR1</b> : N-ethyl-N-hydroxyethyl-4-(4'-nitrophenyl azo)phenylamine	
<b>Alkyl-TCVT</b> : (E)-2-(5-(4-(bis(2-hydroxyethyl) amino)styryl)thiophen-2-yl)ethene-1,1,2-tricarbonitrile	
<b>Ph-TCVT</b> : (E)-2-(5-(4-(bis(4-hydroxyphenyl) amino)styryl)thiophen-2-yl)ethene-1,1,2-tricarbonitrile	
<b>MonoAlkyl-TCVT</b> :(E)-2-(5-(4-(ethyl(2-hydroxyethyl)amino)styryl)thiophen-2-yl) ethene-1,1,2-tricarbonitrile	
<b>Ph-DFMN</b> : 2-(4-((E)-2-(5-(4-(bis(4-hydroxyphenyl)amino)styryl)thiophen-2-yl) vinyl)-3-cyano-5,5-dimethylfuran-2(5H)-ylidene)malononitrile	

Tableau II-1 : les structures des différents chromophores étudiés.

La plupart des chromophores listés dans le tableau II-1 ont été synthétisés dans le laboratoire ICPET, sauf le DR1 et le DR19 qui sont des chromophores commerciaux (Sigma Aldrich 95 %). En utilisant un accepteur d'électron plus fort comme le tricyanovinyle on augmente l'efficacité du chromophore en optique non linéaire <sup>[12,13]</sup>. Pour améliorer davantage

les efficacités de nos copolymères en optique non linéaire, nous avons synthétisé d'autres familles de chromophores.

La synthèse de chaque chromophore se déroule en plusieurs étapes à partir de composés commerciaux. Les détails de synthèse seront décrits dans les paragraphes suivants.

### 1.1. Synthèse du chromophore Azo-CN et Azo-NO<sub>2</sub>

Ce chromophore a été synthétisé ici au laboratoire (PPSM); la méthode de synthèse a été mise au point par Elena Ishow<sup>[11]</sup>. Ce chromophore a des propriétés intéressantes pour l'optique non linéaire; il présente en plus l'avantage de se présenter sous forme de film vitreux très facile à obtenir et à étudier en optique.

Le schéma II-1 présente les différentes étapes utilisées pour synthétiser ce chromophore à partir des produits commerciaux; le 4-nitroaniline est transformé en sel de phenyldiazonium en réagissant avec le trifluorure de bore etherate et le nitrite d'isoamyle. Les étapes suivantes sont décrites en détail dans l'article d'Eléna Ishow<sup>[11]</sup>.

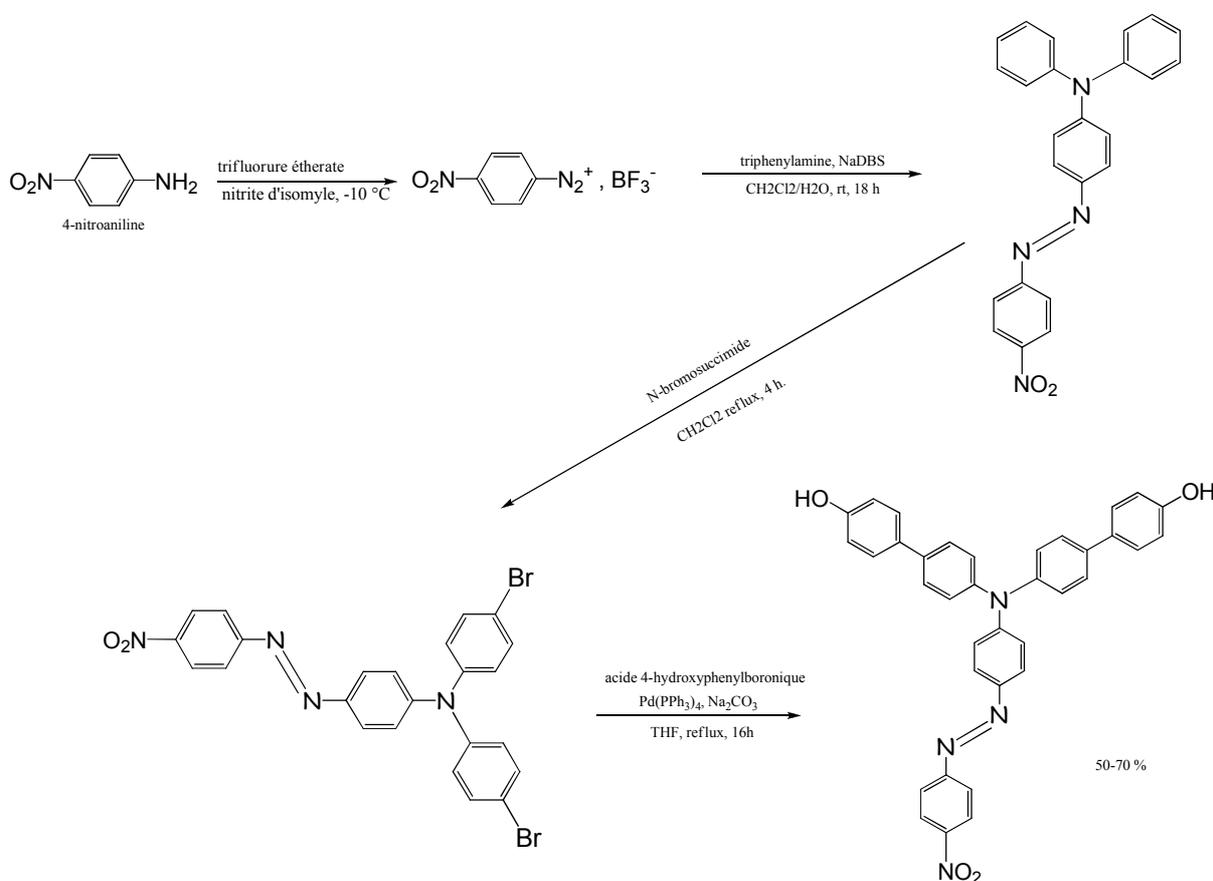


Schéma II-1 : Synthèse du chromophore Azo-NO<sub>2</sub>

## 1.2.Synthèse du chromophore Alkyl-TCVT et du chromophore monoAlkyl-TCVT<sup>[6-7]</sup>

La synthèse des ces chromophores a été réalisée à partir des produits commerciaux au laboratoire ICPET. Le composé 2- bromomethylthiophène a été obtenu par réaction de substitution nucléophile entre le 2-methylthiophène (Sigma Aldrich 98 %) et le N-bromosuccinimide (Sigma Aldrich 99 %) dans le tétrachlorure de carbone en utilisant le peroxyde de benzoyle comme catalyseur<sup>[18]</sup>.

La réaction du produit précédent avec le triethyl phosphite (Sigma Aldrich 98 %) donne du diethylthiophène-2-ylmethylphosphonate<sup>[19]</sup>, Schéma II-2. Le produit de la réaction est obtenu par distillation sous vide (3 mm Hg) du milieu réactionnel.

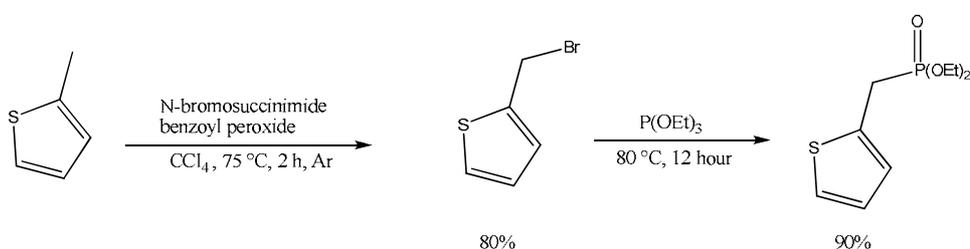


Schéma II-2 : Synthèse de diethylthiophène-2-ylmethylphosphonate

La protection des groupes hydroxyles du composé N-phenyldiéthanolamine (Sigma Aldrich 97%) a été nécessaire pour la suite de la réaction; elle a été faite par la fonction acétate en utilisant un mélange d'anhydride acétique et de pyridine dans le dichlorométhane à reflux pendant 24 h. Ensuite, la fonction aldéhyde a été créée sur la position para de l'amine aromatique en faisant réagir l'intermédiaire protégé avec l'oxychlorure de phosphore (Sigma Aldrich 99 %). Nous avons ainsi obtenu le 4-[N-N-Bis[2-(acétyloxy)éthyl]amino]benzaldehyde, schéma II-3.

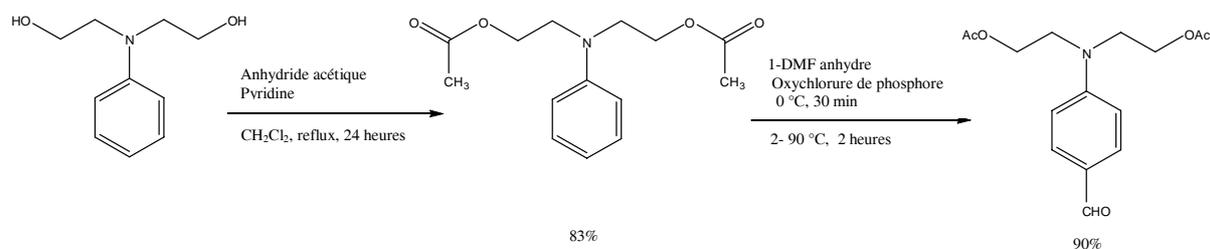
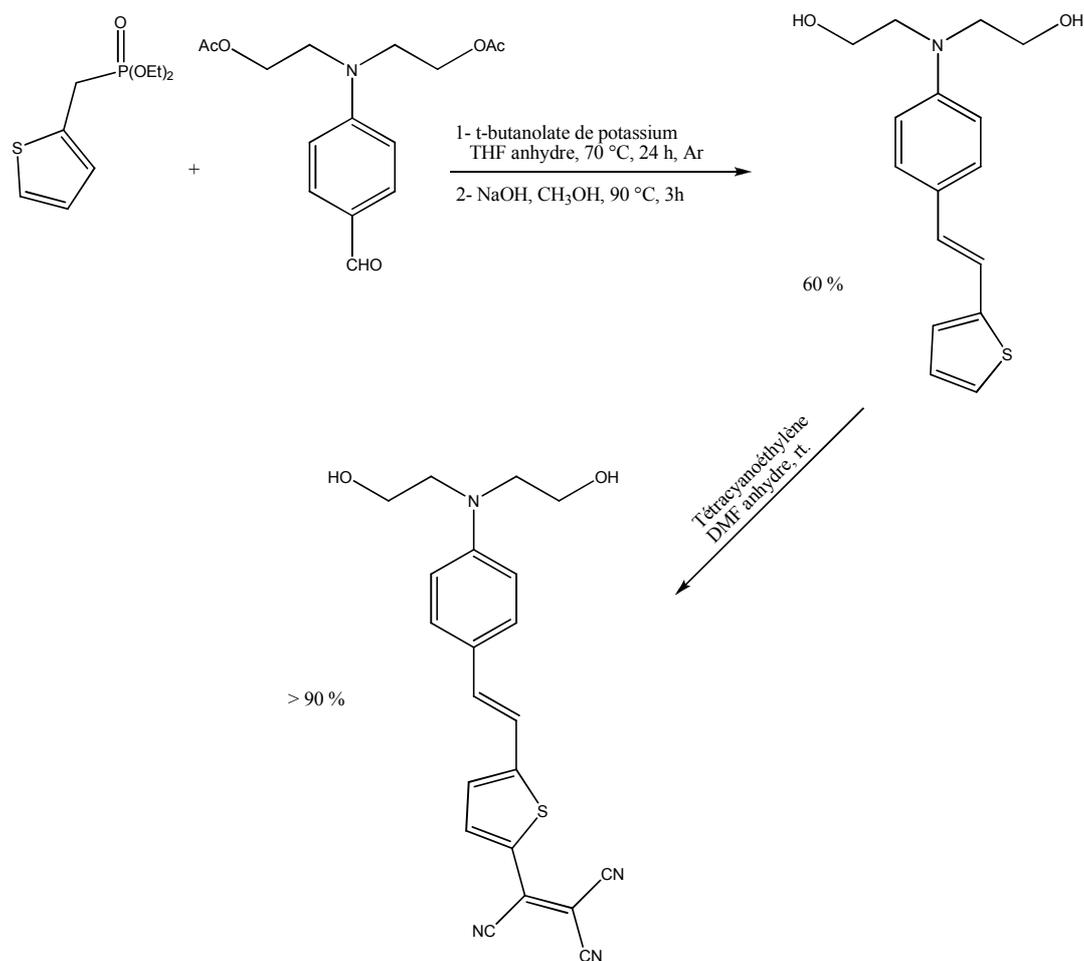


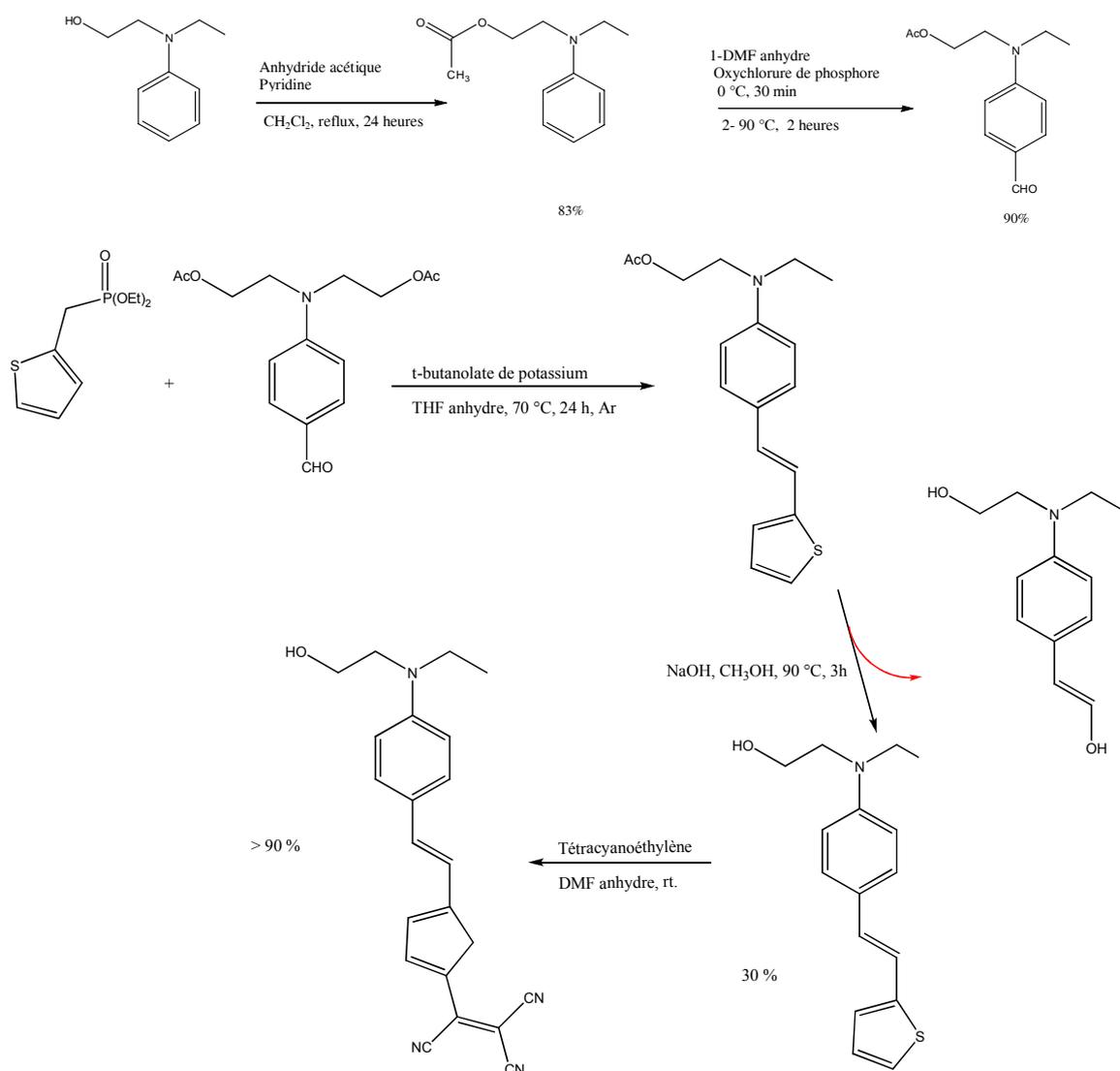
Schéma II-3 : la synthèse de 4-[N-N-Bis[2-(acétyloxy)éthyl]amino]benzaldehyde

La synthèse de la N-N-bis(2-acétyloxyéthyl)-4-[2-thiophène-2-yl]vinyl]aniline a été faite par la réaction du (diéthyl thiophène-2-ylméthylphosphonate) avec le (4-[N-N-Bis[2-(acétyloxy)éthyl]amino]benzaldehyde) en utilisant le t-butanolate de potassium (Fluka 97 %) dans le THF anhydre. Le chromophore (E)-2-(5-(4-(bis(2-hydroxyéthyl)amino)styril)thiophen-2-yl)ethene-1,1,2-tricarbonitrile a été obtenu en déprotégeant les deux hydroxyles et en attachant la partie accepteur (le tricyanovinyl) sur le thiophène par réaction du (E)-2,2'-(4-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)phenylazanediyldiethanol avec le tétracyanoéthylène dans le DMF anhydre <sup>[17]</sup>, schéma II-4.



**Schéma II-4 : Synthèse du chromophore Alkyl-TCVT**

Ensuite, le même schéma réactionnel présenté précédemment a été suivi pour la synthèse du chromophore (E)-2-(5-(4-(ethyl(2-hydroxyéthyl)amino)styril)thiophen-2-yl)ethene-1,1,2-tricarbonitrile en quantité stoechiométrique, en utilisant le 2-(N-éthylanilino)éthanol (Sigma Aldrich 99%) à la place de la N-phenyldiéthanolamine pour créer l'aldéhyde, schéma II-5.



**Schéma II-5 : synthèse du chromophore MonoAlkyl-TCVT**

L'étape de déprotection pour le composé ([ethyl-N-acetyloxyethyl]-4-[2-thiophene-2-yl]vinyl]aniline) a été très sensible, car l'arrachement du groupe thiophène était facile. Pour cette raison, il faut respecter les conditions stoechiométriques, et éviter un excès de soude. Et l'attachement du tricyanothiophène s'est fait par la même méthode que pour le chromophore dihydroxylé.

### 1.3. Synthèse du chromophore Ph-DFMN et du chromophore Ph-TCVT

Ces chromophores ont été synthétisés par l'équipe de Jianfu Ding à l'ICPET à Ottawa, sachant que le chromophore Ph-DFMN est obtenu en ajoutant quelques étapes sur la synthèse de Ph-TCVT. Bryan et al. ont bien décrit les étapes de synthèse des ces chromophores <sup>[14]</sup>.

## 2. Synthèse des copolymères fluorés

La synthèse des copolymères a été effectuée à l'ICPET, essentiellement par l'équipe de J.Ding, excepté les copolymères avec le chromophore Ph-DFMN et le copolymère FPAES-di-TCVT, que j'ai synthétisés moi-même au cours d'un séjour de deux mois à l'ICPET.

La synthèse des copolymères a été essentiellement identique à celle utilisée précédemment pour les polymères originaux sans les chromophores<sup>[1-3,8,23-26]</sup>. FPAEK-TCVT (resp. FPAES-TCVT), figure II-2, a été préparé par polycondensation de la décafluorobenzophénone (resp. décafluorobenzosulfone) avec le 6F-BisPhénol A et le chromophore. Pour éviter les réactions secondaires comme la création de branchements sur la chaîne principale (réactions typiques avec ce type de polymérisation), les polymérisations ont été effectuées en utilisant des conditions douces (fluorure de césium ou fluorure de calcium et hydrure de calcium respectivement comme catalyseur et base), schéma II-6.

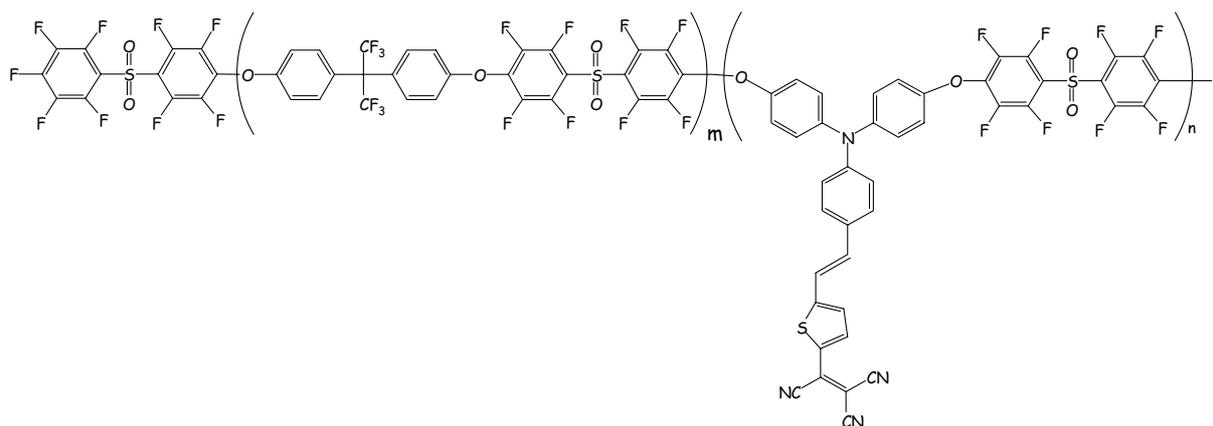
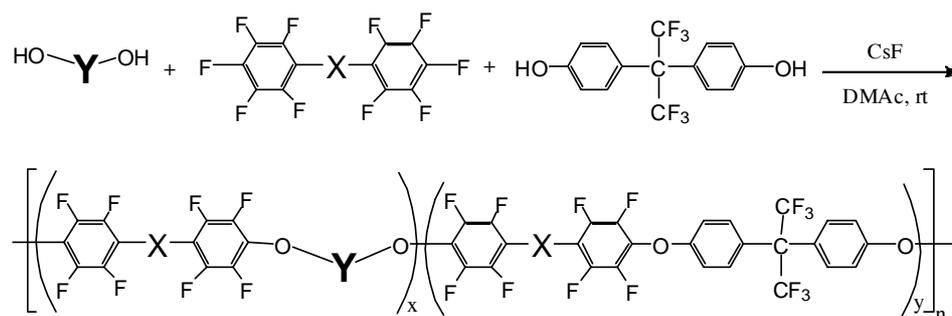


Figure II-2 : Structure du copolymère FPAES-TCVT

La polymérisation est effectuée à température ambiante (25 °C), plutôt qu'à des températures élevées telles que celles employées traditionnellement pour effectuer ces réactions (150 °C). Les rendements de synthèse de ces copolymères étaient toujours supérieurs à 80 %.



*Schéma II-6 : Réaction de polycondensation du polyaryléne éther fluoré*

Dans le cas des chromophores qui contiennent le groupe accepteur TCV, l'attachement de ce groupe se fait après la polymérisation du copolymère à température ambiante dans le DMF anhydre, à cause de la fragilité du chromophore pendant la synthèse du copolymère.

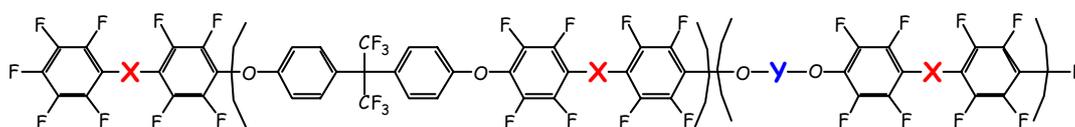
Deux types de copolymères ont été synthétisés selon la façon de relier le chromophore à la chaîne principale: les chromophores peuvent être insérés par les deux groupements hydroxyles, ou par un seul dans le cas où ils n'en possèdent qu'un.

### **2.1. Les chromophores fixés dans la chaîne principale du copolymère (chromophore de type T ou Y)**

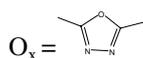
Le copolymère est obtenu par mélange équimolaire de la décafluorobenzophénone (ou décafluorobenzosulfone) avec un mélange de 6F-BisPhénol A et le chromophore selon la concentration désirée de chromophore dans le copolymère final. La réaction est menée sous atmosphère inerte (Argon) en introduisant le fluorure de césium et le solvant (DMAc anhydre) dans le mélange réactionnel sous agitation à température ambiante. Ce type de réaction est une attaque nucléophile du groupe hydroxyle sur un carbone portant un fluor. L'avancement de la réaction a été suivi par mesure de la masse molaire par GPC en prélevant une petite quantité à différents intervalles de temps au cours de la réaction; cette méthode sera plus détaillée dans le paragraphe suivant.

Après centrifugation de la solution pour isoler le catalyseur, on purifie le copolymère par une précipitation dans l'éthanol; le copolymère obtenu se présente sous forme d'une poudre colorée dont la couleur dépend du chromophore ONL.

Les copolymères synthétisés ont la même structure générale, cette structure contient le chromophore et les autres groupes modifiables dans la chaîne principale, tableau II-2.



Copolymères	Chromophores ( <i>HO—Y--OH</i> )	X
FPAES-azo-NO2 FPAES-azo-CN		SO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>
FPAES-DR19-1 FPAES-DR19-2		SO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>
FPAES-di-TCVT		SO <sub>2</sub>
FPAES-TCVT-1 FPAES-TCVT-3 FPAEK-TCVT-1 FPAEK-TCVT-2 FPAEK-TCVT-3		SO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CO CO CO
FPAEO-Ph-DFMN-1 FPAEO-Ph-DFMN-2 FPAEO-Ph-DFMN-4 FPAES-Ph-DFMN-5 FPAES-Ph-DFMN-6 FPAEO-Ph-DFMN-8		O <sub>x</sub> O <sub>x</sub> O <sub>x</sub> SO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> O <sub>x</sub>



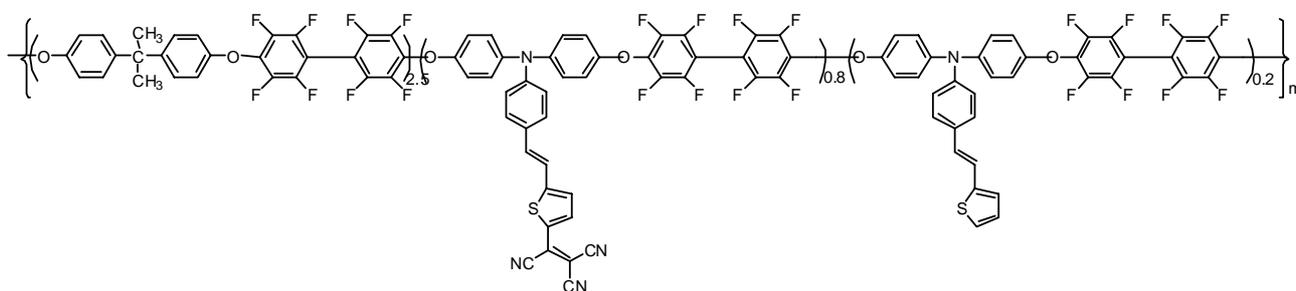
**Tableau II-2 : Structures des différents copolymères étudiés.**

### 2.1.1. Changement de chaîne principale

Deux autres types de copolymères ont été synthétisés en changeant la structure de la chaîne principale.

#### 2.1.1.1. Le copolymère PBA-TCVT

Le copolymère PBA-TCVT a été synthétisé en utilisant le perfluorobiphényl et le BisPhénol A à la place respectivement de la décafluorobenzophénone et du 6F-BisPhénol A, dans la chaîne principale du copolymère précédent en utilisant la même structure du chromophore TCVT (Figure II-3).

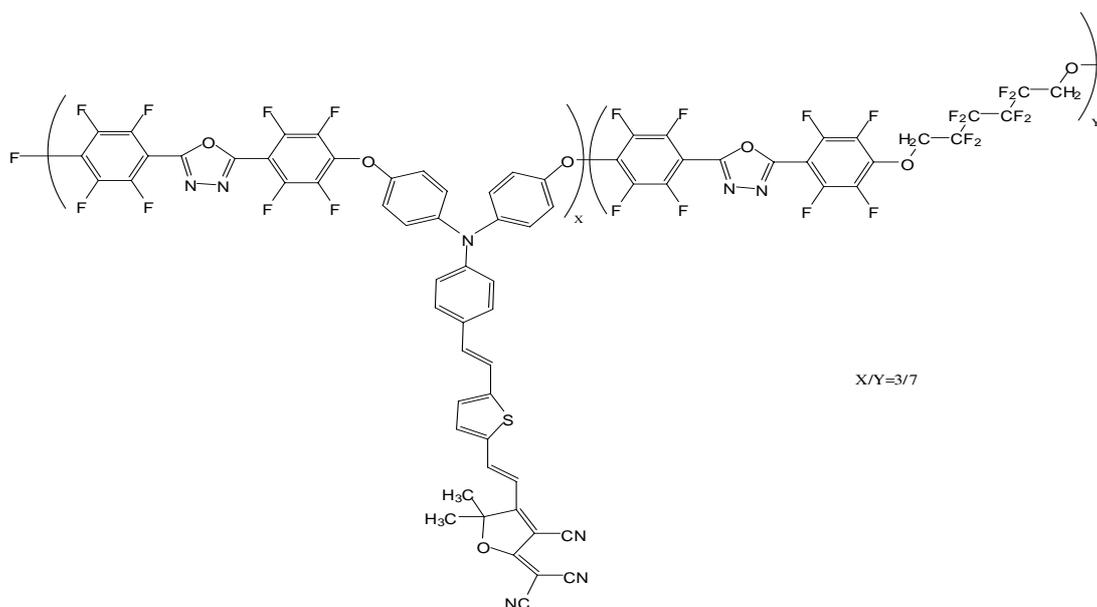


*Figure II-3 : Structure du copolymère PBA-TCVT*

Nous avons isolé le catalyseur en centrifugeant la solution de copolymère, et nous avons purifié le copolymère par précipitation dans l'éthanol; le copolymère obtenu se présente sous forme d'une poudre colorée dont la couleur est bleu foncé.

#### 2.1.1.2. Le copolymère FPAEAlkyl-Ph-DFMN

Un autre copolymère a été synthétisé en remplaçant la décafluorobenzophénone et 6F-BisPhénol A respectivement par le 2,5-bis(perfluorophenyl)-1,3,4-oxadiazolène et une chaîne alkyle fluorée (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorohexane-1,6-diol), et en utilisant le chromophore Ph-DFMN, (Figure II-4).



**Figure II-4 : Structure du copolymère FPAEAlkyl-Ph-DFMN**

Nous avons aussi isolé le catalyseur en centrifugeant la solution de copolymère, et purifié le copolymère par précipitation dans l'éthanol. Le copolymère obtenu se présente sous forme d'une poudre de couleur bleu foncé.

## **2.2. Les chromophores greffés en groupes pendants sur la chaîne principale du copolymère**

Dans ce cas, le greffage du chromophore est réalisé après formation de la chaîne principale du polymère obtenu par mélange équimolaire de la décafluorobenzosulfone avec du 6F-BisPhénol A et en opérant de la même manière que pour la réaction précédente, schéma II-7.

Après vérification de l'obtention d'une haute masse molaire, on ajoute le chromophore dans le milieu réactionnel et on continue l'agitation. Le groupe hydroxyle du chromophore fait une réaction de substitution nucléophile sur le carbone en position ortho par rapport au groupe sulfone de la décafluorobenzosulfone et se substitue au fluor en créant une liaison éther entre le chromophore et la chaîne principale.

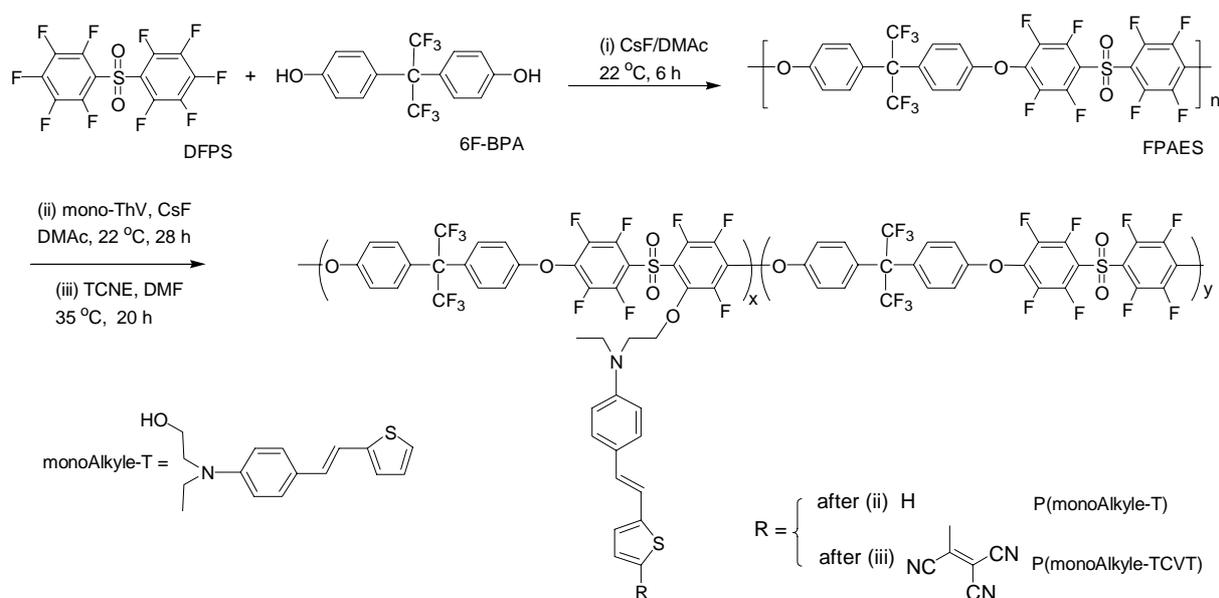


Schéma II-7 : Synthèse du copolymère FPAES-mono-TCVT

Ensuite, le catalyseur a été isolé par centrifugation, et le copolymère a été précipité dans l'éthanol. Après purification, il se présente sous forme d'une poudre de couleur bleu foncé.

Dans la figure II-5, nous montrons la structure du copolymère FPAES-DR1 qui a le chromophore DR1 greffé en chaîne pendante à la place du chromophore monoAlkyle-TCVT, en utilisant la même méthode de synthèse que celle décrite précédemment.

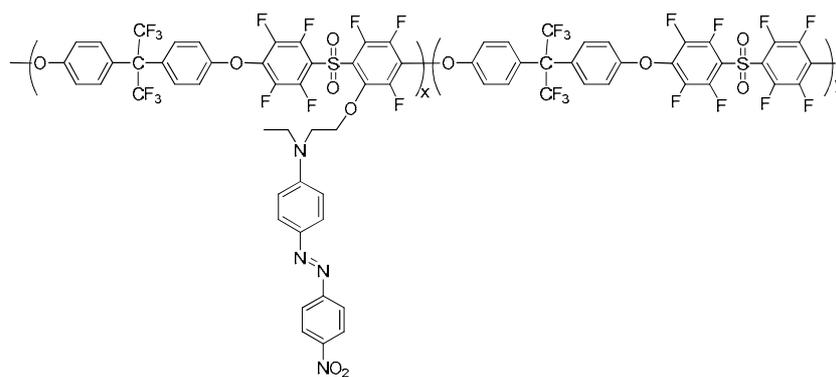


Figure II-5 : la structure du copolymère FPAES-DR1

Comme nous avons vu pour les autres copolymères, le catalyseur a été isolé par centrifugation, et le copolymère a été précipité dans l'éthanol. Après purification, il se présente sous forme d'une poudre de couleur rouge.

Le taux de greffage du chromophore sur les polymères est fixé approximativement par la quantité de chromophore incorporée dans le milieu réactionnel. Ce taux a été déterminé dans le copolymère par différentes méthodes, qui sont présentées dans le paragraphe suivant.

### **3. Caractérisation physico-chimique des copolymères**

Dans cette partie nous allons caractériser les différents copolymères que nous avons synthétisés précédemment, avant de les mettre sous la forme de films pour étudier leurs propriétés optiques.

#### **3.1. Détermination du taux de greffage**

La résonance magnétique nucléaire est un outil de caractérisation idéal pour ce type de matériau, spécialement pour déterminer le taux de greffage des chromophores sur la chaîne du copolymère. Le spectre de RMN du fluor a été utilisé pour cette raison, sachant qu'il y aura des séparations de pics après le greffage du chromophore.

Par exemple, dans la figure II-6, nous avons le spectre RMN du fluor pour le copolymère FPAES-TCVT, les atomes de fluor ( a, a' et respectivement b, b') sortent au même endroit sur le spectre s'il n'y a pas le chromophore pour des raisons de symétrie (cas du homopolymère où il y aura deux pics seulement a,b). L'addition de chromophore a changé la symétrie et conduit à une séparation des pics ; nous pouvons observer deux pics proches pour les atomes a et a' (resp. b et b'). Donc en faisant l'intégration des pics, nous pouvons obtenir le taux de greffage de chromophore dans le copolymère.

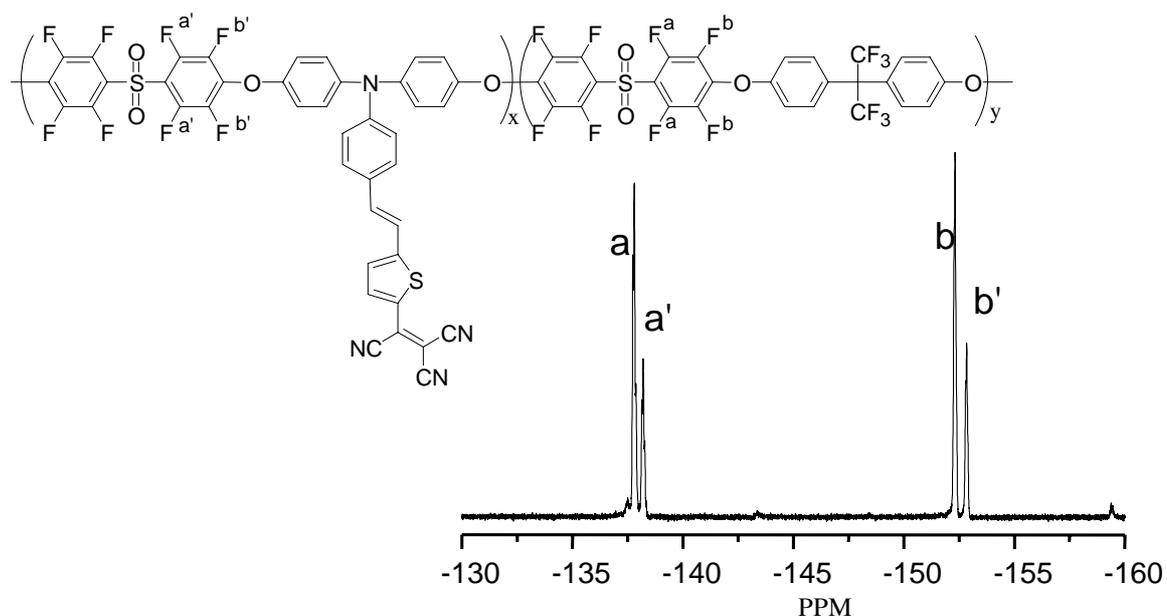


Figure II-6 : Spectre RMN du fluor dans l'acétone pour le copolymère FPAES-TCVT

Le même calcul a été utilisé pour déterminer le taux de greffage pour les chromophores greffés en chaîne pendante sur le copolymère. Dans la figure II-7, nous remarquons l'apparition des six pics différents reliés à la position des atomes de fluor par rapport au chromophore. Ces atomes de fluor sont repérés sur la chaîne principale par les lettres a, a', a'', et b, b', b''.

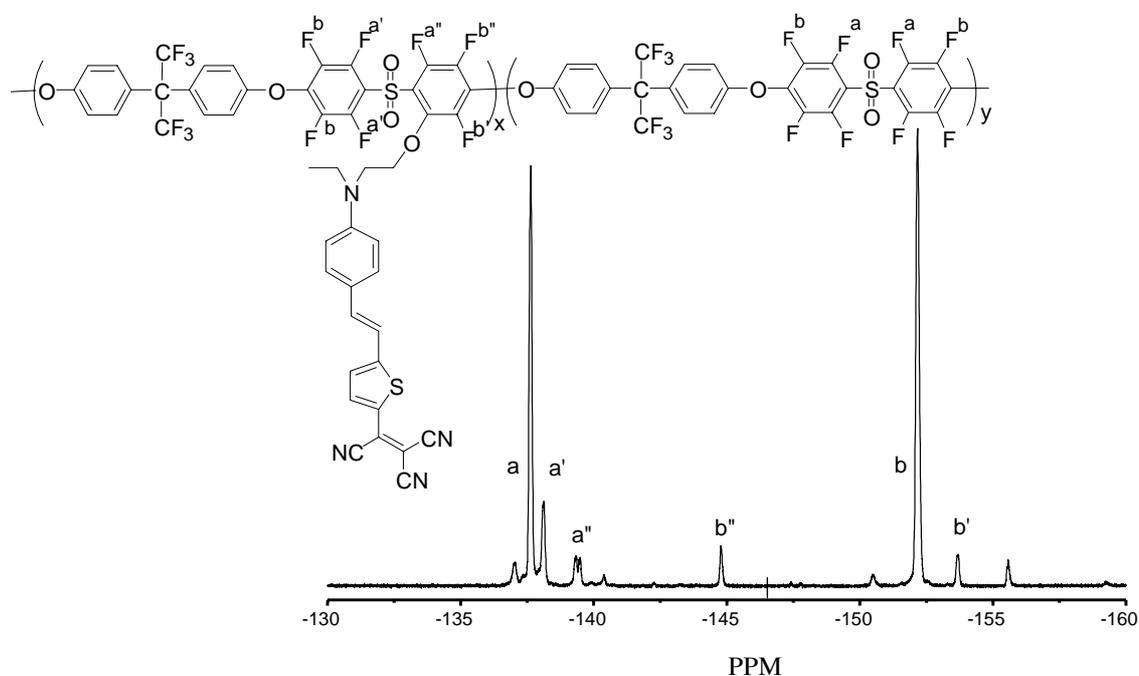


Figure II-7 : Spectre RMN du fluor dans l'acétone pour le copolymère FPAES-mono-TCVT

Cette méthode de détermination du taux du greffage par RMN du fluor est une méthode précise et rapide.

Les résultats des déterminations des taux de greffage par RMN du fluor sont rassemblés dans le tableau II-3.

Copolymères	Fraction molaire* (mol. %)
FPAES-azo-CN	33
FPAES-azo-NO <sub>2</sub>	33
FPAES-DR19-1	25
FPAES-DR19-2	50
FPAES-di-TCVT	30
FPAES-TCVT-1	10
FPAES-TCVT-3	33
FPAEK-TCVT-1	14
FPAEK-TCVT-2	29
FPAEK-TCVT-3	33
FPAEO-Ph-DFMN-1	37
FPAEO-Ph-DFMN-2	44
FPAEO-Ph-DFMN-4	74
FPAES-Ph-DFMN-5	22
FPAES-Ph-DFMN-6	49
FPAEO-Ph-DFMN-8	75
PBA-TCVT	18
FPAEAlkyl-Ph-DFMN	30
FPAES-DR1	64
FPAES-mono-TCVT-1	30
FPAES-mono-TCVT-2	50

\* Pourcentage d'unités monomères du copolymère comportant un chromophore

**Tableau II-3 : Fractions molaires des chromophores calculés par RMN du fluor.**

Des concentrations de chromophores entre 10 et 75% en mole ont été obtenues pour les différents copolymères synthétisés.

### **3.2. Distribution de masse molaire en nombre et en poids**

La chromatographie d'exclusion stérique ou à perméation (SEC/GPC) est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de déterminer les masses molaires moyennes des polymères. Contrairement aux méthodes de chromatographie conventionnelle, le phénomène physique permettant la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais simplement sur la taille des macromolécules (leur volume hydrodynamique). En effet, suivant leur taille, les molécules éluées peuvent ou non pénétrer dans les billes poreuses dont sont remplies les colonnes. Ainsi, les molécules les plus petites sont retenues alors que les plus grosses éluent plus rapidement. Des détecteurs placés en sortie de colonne (viscosimètre, photomètre, réfractomètre...) fournissent le nombre de macromolécules sortant de la colonne à un instant donné. Grâce aux détecteurs, souvent un réfractomètre, on établit pour l'échantillon un graphe représentant la fraction massique en fonction du volume d'élution. La manière d'exploiter ce chromatogramme de concentration en données utiles est un des enjeux majeurs de la GPC. Dans cette méthode, une calibration est nécessaire avec un polymère standard; le polymère standard utilisé est le polystyrène.

Les copolymères synthétisés ont pu être caractérisés par GPC à l'ICPET d'Ottawa. Les déterminations des distributions en masse ( $M_w$ ) et en nombre ( $M_n$ ) ont été réalisées en dissolvant 1 mg de copolymère dans 1 mL de THF, puis en injectant dans la GPC. Les résultats sont rassemblés sur le tableau II-4.

Copolymères	Fraction molaire (mol. %)	$M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	PI*
Homo-FPAEK	-	25000	3,2
Homo-FPAES	-	18500	3,5
FPAES-azo-CN	33	12900	2,4
FPAES-azo-NO2	33	23000	2,8
FPAES-DR19-1	25	50600	4,6
FPAES-DR19-2	50	38000	2,5
FPAES-TCVT-1	10.0	23000	2,6
FPAES-TCVT-3	33	-	-
FPAEK-TCVT-1	14.6	29000	1,9
FPAEK-TCVT-2	29.1	36000	2,2
FPAEO-Ph-DFMN-1	37	35000	-
FPAEO-Ph-DFMN-2	44	28000	-
FPAEO-Ph-DFMN-4	74	29000	-
FPAES-Ph-DFMN-5	22	9000	2,5
FPAES-Ph-DFMN-6	49	44000	2,1
FPAEO-Ph-DFMN-8	75	5600	2,5
PBA-TCVT	18	24000	-
FPAEAlkyl-Ph-DFMN	30	38000	-
FPAES-DR1	64	20000	-
FPAES-mono-TCVT-1	30	36000	10.1

\* Indice de polydispersité (PI=  $M_w / M_n$ )

*Tableau II-4 : Masses molaires des copolymères étudiés et leurs indices de polydispersité.*

Les masses obtenues pour les copolymères synthétisés ne sont pas très élevées mais suffisantes pour permettre la formation des films nécessaires à notre application.

Dans certains cas, les calculs des indices de polydispersité (PI=  $M_w / M_n$ ) étaient difficiles à déterminer à cause de traces de monomères qui restent dans l'échantillon, ce qui fausse les résultats des distributions en masse ( $M_w$ ).

### 3.3. Températures de transition vitreuse des copolymères

L'analyse thermique différentielle (en anglais DSC, pour Differential Scanning Calorimetry) permet de mesurer le flux de chaleur absorbé ou émis par un échantillon lorsque ce dernier est chauffé ou refroidi, ce qui permet de déterminer les chaleurs spécifiques et les énergies des « événements » thermiques comme la fusion, la cristallisation, la décomposition [9,10].

Dans le cas de nos échantillons polymères, la DSC permet de mesurer la température de transition vitreuse  $T_g$ . Cette température caractéristique correspond à une transition de phase de l'état solide vers l'état viscoélastique, cette transition correspond à la mise en mouvement des chaînes principales les unes par rapport aux autres.

La température correspondant au point d'inflexion de la marche est définie comme la température de transition vitreuse; elle est calculée à partir de la dérivée seconde de la courbe de DSC. La figure II-8 ci-dessous montre un exemple d'enregistrement de DSC d'un copolymère étudié.

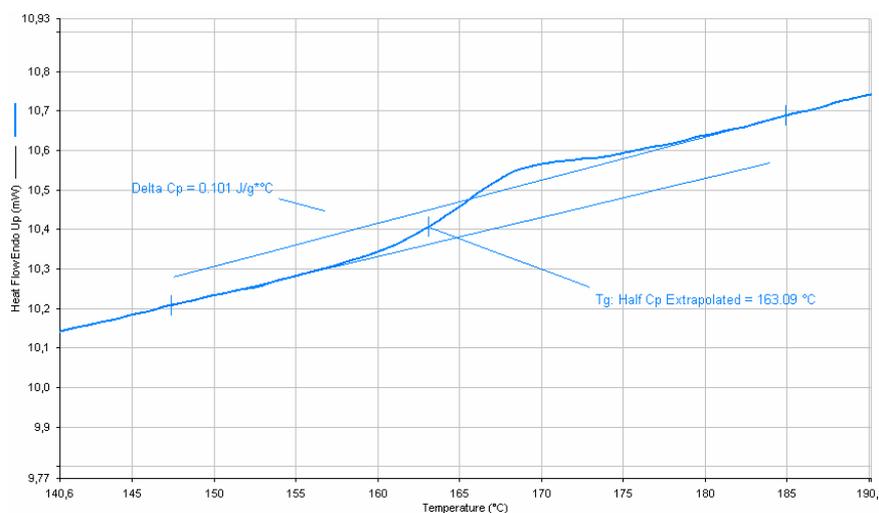


Figure II-8 : Mesure DSC pour le copolymère FPAEK-TCVT-1

Normalement, nous ne retenons que les deuxième et troisième passages pour l'évaluation de la température de transition de phase, parce que le premier passage est souvent bruité car il contient les résidus de la synthèse du produit, que le chauffage permet en général d'éliminer en grande partie.

Les mesures de la température de transition vitreuse (qui sont effectuées sur les poudres avec une montée en température de 10 °C/min sur les copolymères synthétisés) ont montré une augmentation de  $T_g$  quand nous avons introduit le chromophore dans la chaîne copolymère, voir tableau II-5; et les copolymères à base de sulfone ont une  $T_g$  plus élevée que les copolymères à base de cétone.

De plus, nous avons observé une relation entre la concentration de chromophore et la température de transition vitreuse de copolymères; pour les chromophores DR19, la  $T_g$

diminue avec l'augmentation de concentration du chromophore; par contre cette relation est inversée pour les autres chromophores qui ont des liaisons rigides avec la chaîne principale.

### **3.4. Température de début de dégradation sous Azote et sous Air**

Ces mesures ont été effectuées par Analyse Thermo Gravimétrique dynamique (ATG); ces mesures ont permis de déterminer le changement de masse de l'échantillon pendant le chauffage sous atmosphère d'azote (ou air) qui va donner accès à la température de dégradation de nos copolymères; les analyses sont réalisées sur les poudres de copolymères avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

Les courbes de perte de masse  $\Delta m = f(T)$  montrent un début de dégradation survenant à 370 °C (resp. 400 °C) pour le polyéther FPAEK (resp. FPAES) non modifié. Par contre, on observe une baisse de la température de début de dégradation quand on ajoute le chromophore sur la chaîne de polymère. Ceci est attribué à une plus grande fragilité du groupe chromophore.

Les résultats de l'ensemble des caractérisations ci-dessus sont rassemblés dans le tableau II-5.

Copolymères	Fraction molaire (mol. %)	T <sub>g</sub> <sup>α</sup>	T <sub>d</sub> <sup>β</sup> (Azote)	T <sub>d</sub> <sup>γ</sup> (Air)
Homo-FPAEK	-	151	440	370
Homo-FPAES	-	182	462	400
FPAES-azo-CN	33	197	475 <sup>δ</sup>	300
FPAES-azo-NO <sub>2</sub>	33	190	-	300
FPAES-DR19-1	25	178	285	-
FPAES-DR19-2	50	171	268	-
FPAES-di-TCVT	30	185	271	240
FPAES-TCVT-1	10.0	180	-	300
FPAES-TCVT-3	33	213	-	-
FPAEK-TCVT-1	14.6	168	-	300
FPAEK-TCVT-2	29.1	187	-	250
FPAEK-TCVT-3	33	196	-	-
FPAEO-Ph-DFMN-1	37	217	-	280
FPAEO-Ph-DFMN-2	44	216	-	280
FPAEO-Ph-DFMN-4	74	254	-	250
FPAES-Ph-DFMN-5	22	194	-	320
FPAES-Ph-DFMN-6	49	232	-	300
FPAEO-Ph-DFMN-8	75	197	-	300
PBA-TCVT	18	182	483 <sup>δ</sup>	300
FPAEAlkyl-Ph-DFMN	30	144	-	-
FPAES-DR1	64	174	-	-
FPAES-mono-TCVT-1	30	195	300	270
FPAES-mono-TCVT-2	50	196	311	250

α : température de transition vitreuse

β : température de début de dégradation sous azote

γ : température de début de dégradation sous air

δ : T<sub>d</sub> mesuré à 5 % de perte de masse

**Tableau II-5 : Températures caractéristiques des copolymères étudiés**

Dans la gamme du taux de modification de nos copolymères, la température de début de dégradation est peu sensible au taux de greffage. En plus, les copolymères sont stables jusqu'à une température voisine de 250 °C. Nous noterons que cette température est en général supérieure à T<sub>g</sub>.

## 4. Préparation et caractérisation des échantillons pour l'ONL

Pour les études optiques, les copolymères sont étalés sous forme de films minces. Dans cette partie nous décrivons les différentes étapes de cette mise en œuvre et les caractérisations préliminaires des films minces.

La Schéma II-8 résume les étapes auxquelles on soumet les échantillons de copolymères préalablement à une étude en ONL.

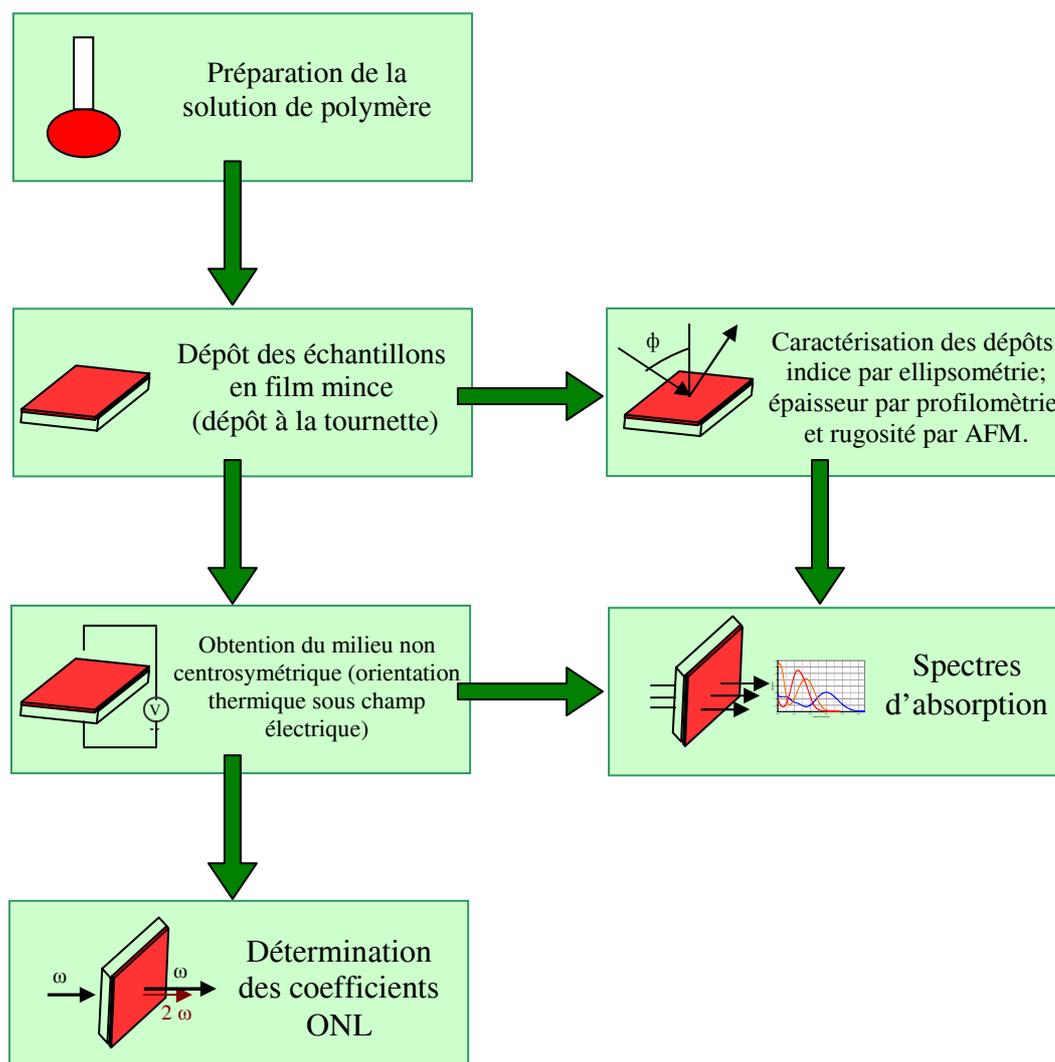


Schéma II-8: Protocole expérimental suivi pour la caractérisation des films pour l'ONL du deuxième ordre

#### **4.1. Préparation de la solution de copolymère**

Chaque copolymère greffé synthétisé est mis en solution à raison de 6% en masse dans la cyclohexanone (Sigma Aldrich, pureté > 98 %, utilisé sans purification supplémentaire). Ce solvant a été choisi de manière à permettre une bonne mise en forme des échantillons en film mince sur support de verre (la cyclohexanone permet d'avoir une solution homogène grâce à son caractère de bon solvant pour ces copolymères).

Les solutions sont préparées à partir de 60 mg de polymère dans 1 mL de solvant: ces petites quantités permettent de prendre en compte les faibles masses de matériaux synthétisés. Ensuite, elles sont filtrées à travers un filtre Millipore (type HF, pore de 0.45  $\mu\text{m}$ ). Cette filtration permet d'éliminer les particules solides non dissoutes ou tout simplement les poussières qui peuvent être responsables de claquages électriques au cours de l'orientation sous décharge Corona (Voir le chapitre III).

#### **4.2. Dépôt des échantillons en film mince**

La solution de polymère filtrée est ensuite étalée en film mince sur un support de verre. Le substrat du dépôt est une lame de microscope (de verre) de 1 mm d'épaisseur coupée aux dimensions de 25x25 mm<sup>2</sup>. L'obtention de films minces de bonne qualité optique nécessite un nettoyage minutieux des lames de verre. Le protocole utilisé comprend les étapes suivantes :

- Lavage sous ultrasons pendant 5 min dans l'eau distillée à température ambiante;
- Lavage sous ultrasons pendant 5min dans une solution de détergent tensioactif (Hellmanex II commercialisé par HELLMMA GMBH & CO) à température ambiante: cette étape permet un dégraissage des lames;
- Lavage sous ultrasons pendant 5 min dans un bain d'éthanol à température ambiante.

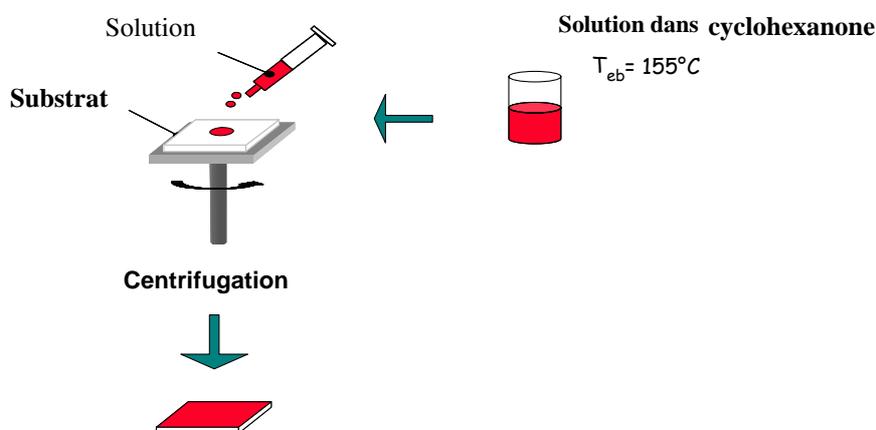
Les lames sont placées les unes à côté des autres en position verticale dans un support en verre (Ateliers Cloup) pour éviter qu'elles ne s'entrechoquent et se rayent au cours des lavages sous ultrasons. Les lames sont ensuite séchées à l'étuve à 70°C pendant 2h.

### 4.3. Confection des films minces

Le film mince est préparé à la tournette. La lame de verre préalablement nettoyée et séchée est placée sur un support qui va entrer en rotation (voir Schéma II-9). Quelques gouttes de la solution de polymère sont déposées sur la lame que l'on fait ensuite tourner à 1000 tr/min pendant 40 sec. Par force centrifuge, la solution s'étale uniformément et forme un film mince, et on obtient une couche homogène de polymère, dont l'épaisseur, de l'ordre du micron, dépend essentiellement de la vitesse de rotation de la lame.

L'homogénéité dépend de :

- La volatilité du solvant : des solvants trop volatils conduisent à des couches de mauvaise qualité optique (évaporation du solvant avant que les chaînes de polymère n'aient le temps de se répartir sur le substrat).
- La vitesse de centrifugation. On observe la formation de "vagues", si la vitesse de rotation lors du dépôt d'une solution visqueuse est trop lente.



*Schéma II-9 : Préparation des films à la tournette*

### 4.4. Evaporation du solvant

De manière à évaporer les solvants encore présents dans les films minces, deux traitements thermiques différents ont été entrepris, suite au dépôt à la tournette.

- Premier type de traitement thermique de film : le film est placé dans une étuve à 70°C pendant une nuit de manière à évaporer le maximum de cyclohexanone, le point d'ébullition de la cyclohexanone étant de 155 °C. Ensuite, les contraintes internes sont

relaxées dans le film en chauffant le film jusqu'à la température de transition vitreuse du copolymère correspondant pendant 2 minutes.

- Deuxième type de traitement thermique du film : on utilise un séchage poussé sous vide de manière à s'affranchir de toute trace de solvant dans le film. Pour cela, le film est entreposé dans une cloche sous vide primaire à 70° C pendant 2 heures, et à 150°C pendant 1 heure.

Le solvant résiduel dans le film de polymère joue un rôle important dans les processus d'orientation, grâce à son effet de plastifiant qui apporte une meilleure mobilité aux chaînes de copolymère.

## **5. Caractérisation des dépôts de copolymère : épaisseur et indice de réfraction**

Pour bien déterminer l'efficacité d'un film de copolymère en ONL, il faut connaître au préalable un certain nombre de données géométriques et optiques sur celui-ci. D'après l'expression des franges de Maker (équation en IV-I), nous avons besoin de connaître les indices de réfraction aux pulsations  $\omega$  et  $2\omega$  pour chaque copolymère ainsi que l'épaisseur du dépôt.

### **5.1. Mesure d'épaisseurs**

Les mesures ont été effectuées au laboratoire LPQM grâce à un profilomètre Dektak. Ce dispositif comporte un stylet portant une pointe fine en diamant, relié à un ressort avec une pression modérée; nous pouvons suivre le profil du film ainsi préparé dans lequel nous avons effectué un sillon pour nous permettre ainsi de mesurer l'épaisseur. La résolution de cette méthode est d'environ 5 Å.

Nous savons que l'épaisseur de la couche formée dépend de :

- La vitesse de rotation du substrat : plus la vitesse est grande, plus le film est mince;
- La viscosité de la solution liée à la concentration du polymère;
- La nature du substrat qui influe sur la tension superficielle de la solution.

Dans nos conditions de préparation des films, les épaisseurs varient de 200 à 1000 nm.

## 5.2. Mesure de l'homogénéité et de l'état de la surface par microscope à force atomique AFM

Le microscope à force atomique (AFM) permet d'étudier la topographie de la surface d'un échantillon. Il est possible d'avoir une visualisation de l'état de la surface, de son homogénéité et sa rugosité.

Le microscope (AFM) en mode contact a été utilisé pour caractériser l'état de surface des différents copolymères synthétisés après les cycles de séchage. On a observé pour certains copolymères la formation d'agrégats qui viennent de la concentration élevée de chromophore. Ces résultats ont été confirmés par spectroscopie d'absorption (élargissement des bandes d'absorption et diminution de l'amplitude du maximum d'absorption). Les figures suivantes montrent la topographie de surface de quelques copolymères. Les résultats de la rugosité pour les films ont été listés dans le tableau II-6.

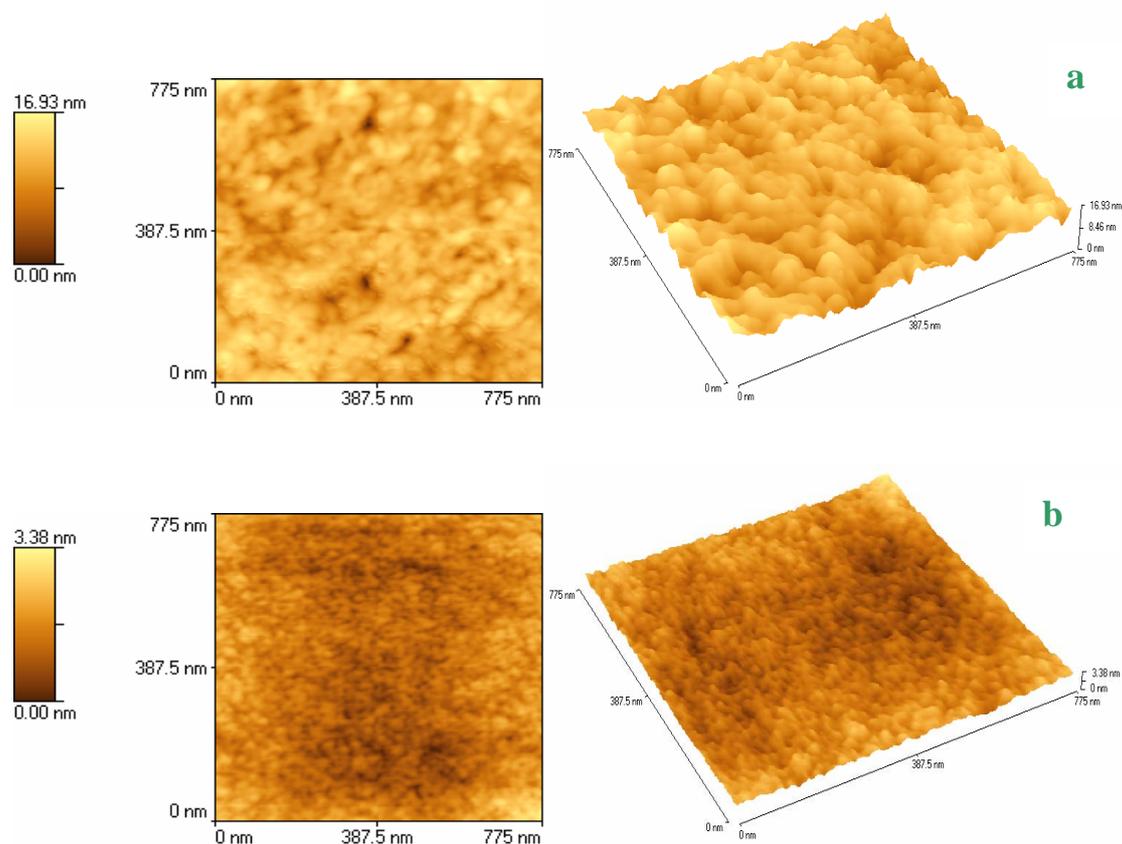


Figure II-9: Image AFM de la surface de film du copolymère a: FPAES-di-TCVT, b:FPAES-Ph-DFMN-6

Dans le tableau II-6, nous remarquons que la rugosité de la surface des films préparés à partir de nos copolymères varie entre 0,3 nm et 5,7 nm, ce qui indique que la surface des films est plane et convenable pour les mesures optiques.

Copolymères	Rugosité (nm) $\pm 0,1$ nm
FPAES-azo-NO2	5,7
FPAES-DR19-1	0,4
FPAES-DR19-2	0,6
FPAES-di-TCVT	2,0
FPAES-TCVT-1	0,6
FPAES-TCVT-3	0,4
FPAEK-TCVT-1	0,7
FPAEK-TCVT-2	0,5
FPAEO-Ph-DFMN-1	0,5
FPAES-Ph-DFMN-6	0,5
FPAEO-Ph-DFMN-8	0,8
PBA-TCVT	0,6
FPAEAlkyl-Ph-DFMN	0,7
FPAES-DR1	2,2
FPAES-mono-TCVT-1	2,5

*Tableau II-6 : les rugosités des surfaces des films préparés à partir des copolymères étudiés*

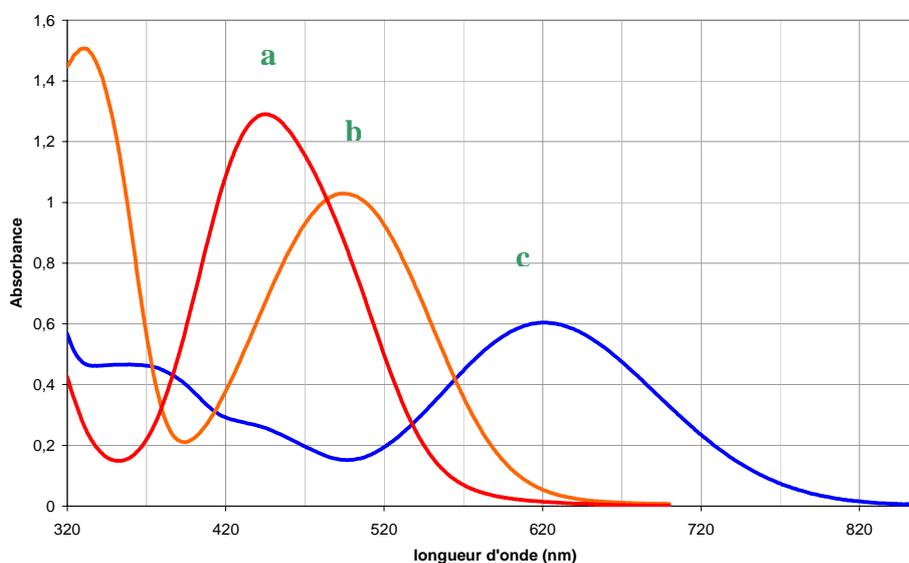
### **5.3. Propriétés optiques linéaires des copolymères**

#### **5.3.1. Spectres d'absorption UV-visible**

Les spectres d'absorption UV-Visible de nos couches de copolymères ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Varian CARY E500. Dans cette section, nous présentons tout d'abord l'allure des spectres pour les différents groupes des copolymères et nous citons les valeurs des maxima d'absorption mesurés des différents copolymères étudiés. Puis, nous présentons l'évolution des spectres d'absorption des couches en fonction du temps après l'évaporation du solvant des films.

Les spectres d'absorption ont montré des positions des maxima d'absorption qui varient entre 445 et 624 nm (voir la figure II-10). Donc, l'utilisation d'un laser à une longueur d'onde de 1907 nm pour la génération de second harmonique est pertinente pour les calculs des valeurs de susceptibilités parce que le second harmonique généré se situe hors du domaine de

résonance (hors du spectre d'absorption). Les absorptions dans l'UV autour de 320 nm viennent de l'absorption de la chaîne principale des copolymères.



*Figure II-10 : Spectres d'absorption des différents groupes de copolymères synthétisés;  
a: FPAES- DR19; FPAES-azo-NO<sub>2</sub>; c: FPAEK-TCVT.*

Nous avons observé que les pics d'absorption ne se déplacent pas avec le changement de la concentration des chromophores, voir tableau II-7, mais seulement avec la nature des chromophores, et ce déplacement dépend de la force des groupements accepteurs. Les maximums d'absorption pour les séries de copolymères qui contiennent le chromophore TCVT dans leur chaîne sont situés vers 620 nm, et vers 450 nm pour ceux qui contiennent le chromophore DR1. Donc, plus le groupement accepteur (le tricyanovinyle) est fort, plus le maximum est déplacé vers les grandes longueurs d'onde <sup>[15]</sup>. Ce résultat est habituel pour les transitions à transfert de charge dans les complexes donneur-transmetteur  $\pi$ -accepteur.

Copolymères	$\lambda_{\max}$ (nm) ( $\pm 2$ )
FPAES-azo-CN	471
FPAES-azo-NO <sub>2</sub>	494
FPAES-DR19-1	445
FPAES-DR19-2	445
FPAES-di-TCVT	623
FPAES-TCVT-1	618
FPAES-TCVT-3	618
FPAEK-TCVT-1	621
FPAEK-TCVT-2	621
FPAEK-TCVT-3	621
FPAEO-Ph-DFMN-1	630
FPAEO-Ph-DFMN-2	630
FPAEO-Ph-DFMN-4	630
FPAES-Ph-DFMN-5	626
FPAES-Ph-DFMN-6	626
FPAEO-Ph-DFMN-8	630
PBA-TCVT	624
FPAEAlkyl-Ph-DFMN	628
FPAES-DR1	480
FPAES-mono-TCVT-1	615
FPAES-mono-TCVT-2	615

*Tableau II-7 : Maximas d'absorption des copolymères étudiés*

Par ailleurs, il est possible de vérifier la bonne évaporation des solvants par des mesures de spectroscopie UV-Visible. Dans la figure II-11, nous notons les évolutions spectrales après l'évaporation; nous remarquons d'une part une diminution de la largeur de la bande d'absorption qui peut-être expliquée par un environnement plus homogène du chromophore dans le copolymère sec; d'autre part nous observons un léger déplacement du maximum d'absorption vers le bleu (un déplacement hypsochrome) qui peut-être expliqué par un passage d'un environnement polaire du chromophore vers un environnement qui l'est moins après l'évaporation du solvant. La baisse du maximum d'absorption des chromophores est due à une diminution du coefficient d'extinction molaire avec le changement d'environnement.

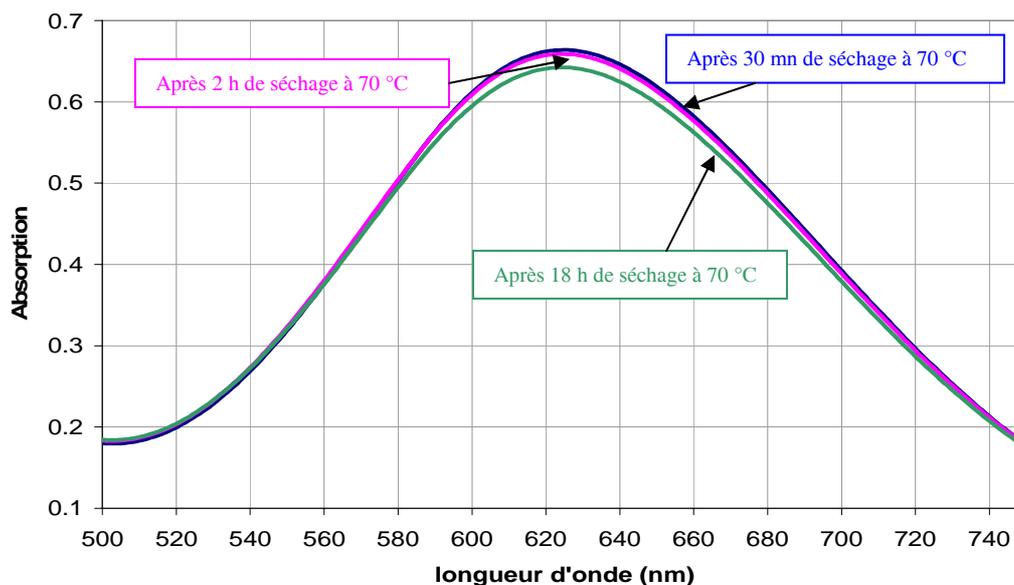


Figure II-11 : Changement du spectre d'absorption avec le séchage du film polymère FPAES-TCVT-3

### 5.3.2. Mesures d'indices de réfraction

De nombreuses techniques d'analyse de surface sont utilisées pour caractériser la surface des polymères, mais deux méthodes sont principalement utilisées pour mesurer l'indice de réfraction des couches minces : le prisme coupleur (mesure d'angle de propagation) et l'ellipsométrie spectroscopique (réflexion de la lumière polarisée).

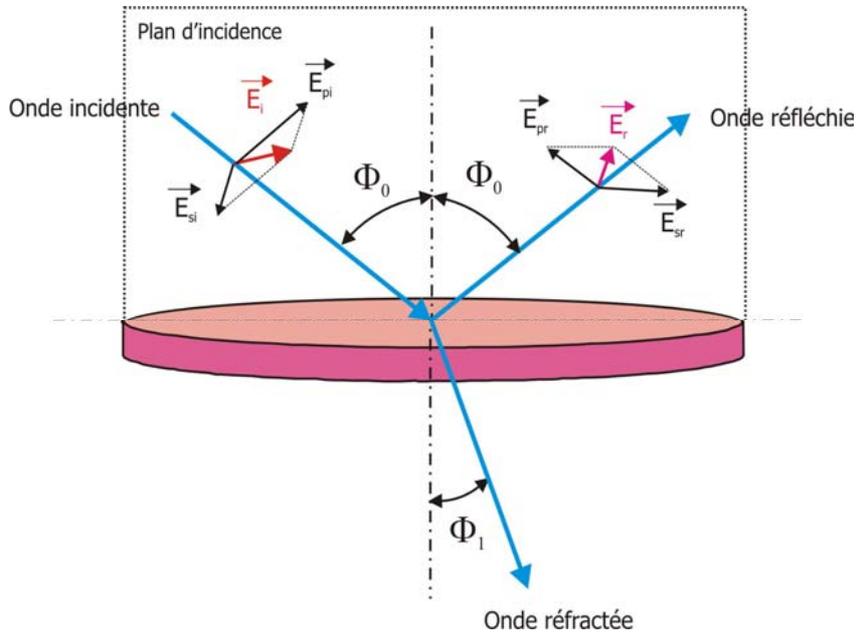
La technique d'ellipsométrie a été utilisée pour caractériser nos dépôts de copolymères en vue d'obtenir les indices de réfraction et aussi les épaisseurs. Elle consiste à mesurer les changements d'états de polarisation de la lumière après une réflexion à l'interface de l'échantillon.

Cette technique est une technique non destructive qui donne une mesure absolue: elle n'a besoin d'aucune référence, et elle est indirecte: elle mesure deux angles indépendants,  $\Psi$  et  $\Delta$ ; ensuite, nous utilisons un modèle pour déterminer les propriétés physiques (épaisseur, indice de réfraction) de l'échantillon <sup>[22]</sup>.

#### 5.3.2.1. Principe de la mesure <sup>[16,20,21]</sup>

Considérons une onde plane arrivant sur une surface plane. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchiée par cette surface (voir schéma II-10).

Le champ électrique  $\vec{E}_i$  de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes: l'un,  $\vec{E}_{pi}$ , parallèle au plan d'incidence, l'autre,  $\vec{E}_{si}$ , perpendiculaire au plan d'incidence.



**Schéma II-10 : Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon**

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon (devenu champ  $\vec{E}_r$ ) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

— le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad \text{II-1}$$

— le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad \text{II-2}$$

Les deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$  sont complexes. Leur module  $|r_p|$ ,  $|r_s|$  représente la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase,  $\delta_p$  et  $\delta_s$ , le retard introduit par la réflexion.

En pratique, la quantité mesurée est le rapport  $\rho$  de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(j\Delta) \quad \text{II-3}$$

avec  $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$  rapport des modules,  $\Delta = \delta_p - \delta_s$  différence de phase introduite par la réflexion.

- Pour un échantillon isotrope et massif :

L'angle de réfraction  $\Phi_1$  est régi par la loi de Descartes:

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \quad \text{II-4}$$

avec  $N_0$  indice du milieu extérieur [0] (air),  $N_1 = n_1 + jk_1$  indice du substrat, avec  $n_1$  indice (réel) de réfraction et  $k_1$  coefficient d'extinction du milieu analysé [1] (film de polymère).

Les coefficients de réflexion ( $r_p$ ,  $r_s$ ) et de transmission ( $t_p$ ,  $t_s$ ) peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  à l'interface [16]:

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} \\ r_s &= \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1} \\ t_p &= \frac{2N_0 \cos \Phi_0}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} \\ t_s &= \frac{2N_0 \cos \Phi_0}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1} \end{aligned} \quad \text{II-5}$$

Ces coefficients ne dépendent que de l'angle d'incidence  $\Phi_0$  et des indices des milieux [0] et [1], lesquels varient avec la longueur d'onde.

Pratiquement, la mesure de  $\rho$  conduit à l'identification de deux quantités ( $\Psi$  et  $\Delta$ , ou  $\tan \Psi$  et  $\cos \Delta$ ). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon qui pourront être : les indices  $n$  et  $k$  d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice  $n$  et l'épaisseur  $e$  d'une couche connaissant son coefficient d'extinction  $k$ . C'est le type d'exploitation d'un ellipsomètre à une seule longueur d'onde. Par exemple, l'indice  $N_1$  se calcule par l'équation II-6:

$$N_1 = \sin^2 \Phi_0 \left[ 1 + \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \cdot \tan^2 \Phi_0 \right] \quad \text{II-6}$$

Avec  $N_0=1$  dans l'air

- Pour une couche transparente :

On se limite ici à une structure comportant une couche transparente sur un substrat opaque, et c'est le cas de nos couches de copolymères. Les coefficients de réflexion s'écrivent :

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{r_{01p} \exp(j\beta) + r_{12p} \exp(-j\beta)}{\exp(j\beta) + r_{01p} \cdot r_{12p} \exp(-j\beta)} \\ r_s &= \frac{r_{01s} \exp(j\beta) + r_{12s} \exp(-j\beta)}{\exp(j\beta) + r_{01s} \cdot r_{12s} \exp(-j\beta)} \end{aligned} \quad \text{II-7}$$

Avec  $r_{01p}$ ,  $r_{01s}$  : coefficients de réflexions entre l'air [0] et la couche mince [1].

$r_{12p}$ ,  $r_{12s}$  : coefficients de réflexions entre la couche mince [1] et le substrat [2].

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \Phi_1 ; \text{ où } d : \text{ est l'épaisseur, et } n_1 : \text{ l'indice réel de la couche mince}$$

Pratiquement, nous mesurons  $\rho$  qui conduit à l'identification de l'indice et à l'épaisseur de la couche mince en procédant par itérations successives et en faisant varier l'indice de la couche jusqu'à arriver à résoudre les équations précédentes (voir schéma II-11).

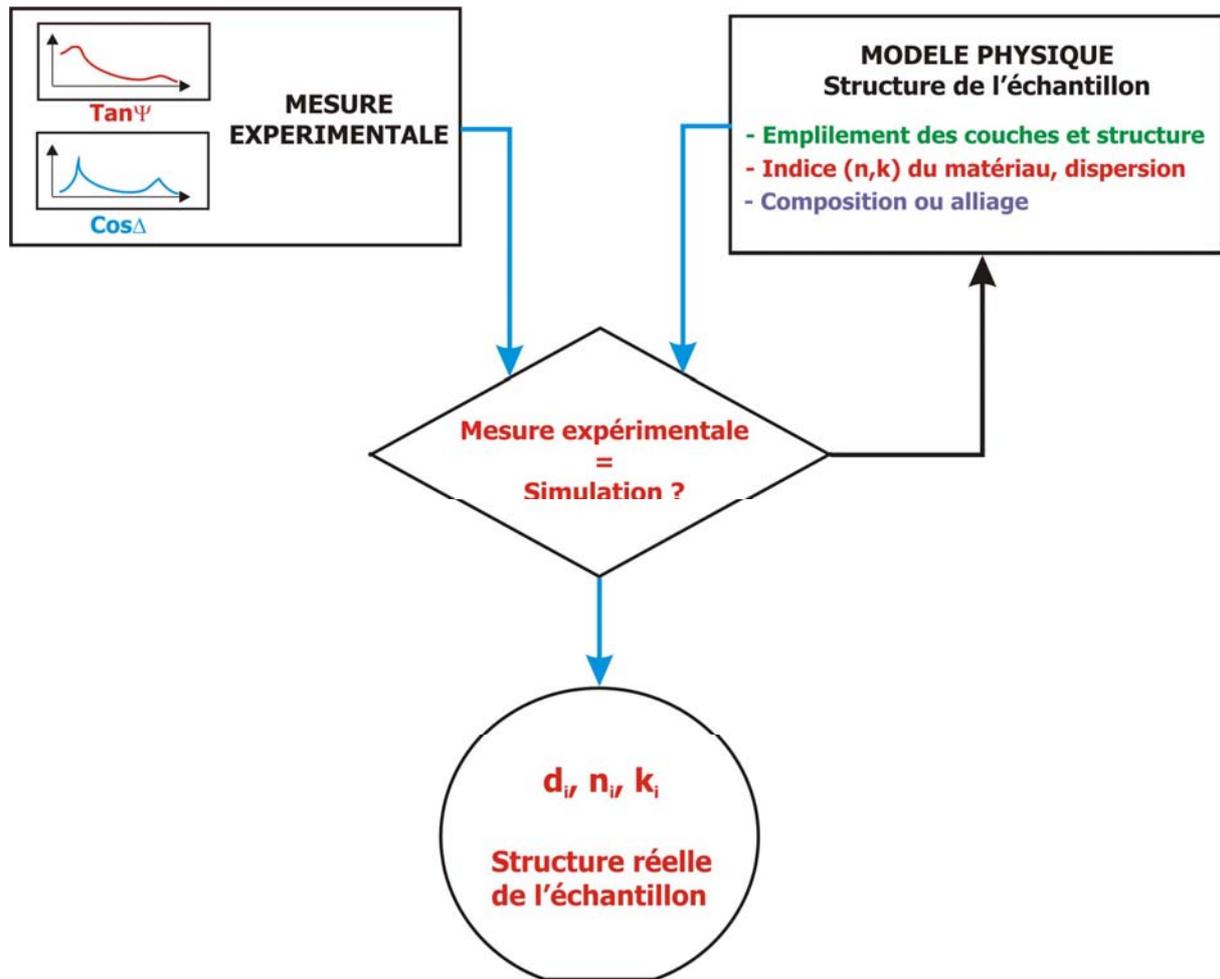


Schéma II-11 : Schéma de calcul de l'indice de la couche à partir des mesures expérimentales

A la fin, puisque les indices du substrat sont connus à chaque longueur d'onde, nous pouvons calculer l'indice de notre couche à chaque longueur d'onde à partir des équations II-7 et II-3 et de  $\tan(\psi)$  et  $\cos(\Delta)$  mesurés par ellipsométrie, comme le montre l'exemple de la figure II-13, en utilisant une méthode de simulation numérique.

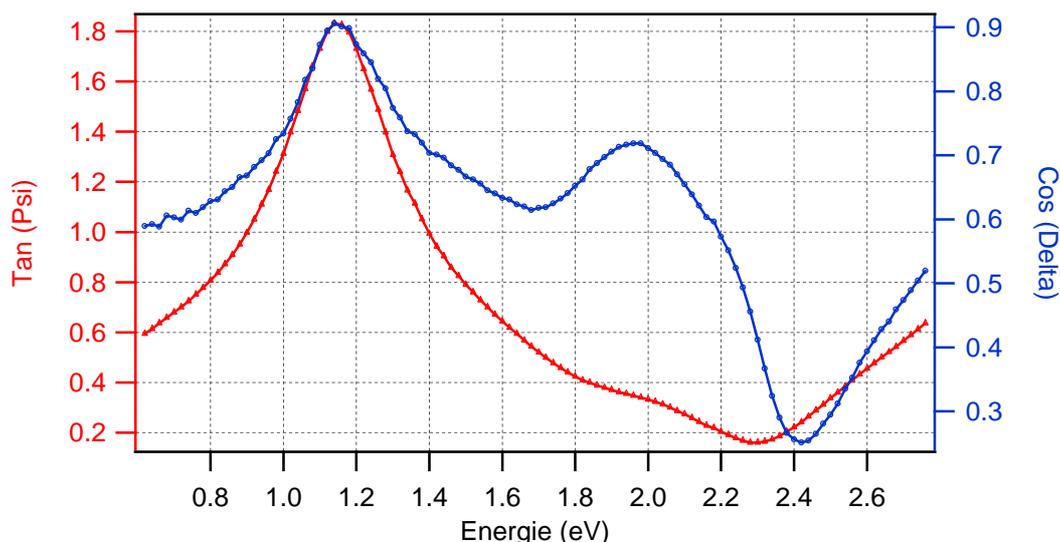


Figure II-13 :  $Tan (\psi)$  et  $cos (\Delta)$  mesurés par ellipsométrie pour un film de FPAEK-TCVT-1

### 5.3.2.2. Préparation des échantillons à mesurer

Nous avons utilisé un ellipsomètre à polariseur tournant (modèle SOPRA GES5) au laboratoire LPQM, figure II-13.

Nous avons choisi un substrat de silicium semiconducteur (tranche de silicium monocristallin de 1 pouce de diamètre) qui est opaque et réfléchissant, et de bonne qualité de surface; le substrat en verre transparent ne convient pas pour ces mesures. Il faut mesurer préalablement l'indice complexe de ce substrat avant de déposer nos solutions déjà préparées; des couches de copolymères ont été préparées et bien séchées en utilisant la même méthode de séchage que pour le film déposé sur le substrat de verre.



Figure II-13 : Ellipsomètre à polariseur tournant (modèle SOPRA GES5)

### 5.3.2.3. Résultat des mesures

L'épaisseur des couches mesurées grâce au profilomètre Dektak était entre 200 nm et 700 nm. Après les mesures et les simulations, en utilisant un ajustement mathématique par des profils gaussiens ou lorentziens et les données des spectres d'absorptions (pics d'absorption, largeurs des pics) pour chaque film de copolymère, des spectres d'indice de réfraction ont été obtenus entre des longueurs d'onde de 0,45  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  ; voir la figure II-14.

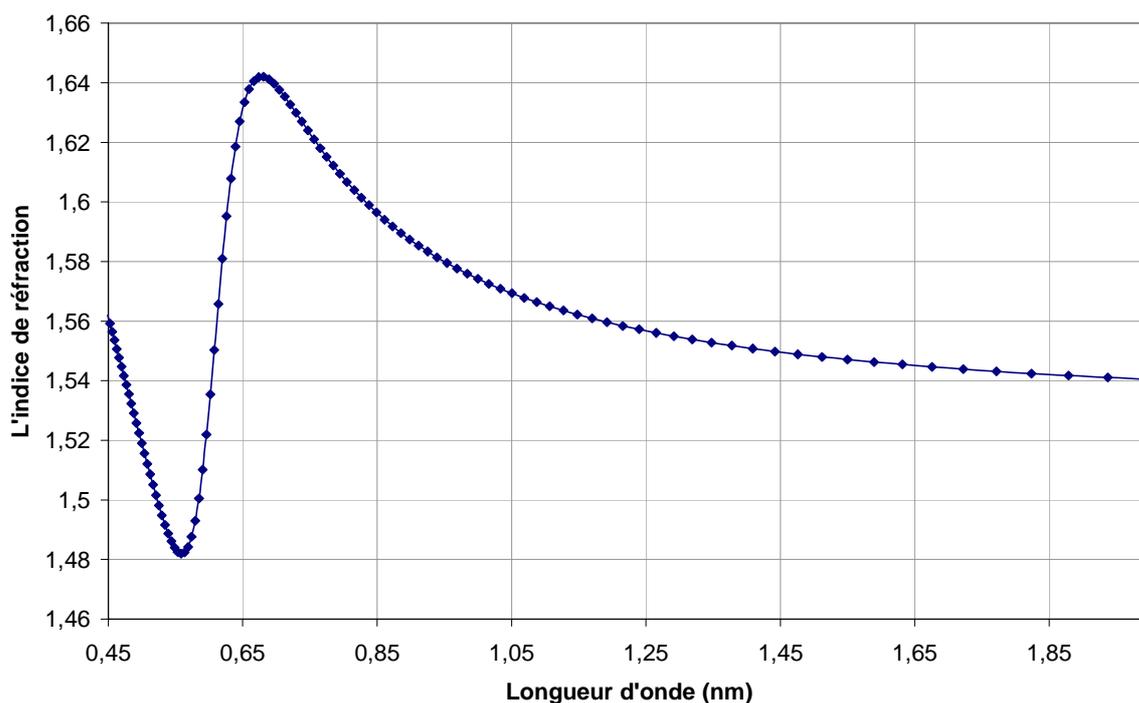


Figure II-14 : Spectre d'indice de réfraction pour le copolymère PBA-TCVT

Les valeurs des indices à 954 nm et à 1907 nm pour chaque polymère sont rassemblées dans le tableau II-8.

Copolymères	Fraction molaire de chromophore	$n_{1907}$ $\pm 0.01$	$n_{954}$ $\pm 0.01$
FPAES-Azo-NO2	25	1.60	1.62
FPAES-DR19-1	12	1.54	1.56
FPAES-DR19-2	24	1.57	1.59
FPAES-TCVT-1	10	1.53	1.56
FPAES-TCVT-3	33	1.61	1.67
FPAEK-TCVT-1	15	1.52	1.55
FPAEK-TCVT-2	29	1.58	1.65
FPAEK-TCVT-3	33	1.57	1.64
PBA-TCVT	18	1.54	1.58
FPAEO-Ph-DFMN-1	37	1.60	1.63
FPAEO-Ph-DFMN-4	74	-	-
FPAES-Ph-DFMN-5	22	1.54	1.58
FPAES-Ph-DFMN-6	49	1.54	1.59
FPAEO-Ph-DFMN-8	75	1.58	1.65
FPAES-di-TCVT	30	1.55	1.60
FPAES-mono-TCVT	30	1.53	1.57
FPAES-DR1	64	1.52	1.55
FPAEAlkyl-Ph-DFMN	30	1.54	1.59

*Tableau II-8 : Indices des réfractions des copolymères étudiés*

Du tableau, nous remarquons que l'indice de nos couches de copolymères varie entre 1,52 et 1,67. A partir des ces valeurs nous pourrions calculer les valeurs de la susceptibilité de second ordre des copolymères après les mesures de GSH.

## **6. Conclusion**

Nous avons exposé dans ce chapitre la synthèse des différents chromophores que nous avons utilisés ensuite pour synthétiser nos copolymères de polyarylene éther fluorés. Ensuite, nous avons étudié les propriétés thermiques et optiques des ces copolymères. Puis la préparation des films et leurs propriétés physico-chimiques et optiques linéaires ont été présentées. Et à la fin, nous avons mesuré les indices de réfraction des différents films.

Nous disposons donc maintenant d'un nombre d'échantillons de polymères différents entre eux soit par la nature de la chaîne principale, soit par la nature du chromophore, ce qui va nous permettre d'établir par la suite des corrélations entre structure et propriétés ONL du second ordre.

## 7. Références

- 1- J. Ding, F. Liu, M. Li, M. Day; *Fluorinated poly(arylene ether ketone)s bearing pentafluorostyrene moieties prepared by modified polycondensation*; J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem.; **2002**, 40, 4205-4216.
- 2- Y. Qi, J. Ding, M. Day, J. Jiang, C.L. Callender; *Cross-linkable highly fluorinated poly(arylene ether ketones /sulfones) for optical waveguiding applications*; Chem. Mater.; **2005**, 17, 676-682.
- 3- Y. Qi, J. Ding, M. Day, C. Callender, c. Blanchetière, J. P Noad, S. Jacob; *Optimizing fluorinated poly(arylene ether)s for optical waveguide applications*; Opt. Mater.; **2006**, 28, 189-194.
- 4- T. Takasaki, Y. Kuwana, T. Takahashi, S. Hayashida; *Synthesis and optical properties of polyimides* ; J. polym. Sci., Part A: Polym. Chem.; **2000**, 38, 4832.
- 5- D.W. Van Krevelen; *Properties of polymers*; Elsevier; **1994**, 298.
- 6- K-J. Moon, H-K. Shim, K-S. Lee, J. Zieba, P.N. Prasad ; *Synthesis, Characterization, and second-order optical nonlinearity of a polyurethane structure functionalized with a hemicyanine dye*; macromolecules; **1996** ,29 ,861-867.
- 7- H.Y. Woo, H-K. Shim, K-S. Lee; *A new NLO copolymer with a tricyanovinyl group*; Synthetic Metals; **1999**, 101, 136-137.
- 8- J.Ding, M. Day; *Novel Highly Fluorinated Poly(arylene ether-1,3,4-oxadiazole)s, Their Preparation, and Sensory Properties to Fluoride Anion*; Macromolecules, **2006**, 39 (18), 6054-6062.
- 9- J.L. McNaughton, C.T. Mortimer, IRS Physical Chemistry Series 2, **1975** vol.10.
- 10- B. Cassel, B. Twombly, F. Summers, International laboratory janv. Fev. **1995**.
- 11- Eléna Ishow, Cyril Bellaïche, Laurent Bouteiller, Keitaro Nakatani, and Jacques A. Delaire; *Versatile Synthesis of Small NLO-Active Molecules Forming Amorphous Materials with Spontaneous Second-Order NLO Response*; J. AM. CHEM. SOC. **2003**, 125, 15744-15745.
- 12- I. Ledoux; J. Zyss, E. Barni, C. Barolo, N. Diulgheroff, P. Quagliotto, G. Viscardi; *Properties of novel azodyes containing powerful acceptor groups and thiophene moiety*; Synthetic Metals, 115, (**2000**), 213±217.
- 13- H.S. Nalwa; S. Miyata; *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*; **1997** CRC Press, Inc.
- 14- Bryan K. Spraul, S. Suresh, Takafumi Sassa, M. Angeles Herranz, Luis Echegoyen, Tatsuo Wada, Dvora Perahiaa and Dennis W. Smith Jr.; *Thermally stable triaryl amino chromophores with high molecular hyperpolarizabilities*; Tetrahedron Letters, 45, (**2004**), 3253–3256.
- 15- Geoffrey Hallas & Andrew D. Towns; *Dyes Derived from Aminothiophenes Part 2. Spectroscopic Properties of some Disperse Dyes Derived from 2-Aminothiophenes*; Dyes and Pigments, Vol. 33, No. 3, pp. 205-213, **1997**.
- 16- AZZAM (R.M.A.) et BASHARA (N.M.). – *Ellipsometry and polarized light.*, North Holland (**1977**).
- 17- T. Ushiwata, E. Okamoto, K. Komatsu, T. Kaino, A.K.-Y. Jen, *Novel fluorine-containing second-order NLO polymers with high glass transition temperature*, Opt. Mater., 21, 61-65, **2002**.
- 18- Chengzhi Cai, Ilias Liakatas, Man-Shing Wong, Martin Bösch, Christian Bosshard, Peter Günter, Simona Concilio, Nicola Tirelli, and Ulrich W. Suter; *Donor-Acceptor-Substituted Phenylethenyl Bithiophenes: Highly Efficient and Stable Nonlinear Optical Chromophores*; Organic Letters, vol.1, 11, **1999**, 1847-1849.

- 19- Chuanguang Wang and Larry R. Dalton ; *A facile synthesis of thienylmethyl-phosphonates: direct conversion from thiophenes*; Tetrahedron Letters, Volume 41, Issue 5, **2000**, Pages 617-620.
- 20- HENRY (M.), Optique ondulatoire. A 191, traité Sciences fondamentales (**1982**).
- 21- HENRY (M.), Activité optique. R 6 470, traité Mesures et Contrôle (**1991**).
- 22- VORBURGER (T.V.) et HOCKEN (R.J.), *Measurements of roughness of very smooth surfaces*. Annals of the CIRP vol. 36.
- 23- Ding, J.; Du, X.; Day, M.; Jiang, J.; Callender, C. L.; Stupak, J. Macromolecules; **2007**; 40(9); 3145-3153.
- 24- Jianfu Ding, Michael Day, Gilles P. Robertson, Jacques Roovers, Macromolecular Chemistry and Physics, (**2004**), 205(8) 1070-1079.
- 25- Jianfu Ding, Ye Tao, Michael Day, Jacques Roovers and Marie D'Iorio, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, (**2002**), 4 S267-S272
- 26- Jianping Lu, Ye Tao, Marie D'iorio, Yuning Li, **Jianfu Ding**, and Michael Day, Macromolecules, (**2004**), 37(7); 2442-2449.

# **CHAPITRE III**

## **Chapitre III**

# **Orientation dipolaire des polyéthers ONL suivie in-situ**

Après la phase de dépôt des films, les chaînes de polymères, et donc les chromophores, ont initialement une orientation aléatoire rendant l'activité électro-optique quadratique du matériau nulle. L'introduction d'une non-centrosymétrie dans le matériau, permettant l'apparition des propriétés ONL de second ordre, se fait par des méthodes utilisant un champ électrostatique et/ou un champ optique.

Dans ce chapitre, on va présenter les différentes méthodes expérimentales conduisant à l'orientation de dipôles. Le dispositif expérimental que nous avons utilisé sera décrit, et les résultats seront ensuite présentés et analysés dans ce chapitre. Ces expériences ont été effectuées au laboratoire PPSM, ENS de Cachan.

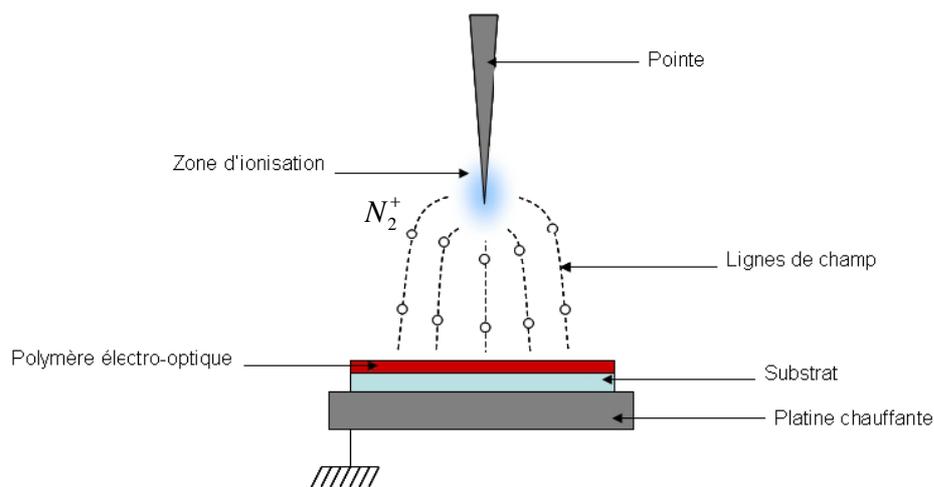
### **1. Orientation des chromophores**

Plusieurs méthodes sont utilisées pour rendre le milieu actif en optique non linéaire. Dans ce paragraphe, nous allons donner un résumé des méthodes décrites dans la littérature.

#### **1.4. Le principe des différentes méthodes utilisées pour orienter les chromophores**

##### **1.4.1. Orientation par effet corona**

Cette méthode consiste à orienter les chromophores à l'aide d'une décharge électrique « douce » qui se manifeste sur des objets à faible rayon de courbure soumis à une haute tension <sup>[1]</sup>. Il existe différentes géométries de dispositifs mettant en oeuvre cette méthode, la plus courante utilisant une pointe comme source de charges sur laquelle est appliquée une haute tension continue <sup>[2]</sup>, Schéma III-1.



**Schéma III-1 : Dispositif d'orientation par effet couronne en géométrie pointe-plan**

L'échantillon à orienter est placé sur un plan relié à la masse et situé à quelques millimètres de la pointe. La décharge se déclenche lorsque le champ électrique au niveau de la pointe est suffisant pour initier un phénomène d'avalanche électronique. En augmentant suffisamment le potentiel appliqué sur la pointe, les avalanches se multiplient et donnent naissance à un régime stable appelé « régime continu de la décharge couronne ». Dans l'air, ce régime est caractérisé par une lumière bleutée et par l'existence d'un courant ionique double entre la pointe et le plan. Des ions négatifs, provenant de l'attachement d'électrons sur des molécules d'oxygène, se dirigent lentement vers la pointe et des ions positifs, très nombreux par rapport aux ions négatifs se déplacent rapidement vers le plan, créant un nuage d'ions positifs dans l'intervalle de décharge et un jet (vent électrique) dans l'axe de cette décharge. C'est ce courant d'ions positifs ( $N_2^+$ ) qui est utilisé dans le procédé d'orientation des chromophores. Le champ électrique ne suffit pas, à lui seul, pour obtenir une orientation des chromophores. Il faut en plus que le polymère soit dans sa phase caoutchoutique. Pour cela, le polymère est porté à une température proche de sa température de transition vitreuse, de façon à augmenter la mobilité des chromophores et leur permettre de s'orienter suivant le champ électrique. Le principe des décharges corona ainsi que ses applications courantes sont présentées dans les références [2-4]. Lors de la phase de refroidissement et de retour à la température ambiante, le régime de décharge couronne est maintenu afin de figer l'orientation des dipôles. Le schéma III-2 montre le changement d'orientation des dipôles pendant un cycle d'orientation.

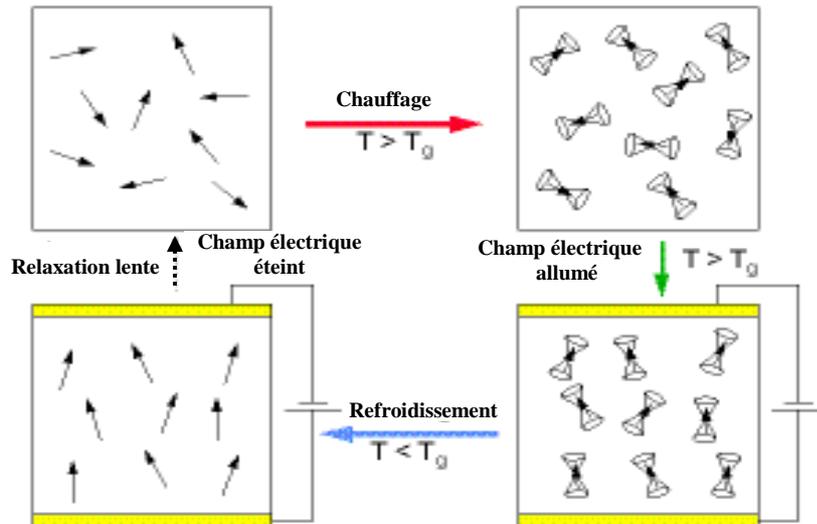
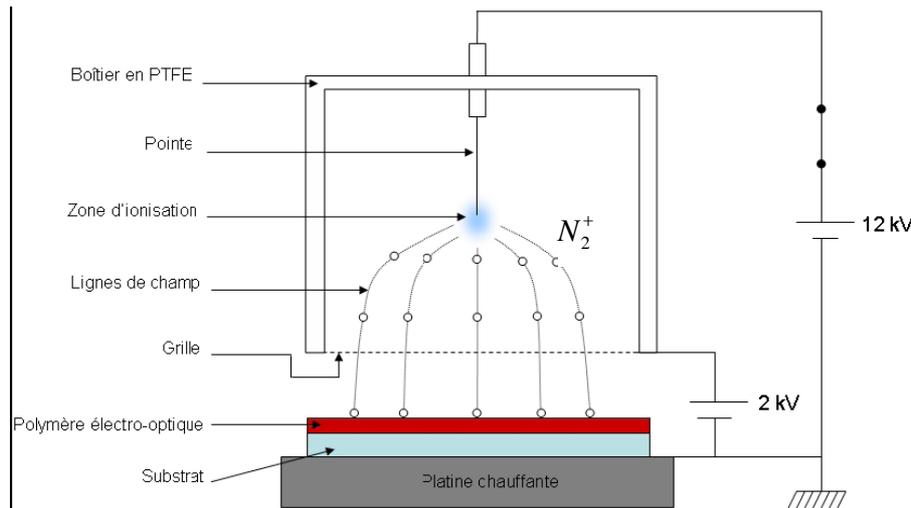


Schéma III-2 : Orientation des dipôles dans une matrice pendant un cycle d'orientation.

L'orientation par effet couronne est très répandue, notamment dans le domaine de la caractérisation électro-optique des matériaux, car elle est simple à mettre en oeuvre. Un champ élevé, proche de la limite de claquage diélectrique du matériau étudié, est facilement applicable par cette méthode, ce qui permet d'obtenir des susceptibilités non linéaires plus élevées [1, 5, 6].

De plus, il est en général possible de polariser des couches polymères déposées sur de simples lames de verre, celles-ci s'étant révélées suffisamment conductrices. Pour ces raisons, la décharge corona est devenue une méthode de polarisation très populaire pour orienter les couches organiques amorphes.

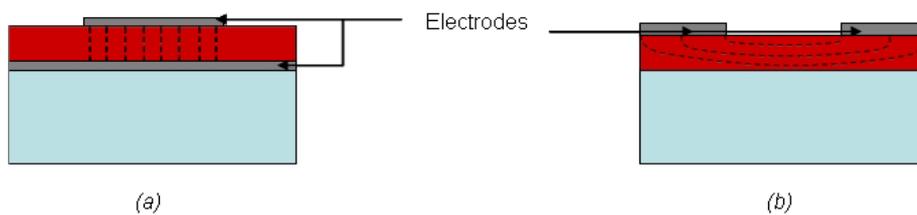
Cependant, l'orientation induite par ce type de procédé n'est uniforme que sur une faible surface. La densité de charges à la surface du matériau diminue en effet rapidement quand on s'éloigne de la verticale de la pointe. Afin d'améliorer la répartition des charges, une technique consiste à intercaler une grille entre la pointe et la platine chauffante [7]. Cette géométrie permet d'homogénéiser la répartition des ions sur la surface de l'échantillon de manière à obtenir une orientation uniforme des chromophores; cette géométrie montrée en schéma III-3 s'appelle la géométrie triode. G. Tellier [49] a montré dans sa thèse que pour des tensions de 12 kV et 2 kV, respectivement appliquées sur la pointe et la grille avec une distance pointe-grille de 2 cm et une distance grille-platine de 0,5 cm, on obtient une uniformité de l'orientation de l'ordre de 80% sur la surface d'un échantillon de 25 x 25 mm<sup>2</sup>.



**Schéma III-3 : Dispositif de poling par effet couronne à géométrie triode**

### 1.4.2. Orientation par des électrodes

Cette technique consiste à orienter les chromophores à l'aide d'un champ électrostatique appliqué par l'intermédiaire d'électrodes planaires placées de part et d'autre de la couche du polymère ou déposées sur celle-ci (voir Schéma III-4).



**Schéma III-4 : Orientation par des électrodes de type sandwich (a) et coplanaires (b)**

Comme dans le cas d'une orientation par effet couronne, le polymère doit être chauffé à une température près de sa température de transition vitreuse afin de permettre l'orientation des chromophores. Suivant la configuration des électrodes (sandwich ou coplanaire), les lignes de champ n'ont pas la même orientation et les chromophores seront donc orientés différemment. Dans la géométrie sandwich, les chromophores s'orientent suivant une direction perpendiculaire au substrat, alors que dans la géométrie coplanaire, ils s'orientent parallèlement au substrat, la direction d'orientation des chromophores définissant l'axe optique du matériau. La méthode d'orientation par électrodes permet d'obtenir une orientation homogène sur de grandes surfaces, mais elle est assez délicate à mettre en place. En effet, la moindre inhomogénéité présente dans le film de polymère est susceptible de provoquer un point de court-circuit entre les électrodes <sup>[8,9]</sup>.

### **1.4.3. Orientation photo-assistée**

L'orientation photo-assistée utilise l'énergie induite localement dans le matériau par excitation optique à température ambiante. Grâce à une excitation optique dans leur zone d'absorption (UV-Visible), les chromophores peuvent passer par rotation autour de l'axe d'une simple liaison ( $\sigma$ ) du système conjugué d'une configuration trans à une configuration cis, plus compacte donc plus mobile<sup>[10-14]</sup>.

La relaxation vers la forme trans s'accompagne d'une orientation de la molécule perpendiculairement à la polarisation de l'onde pompe, si l'onde pompe est polarisée rectilignement. Ce processus, couplé à l'application d'un champ statique via des électrodes planaires ou une décharge couronne, induit une orientation au sein du matériau. L'avantage de cette méthode d'orientation est de pouvoir orienter les dipôles à température ambiante, mais la qualité d'orientation de ce procédé demande à être améliorée. En particulier, la méthode n'est efficace que pour les chromophores azoïques susceptibles d'une photo-isomérisation cis-trans en matrice polymère.

### **1.4.4. Orientation tout optique**

Ce procédé est basé sur les interférences cohérentes d'un champ optique fondamental ( $\omega$ ) intense et d'un champ de second harmonique ( $2\omega$ ) plus faible, et s'effectue également à température ambiante<sup>[8,9,34]</sup>. La non centrosymétrie est alors obtenue par l'intermédiaire des phénomènes d'interférences cohérentes à un et deux photons. Cependant, comme l'orientation photo-assistée, ce procédé ne permet pas à l'heure actuelle d'obtenir une orientation équivalente aux techniques de poling par champ électrique. En particulier, elle n'est efficace que pour les chromophores azoïques et reste limitée à faibles surfaces. Mais elle permet de contrôler à volonté le symétrie du tenseur  $\chi^{(2)}$  induit en jouant sur l'états de polarisation des ondes à  $\omega$  et  $2\omega$ .

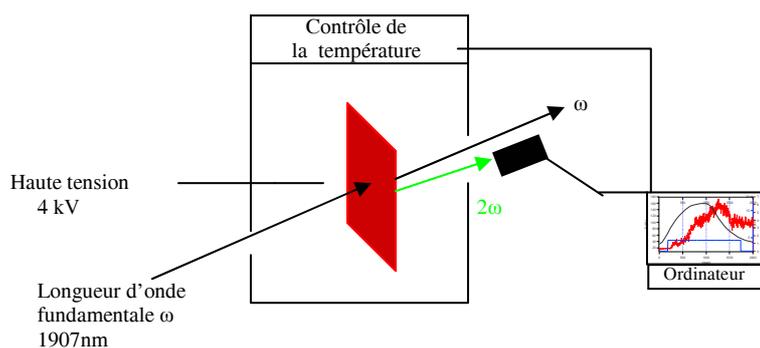
## **1.5. Le dispositif expérimental de mesure de GSH in-situ**

La génération de second harmonique sera utilisée tout au long de notre travail pour sonder l'apparition de la réponse non linéaire qui indique le degré d'orientation des chromophores. Il convient donc de préciser comment ce signal harmonique prend naissance ainsi que la façon dont il dépend des différents paramètres de l'expérience comme la température, et le champ électrique utilisé. Notre objectif du travail qui suit a surtout consisté

à comprendre les phénomènes qui gouvernent l'orientation sous champ électrique dans nos matériaux, et à évaluer leurs performances en mesurant les coefficients non linéaires obtenus qui seront donnés au chapitre IV.

Selon la méthode la plus courante, l'orientation des chromophores s'effectue sous champ électrique à haute température (orientation thermo-assistée). La technique que nous avons utilisée consiste à établir le champ électrique par décharge corona dans une enceinte chauffante, dans laquelle est placé le film polymère. Une haute tension de 5 kV est appliquée à une pointe d'acier inoxydable située à 1 cm de la surface du film; la décharge est appliquée pendant le chauffage du film et nous enregistrons l'apparition et le changement du signal de GSH (Génération de second Harmonique) généré par le passage d'un faisceau laser (voir schéma III-5).

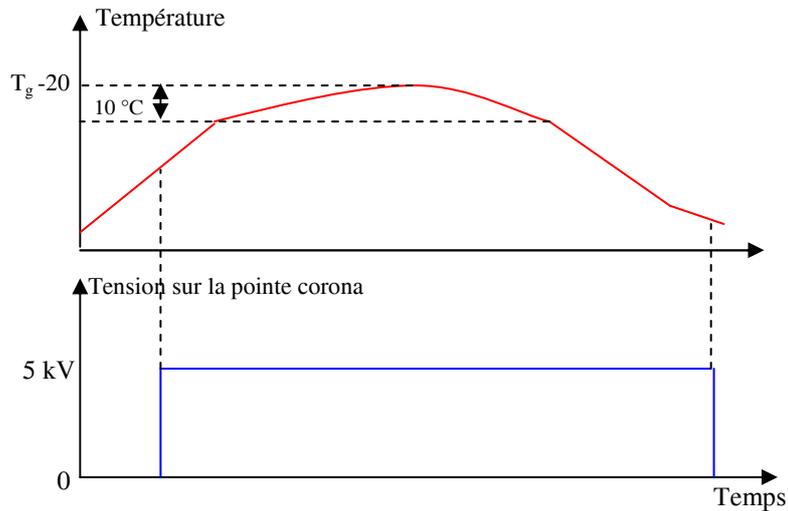
La source de lumière incidente est fournie par un laser nanoseconde de type Néodyme YAG, émettant à 1064 nm et cadencé à 10 Hz. En passant dans une cellule à hydrogène sous haute pression (50 bars), la longueur d'onde de 1907 nm est générée par diffusion Raman stimulée (raie Stokes). Un jeu de miroirs dichroïques et de filtres interférentiels permet de sélectionner cette longueur d'onde. L'échantillon est placé sur le parcours du faisceau laser et nous détectons le signal de GSH généré à 953 nm avec un photomultiplicateur. Le montage pour l'orientation photo-assistée peut être obtenu en utilisant un faisceau laser à une autre longueur d'onde pour irradier les films.



*Schéma III-5 : Schéma de l'orientation in-situ.*

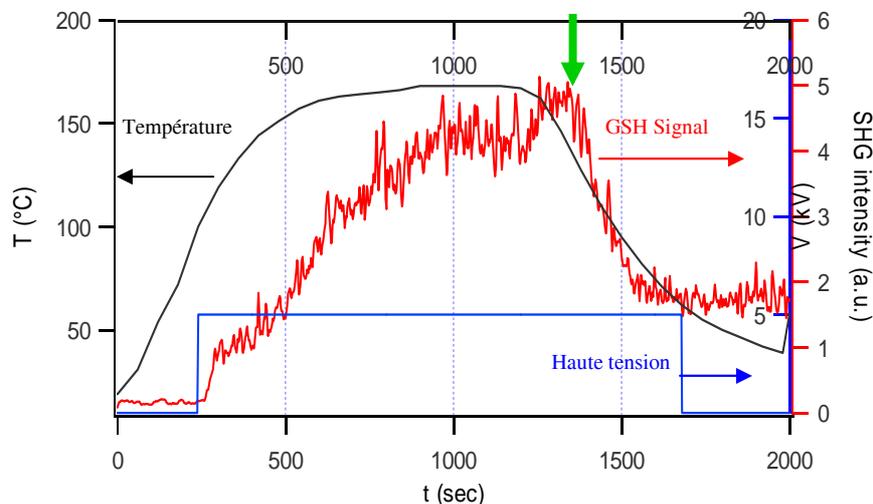
Les couches de copolymères sont polarisées à une température proche de leur température de transition vitreuse selon un protocole classique utilisé dans la plupart des expériences de polarisation in situ. Il est représenté sur le schéma III-6. L'échantillon est chauffé rapidement (15 °C à 20 °C par minute) jusqu'à la température voulue. Lorsque la température a dépassé 50 °C, nous appliquons la haute tension de 5 kV. La température de

l'échantillon est ensuite maintenue dans un intervalle de 10 °C à 20 °C en dessous de  $T_g$  pendant une période variable allant de 8 minutes à 15 minutes. On peut suivre l'évolution de la réponse de second harmonique au cours du temps. Lorsque le signal atteint un niveau stable, l'échantillon est refroidi. La haute tension n'est coupée qu'après retour à température ambiante.



*Schéma III-6 : Protocole employé pour les expériences de polarisation.*

Une évolution typique du signal de second harmonique détecté durant la polarisation à haute température est illustrée par la figure III-1 pour un film de FPAEK-TCVT-1. Elle se caractérise par une première croissance lente, puis une montée rapide à l'approche de la température de transition vitreuse. Une valeur maximale stable est atteinte vers  $T_g-10$  en 10 min. Si l'on coupe brutalement la haute tension, le signal retombe en 5 à 10 secondes. Après rétablissement de la haute tension, il réapparaît également en quelques secondes.



*Figure III-1 : Evolution du signal de GSH dans l'expérience in-situ sur un film de FPAEK-TCVT-1 ( $T_g=168$  °C).*

Au cours du refroidissement, on observe une diminution très importante (et a priori inattendue) du signal de second harmonique, lorsque l'échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante alors que la tension corona reste inchangée. Le travail de Riehl et al<sup>[35]</sup> concernant des couches sol-gel qui comportent des chromophores DR1 greffés, a déjà montré un tel comportement au cours du refroidissement. À température ambiante, dans notre cas, la chute semble souvent plus importante, le signal résiduel valant en général moins de 30 % du maximum. Ce problème, dont nous allons chercher les causes par la suite, constitue l'obstacle principal à l'obtention de coefficients non linéaires élevés dans nos copolymères. Pour cette raison, nous y avons consacré la suite de ce chapitre.

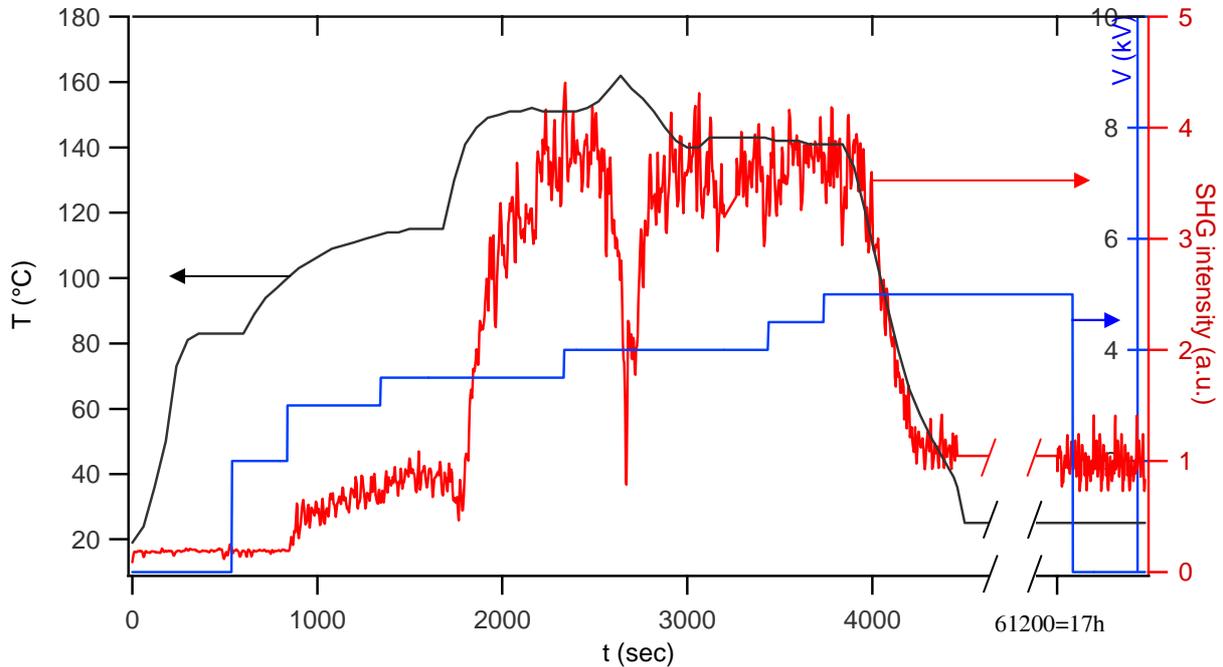
#### **1.6. Optimisation de la haute tension et de la température**

Nous avons testé l'effet de la haute tension appliquée à l'aiguille corona. La température durant l'orientation des dipôles varie également entre la température ambiante et la température de transition vitreuse. Nous avons fait varier la haute tension appliquée à l'aiguille Corona pour lui donner 6 valeurs: 2 kV, 3 kV, 3.5 kV, 4 kV, 4.5 kV et 5 kV, (figure III-2). Nous avons observé que la haute tension de 2 kV n'est pas suffisante pour l'établissement de l'effet corona sur nos films. En effet, le champ interne est principalement déterminé par le potentiel de surface maximal et donc par la conductivité de l'échantillon. La densité de courant va augmenter avec la haute tension, et pour déclencher l'effet corona, il faut dépasser 3 kV.

La distance aiguille/échantillon a toujours été maintenue à 1 cm, pour assurer une polarisation homogène sur un diamètre de l'ordre du centimètre comme cela a été montré sur des études antérieures<sup>[1,37]</sup>. L'augmentation de la tension appliquée à l'aiguille a pour première conséquence une croissance plus rapide du signal de second harmonique. Mais il faut aussi que la température dépasse 130 °C pour que la croissance du signal de second harmonique soit notable.

Sur la figure III-2, nous avons observé que l'augmentation de température au dessus de 160 °C (pour le copolymère FPAEK-TCVT-2 qui a une température de transition vitreuse de 187 °C) a entraîné une diminution rapide du signal de second harmonique; ceci peut s'expliquer par l'augmentation de l'agitation thermique qui conduit à une perte du signal de

second harmonique. En plus, l'augmentation du champ électrique entre 4 kV et 5 kV ne change pas le niveau du signal de second harmonique.



*Figure III-2 : Changement du signal de GSH enregistré avec la température et le champs électrique appliqué sur un film de FPAEK-TCVT-2 ( $T_g=187\text{ }^\circ\text{C}$ ).*

L'utilisation de tensions plus fortes présente des inconvénients: à plus de 6 kV, il devient difficile d'isoler électriquement les parties soumises à la haute tension et d'éviter les claquages diélectriques. En effet, pour des tensions plus élevées, l'augmentation du courant corona favorise la dégradation de la couche active, à travers des processus chimiques autant que physiques (création d'agents oxydants <sup>[38]</sup>, pénétration des ions dans la couche <sup>[39]</sup>, augmentation du "vent corona": les charges transfèrent de l'énergie cinétique aux molécules de l'air qui peuvent alors se déplacer et bombarder la couche). Certains auteurs ont donc préconisé l'utilisation d'une tension minimale permettant l'apparition d'un effet corona ("corona onset poling")<sup>[1]</sup>. De plus, la dégradation des films de PMMA dopé en DR1 a été étudiée en fonction de l'atmosphère (N<sub>2</sub>, Ar, Air). L'orientation dans une atmosphère inerte est plus efficace que dans l'air, alors que la dégradation de la surface du film (mesurée par absorption en lumière polarisée <sup>[50]</sup>) est plus élevée. Donc, nous avons opéré, dans toutes les expériences d'orientation qui suivent, sous air pour diminuer la dégradation.

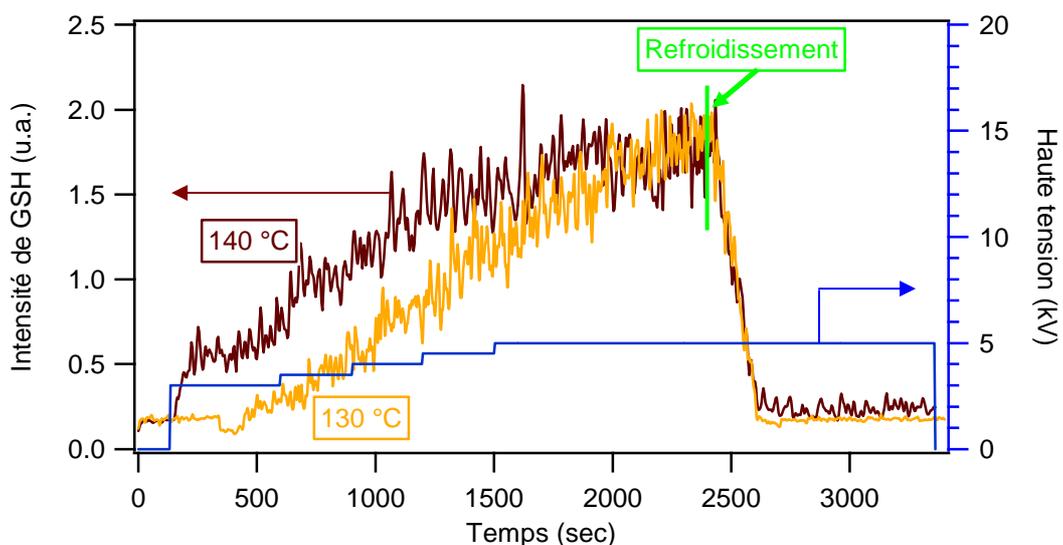
Afin d'observer l'évolution de l'orientation en fonction de la température, nous examinons ici le comportement d'échantillons, ce qui devrait révéler les problèmes de

mobilité des chromophores et la stabilité de l'orientation, et permettre d'optimiser la température d'orientation des chromophores pour nos copolymères.

Dans la figure III-3, nous avons étudié le comportement de deux films de FPAEK-TCVT-2, à température fixée en variant la haute tension entre 3 kV et 5 kV. Pour une température fixée à 130 °C le signal de second harmonique commence par monter quand nous avons dépassé 3 kV. Donc, un parti des chromophores devient mobiles et peut s'orienter dans la direction du champ électrique. En augmentant la haute tension jusque 5 kV, le signal de second harmonique augmente avec la croissance du champ électrique. Au refroidissement, nous observons une chute importante du signal qui va jusqu'au retour à l'état initial avant le cycle d'orientation.

En faisant la même manipulation avec un autre film de FPAEK-TCVT-2, mais pour une température fixée à 140 °C, le signal de second harmonique augmente rapidement en appliquant 3 kV dès le début, puis il augmente lentement avec le champ électrique et se stabilise à un niveau du signal similaire au maximum du premier échantillon.

Le changement de haute tension entre 4,5 kV et 5 kV n'a aucun effet visible sur le signal de second harmonique. Donc l'augmentation de la haute tension au delà de 5 kV ne va pas changer l'intensité du signal de second harmonique. En refroidissant le film, une chute importante du signal de second harmonique est apparue, mais un très faible signal subsiste en fin d'expérience.

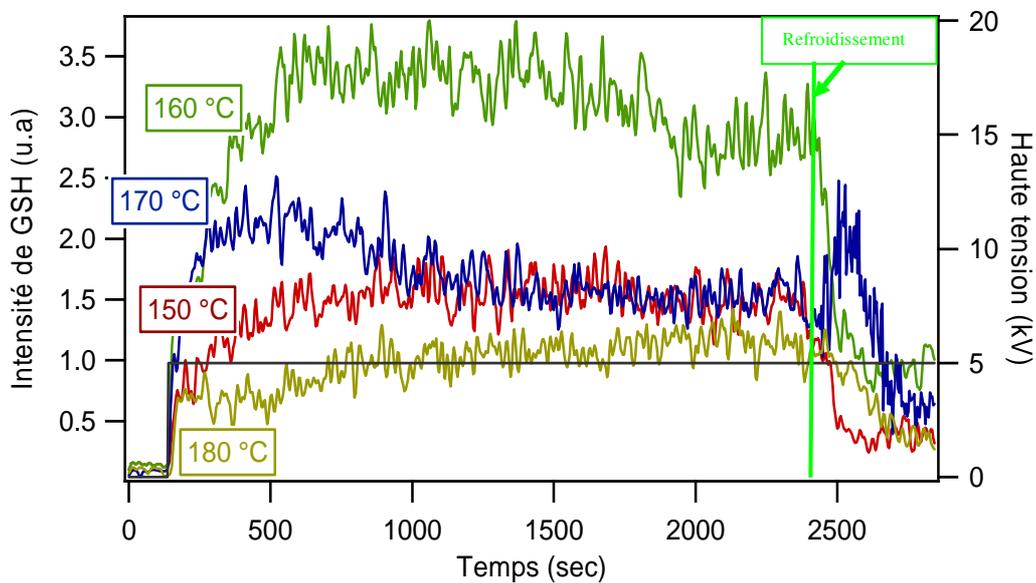


**Figure III-3 : Evolution du signal de GSH à 130 °C et 140 °C en variant le champ électrique de corona sur un film de FPAEK-TCVT-2 ( $T_g=187$  °C).**

Plusieurs échantillons de FPAEK-TCVT-2 ont été étudiés de la même manière en fixant la haute tension à 5 kV et en suivant l'apparition du signal de second harmonique à différentes températures.

Dans la figure III-4, nous observons l'évolution du signal de second harmonique selon la température de polarisation, et nous remarquons que en travaillant à une température de 150° C, l'intensité de signal de second harmonique se stabilise sur un niveau plus élevé que celui du film orienté à 140 °C (voir figure III-3). De plus, le meilleur niveau du signal résiduel est obtenu pour la polarisation à 160°C. L'intensité du signal de second harmonique diminue avec l'augmentation de la température au dessus de 160 °C, sachant que la température de transition vitreuse de ce copolymère de 187 °C. L'augmentation de l'agitation thermique avec la température ne peut pas expliquer à elle seule une chute aussi importante. Cette dernière s'expliquerait plutôt soit par une augmentation de la conductivité du film avec la température soit par une réorganisation totale des dipôles à l'approche de  $T_g$ .

Au refroidissement, le film polarisé à 160 °C présente un signal de second harmonique restant après l'orientation légèrement plus élevé qu'aux autres températures.



*Figure III-4 : Evolution du signal de GSH à différents températures pour des films de FPAEK-TCVT-2 ( $T_g=187$  °C).*

A la fin de l'expérience, si on coupe la haute tension, le potentiel de surface ne va généralement pas s'annuler immédiatement. Sa durée de persistance dépend de la nature des ions créés par la décharge corona et de celle de la couche. L'évolution temporelle de celui-ci a

fait l'objet de quelques études. Dans l'article de Hampsch et al. <sup>[39]</sup>, il est montré que la décroissance du signal de second harmonique, après coupure de la haute tension appliquée sur la pointe corona, est essentiellement déterminée par la persistance de la charge surfacique. Le champ résiduel crée par cette charge est l'origine d'un signal de second harmonique, dû à la susceptibilité de 3<sup>ème</sup> ordre (signal EFISH). La durée de persistance du champ dépend de la possibilité pour les ions de pénétrer dans la couche. Nous avons remarqué sur la figure III-2 qu'il n'y a pas de relaxation 17 heures après la fin de l'orientation, ce qui permet de conclure que le signal de second harmonique obtenu à la fin de l'orientation est stable. Ceci implique que, dans notre cas, le signal "EFISH" est négligeable.

Dans la suite, la plupart des expériences de polarisation sur les autres séries de copolymères synthétisés ont été effectuées avec une tension de 4 kV ou de 5 kV, et à une température de polarisation variable allant à  $T_g - 10\text{ °C}$  (ou  $T_g - 20\text{ °C}$ ) selon la température de transition vitreuse de chaque copolymère.

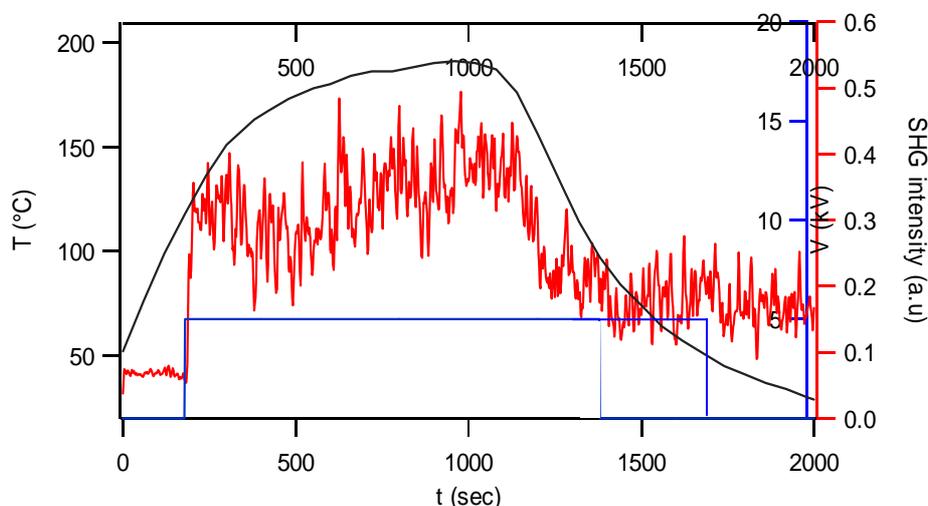
## **2. Mesure du signal de second harmonique**

Nous abordons ici l'étude de l'orientation des films de copolymères en vue d'obtenir une réponse non linéaire quadratique. Grâce au suivi in situ de la polarisation, nous tenterons d'en comprendre les mécanismes. Cette section est composée de 2 parties: une première où l'on présente la réponse typique du signal de GSH au cours du cycle de polarisation, ainsi que le déclin de la non-linéarité pendant le refroidissement; une seconde dans laquelle nous cherchons l'origine de la chute du signal GSH au cours du refroidissement. Afin de sonder l'influence de structure des copolymères, nous étudions aussi l'influence de quelques paramètres liés à la structure de nos copolymères et les liaisons entre les chromophores et la chaîne principale.

Les couches de copolymères FPAES-azo-CN (et NO<sub>2</sub>) sont polarisées à la température de 180 °C (resp. 170°C) sachant que la température de transition vitreuse est de 197 °C (resp. 190 °C) selon le protocole utilisé précédemment. Nous avons suivi le signal de GSH généré par le laser Nd-YAG (1,907 μm).

Dans la figure III-5: l'échantillon est chauffé rapidement (20 °C par minute) jusqu'à la température voulue. Lorsque la température de 120 °C est atteinte, nous appliquons la haute tension de 5 kV. La température de l'échantillon est ensuite élevée jusqu'à la température de

polarisation voulue (180 °C). Lorsque le signal de GSH atteint un niveau stable, l'échantillon est refroidi. La haute tension n'est coupée qu'après retour à température ambiante.



*Figure III-5 : Evolution du signal de GSH d'un film de FPAES-azo-NO<sub>2</sub> (T<sub>g</sub>=190 °C).*

L'orientation des ces copolymères était très peu efficace; les essais d'orientation in situ ont donné un faible signal de GSH. De plus cette orientation n'est pas stable car l'intensité du signal de second harmonique diminue rapidement quand on refroidit l'échantillon. Cette chute du signal est apparue au cours du refroidissement autour de 140 °C, et nous perdons 60% du maximum du signal de second harmonique; la difficulté d'orientation peut être expliquée par la rigidité du chromophore et aussi celle de la chaîne principale, la liaison entre le chromophore et la chaîne principale contient en effet deux cycles aromatiques qui sont très rigides, et qui rendent difficile l'orientation de ces copolymères.

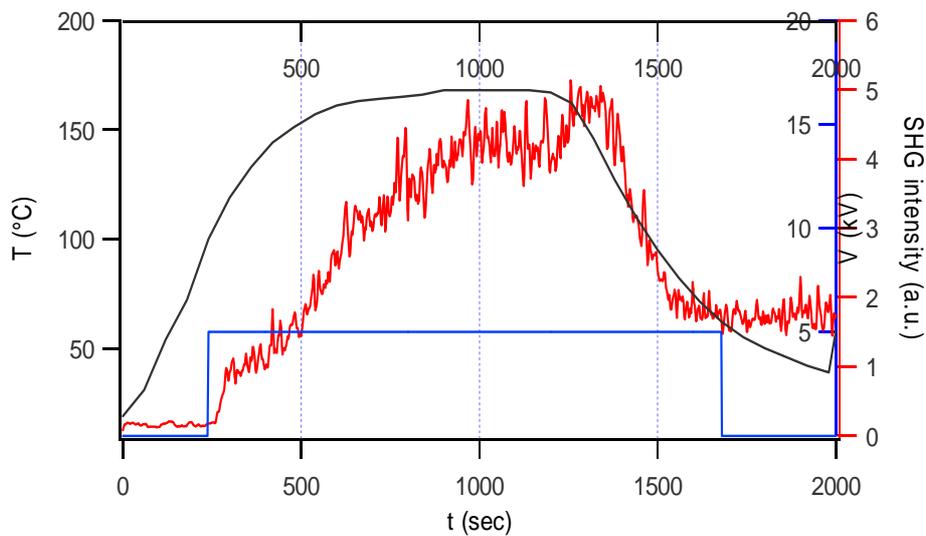
Prenant en compte d'une part leur rigidité et d'autre part leur faible harmonique quadratique, nous n'avons pas continué à travailler avec ces chromophores.

Le chromophore TCVT était plus intéressant que le précédent chromophore azo-NO<sub>2</sub> grâce à sa liaison avec la chaîne principale du copolymère par seulement un cycle aromatique, ce qui rend la liaison avec la chaîne principale plus souple.

Nous avons donc étudié les séries de copolymères FPAEK-TCVT pendant un cycle d'orientation. Dans la figure III-6; l'échantillon est chauffé à 20 °C par minute jusqu'à la température de 100 °C. Une fois celle-ci atteinte, on applique la haute tension de 5 kV. Le chauffage est poursuivi et la température de l'échantillon est fixée à 160 °C (sachant que T<sub>g</sub> = 180 °C) pendant une période de 10 minutes. Lorsque le signal de GSH atteint un niveau

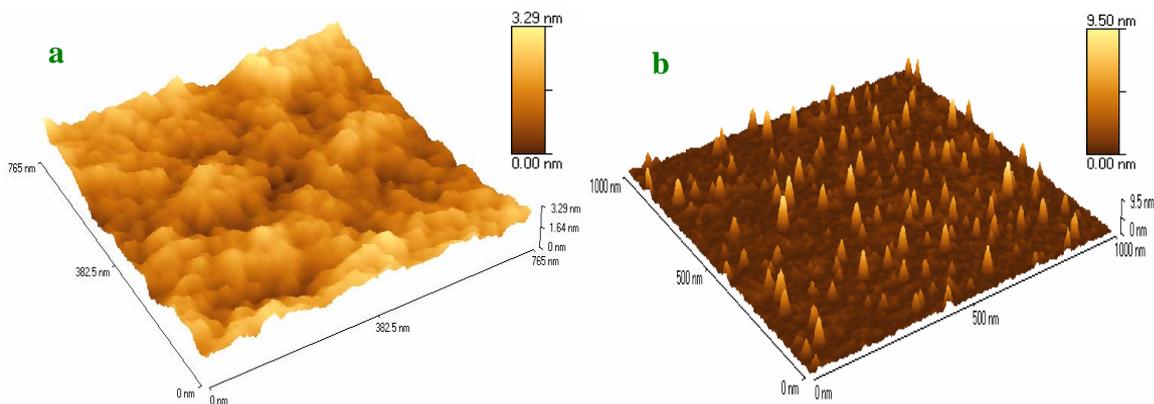
stable, l'échantillon est refroidi et la haute tension n'est coupée qu'une fois le signal stabilisé autour de 50 °C.

Le signal de second harmonique apparaît dès qu'on applique la haute tension à 100 °C. Cependant, le signal se stabilise à une température voisine de 160 °C ( $\sim T_g - 10$ ). Ensuite, le signal de second harmonique montre une petite montée au début du refroidissement qui peut venir de la diminution de l'agitation thermique; puis comme sur la figure III-1, une chute commence autour de 120 °C, bien que le champ électrique soit toujours appliqué.



**Figure III-6 : Evolution du signal de GSH d'un film de FPAEK-TCVT-1 ( $T_g=168$  °C).**

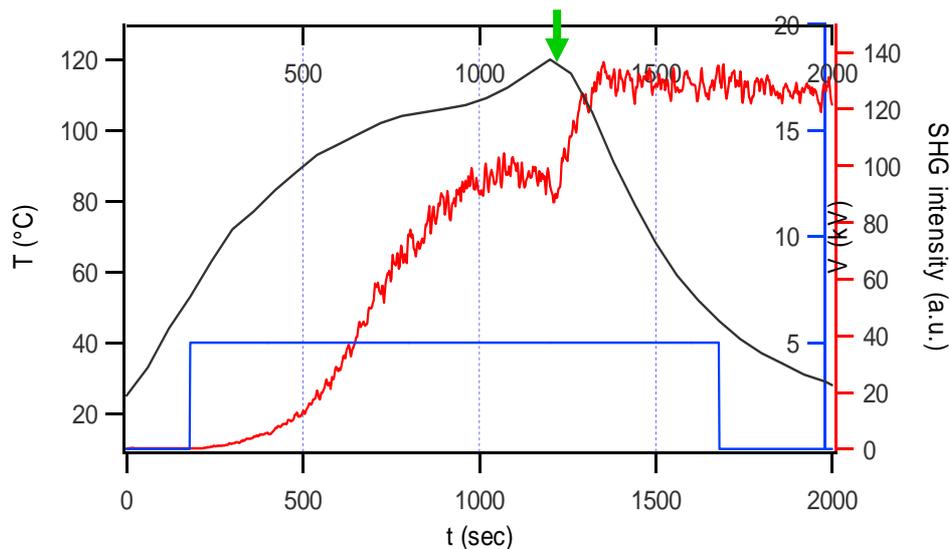
Une image de mesure AFM, dans la figure III-7, montre l'état de surface d'un échantillon de copolymère FPAEK-TCVT-1 avant et après l'orientation. Nous observons le changement de l'état de surface après l'orientation et l'apparition de petits bossés d'une hauteur voisine de 10 nm. Et la rugosité moyenne du film orienté, mesuré par AFM, passe de 0,73 nm à 1,1 nm.



*Figure III-7 : Image AFM de la surface d'un film de FPAEK-TCVT-1, a : avant l'orientation; b : après l'orientation*

Cette chute du signal de GSH au cours du refroidissement n'avait jamais été décrite précédemment, car théoriquement, les dipôles devraient rester alignés sous le champ électrique pendant le refroidissement. Cette situation est celle que nous avons observée pour le copolymère PMMA greffé 30% en mole DR1; ce copolymère a une température de transition vitreuse au voisinage de 125 °C.

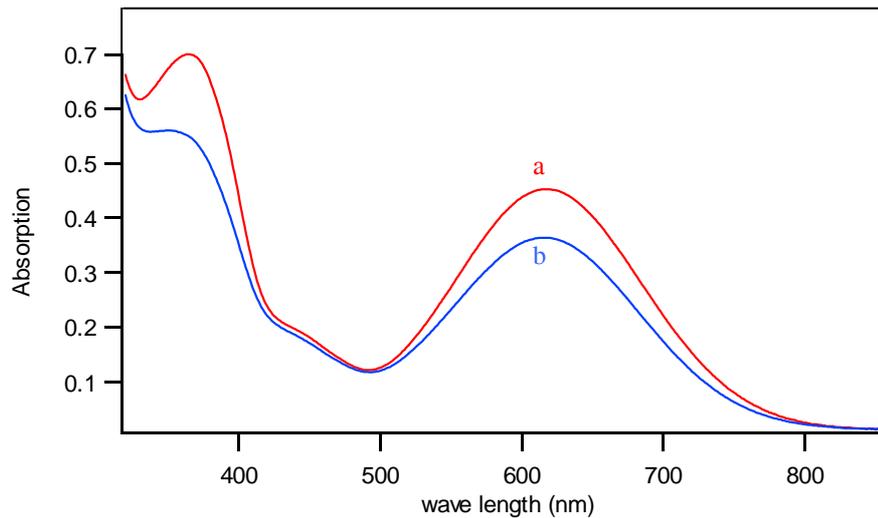
Dans la figure III-8, nous observons le comportement d'un film préparé à partir de ce copolymère pendant un cycle d'orientation. L'échantillon est chauffé à 10 °C par minute jusqu'à la température de 50 °C, où nous avons appliqué une haute tension de 5 kV. Le chauffage est poursuivi ensuite jusqu'à 120 °C pendant une période de 10 minutes. Lorsque le signal de second harmonique commence à diminuer, l'échantillon est refroidi et la haute tension n'est coupée qu'après stabilisation du signal autour de 50 °C. Nous remarquons, en suivant la réponse de second harmonique au cours du temps, que le signal commence à monter rapidement dès le début du chauffage et se stabilise à 100 °C, puis il baisse si la température monte au-delà. Ensuite nous observons une augmentation du signal de second harmonique au début du refroidissement, due à la diminution de l'agitation thermique, puis une stabilisation du signal pendant le refroidissement, contrairement à ce que nous avons observé pour les séries de FPAEK-TCVT.



*Figure III-8 : Evolution du signal de GSH d'un film de PMMA greffé DR1 ( $T_g \sim 125$  °C).*

Dans la figure III-9, le copolymère de FPAEK-TCVT montre un maximum d'absorption autour de 618 nm. Une diminution du maximum d'absorption a été observée

après l'orientation; celle-ci est la conséquence du dichroïsme suite à l'orientation des chromophores en direction du champ électrique. Les chromophores prennent une direction perpendiculaire à la surface du film, ce qui explique la diminution d'absorption. Ce changement des spectres montre qu'il reste, malgré la chute du signal de second harmonique, une partie des chromophores orientés. A partir de ces spectres, nous pouvons calculer le taux d'orientation<sup>1</sup> des chromophores, qui ne dépasse pas 20 % dans ce cas.



*Figure III-9 : Spectres d'absorption de FPAEK-TCVT-1 ( $T_g=168\text{ °C}$ ),  
a : avant l'orientation, b : après l'orientation.*

Donc les différentes mesures d'orientation effectuées sur les séries de copolymères FPAEK-TCVT ont montré une chute importante du signal de second harmonique au cours de la "trempe" du film, ce qui se présente une perte de signal de 70 % par rapport au maximum obtenu pendant le cycle d'orientation.

Les études sur la série FPAES-TCVT ont montré une chute du signal de second harmonique pendant le refroidissement identique à celle de la série de FPAEK-TCVT. Dans la figure III-10, l'échantillon est chauffé jusqu'à la température de 170 °C (sachant que  $T_g=180\text{ °C}$ ). Une fois que celle-ci est atteinte, nous appliquons la haute tension de 5 kV. La température de l'échantillon est fixée pendant une période de 15 minutes. Ensuite, lorsque le signal atteint un niveau stable, l'échantillon est refroidi et la haute tension n'est coupée qu'après stabilisation du signal autour de 50 °C. Nous avons suivi l'évolution de la réponse de second harmonique au cours du temps, et nous observons une montée brusque du signal dès l'application du champ électrique. Après cette montée la croissance du signal de second

<sup>1</sup> Taux d'orientation =  $(A_{0\max}-A_{\max})/A_{0\max}$  avec  $A_{0\max}$ : le maximum d'absorption avant l'orientation,  $A_{\max}$  : le maximum d'absorption après l'orientation

harmonique se ralentit et se stabilise; au début du refroidissement, le signal reste stable mais en arrivant à température de 120 °C le signal chute rapidement et se stabilise à la fin après une perte du signal voisine de 70%.

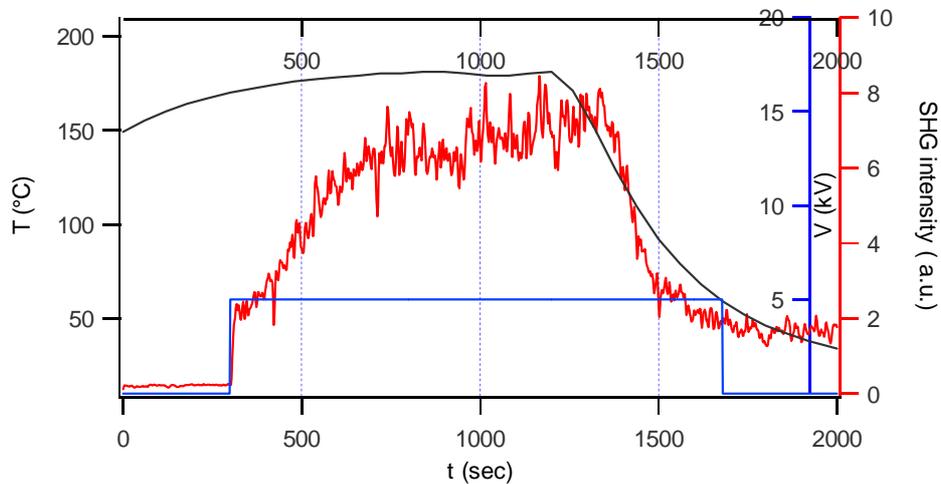


Figure III-10 : Evolution du signal de GSH d'un film de FPAES-TCVT-1 ( $T_g=180$  °C).

Il est intéressant de remarquer que, si l'on effectue un deuxième cycle de polarisation sur un échantillon ayant déjà été polarisé à la même température, le signal maximum est atteint immédiatement après commutation de la haute tension, comme le montre la courbe de la figure III-11; une chute brusque du signal de second harmonique pendant le refroidissement est également observée, cette chute se produisant également vers 120 °C (la même température que la chute du premier cycle d'orientation), et nous remarquons que nous avons obtenu la même amplitude du signal de second harmonique à la fin de l'orientation du premier cycle.

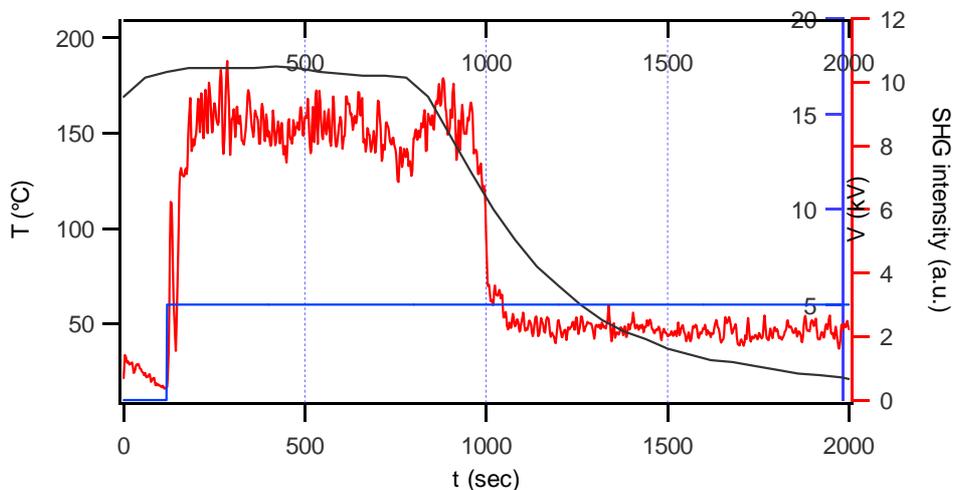


Figure III-11 : Evolution du signal de second harmonique dans une deuxième cycle d'orientation sur un film de FPAES-TCVT-1 ( $T_g=180$  °C).

Cette chute rapide du signal autour de 120 °C ressemble à un commutateur qui bascule entre deux positions selon la température. Pour bien tester la réversibilité du phénomène observé et la stabilité du signal de second harmonique pendant ces manipulations, nous avons soumis des films à plusieurs cycles d'orientation et de désorientation.

Dans la figure III-12-a; le signal de second harmonique d'un échantillon de copolymère FPAES-TCVT-3 a été suivi pendant quatre cycles de polarisation successifs. Pendant le premier cycle d'orientation de chromophores, nous observons la réponse habituelle que nous avons vue précédemment, une montée rapide du signal de second harmonique quand nous avons appliqué la haute tension, puis la croissance du signal se ralentit et se stabilise au maximum, puis le signal diminue rapidement en augmentant la température au-delà de la température de stabilisation ( $T_g - 20$ ) et revient au même niveau en refroidissant. Au cours du refroidissement, le signal chute vers 120 °C, et se stabilise avec une perte de 70% du maximum.

Dans les cycles d'orientation qui ont suivi le premier cycle de polarisation, nous observons une remontée brusque du signal de second harmonique dès que la température a dépassé 100 °C, et un plateau à un niveau un peu plus élevé que le maximum du signal obtenu dans le premier cycle. Au refroidissement, une chute a aussi été observée à 120 °C pour chaque cycle. À la fin de 4 cycles de polarisation, nous obtenons le même signal résiduel.

La figure III-12-b, montre le comportement d'un autre copolymère, le FPAEK-TCVT-3 (qui a une température de transition vitreuse de 196 °C) pendant la même expérience d'orientation et de désorientation. Nous observons une remontée brusque du signal de second harmonique pendant les cycles d'orientation qui ont suivi le premier, puis une chute au refroidissement.

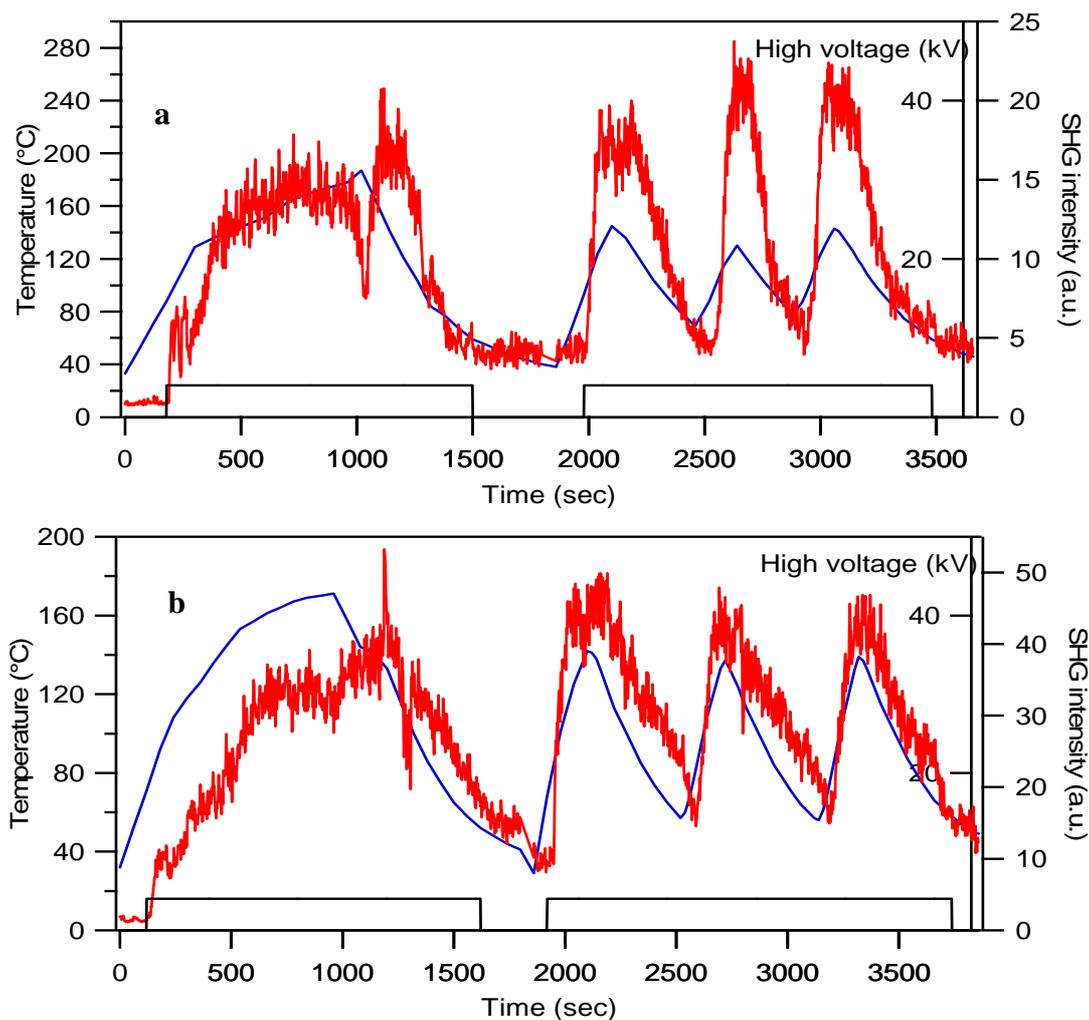


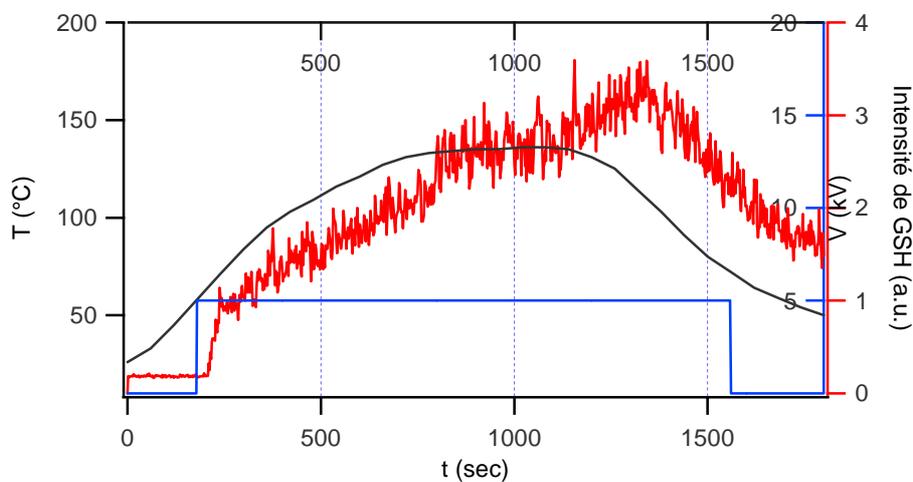
Figure III-12 : Plusieurs cycles d'orientation sur un film de, a : FPAES-TCVT-3 ( $T_g=213$  °C),  
 b : FPAEK-TCVT-3 ( $T_g=196$  °C).

Ce comportement du signal montre une flexibilité du mouvement des chromophores; cette flexibilité peut venir de la création de micro-vides autour des chromophores pendant le premier cycle d'orientation qui facilite le mouvement de ceux-ci. Nous avons observé qu'on n'a pas besoin de monter si haut en température qu'au premier cycle d'orientation pour obtenir le maximum d'orientation.

J. Reyes-Esqueda et al. <sup>[15]</sup> ont observé une décroissance du signal de GSH pendant le refroidissement dans un matériau sol-gel organique-inorganique quand la concentration des chromophores est très élevée, et ils ont montré qu'il y a un effet résultant de l'interaction électrostatique entre les chromophores dans l'apparition de cette chute du signal pendant le refroidissement en maintenant le champ électrique appliqué. Cet effet d'interaction électrostatique entre les chromophores a été étudié en changeant la fraction molaire de chromophore dans la chaîne de copolymère. Dans notre cas, un changement de fraction

molaire du chromophore ONL n'a induit aucun changement dans l'allure de la chute observée.

Afin de diminuer l'interaction entre les chromophores, interaction susceptible d'être à l'origine de la chute du signal, nous avons dopé l'homopolymère FPAEK par le copolymère FPAEK-TCVT-2 (1|1). Dans la figure III-13, un échantillon de ce "blend" a été chauffé à une vitesse 10 °C par minute jusqu'à 145 °C (sachant que  $T_g$  de homoFPAEK est de 151 °C), et la haute tension a été appliquée à 60 °C; ensuite il est refroidi à température ambiante, et la haute tension est coupée après stabilisation du signal GSH autour de 40 °C.



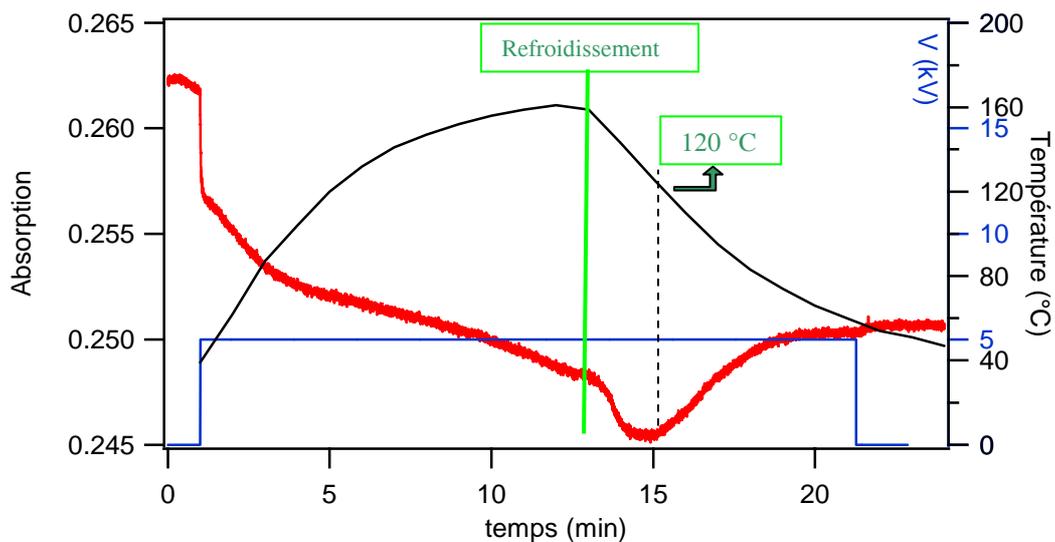
*Figure III-13 : Evolution du signal de GSH d'un film de Homo-FPAEK dopé par FPAEK-TCVT-2 (1/1)*

Le signal de second harmonique monte rapidement au moment de l'application de la haute tension, puis il se ralentit et se stabilise à 145 °C. Au refroidissement, nous observons une croissance du signal au début du refroidissement, puis une chute lente lorsque la température s'approche de 120°C. On en conclut que l'éloignement des chromophores du copolymère par l'homopolymère n'a rien changé à la nature de la chute pendant le refroidissement, puisque nous avons toujours la chute du signal qui apparaît à 120 °C avec une perte de 50 %.

En plus, des mesures d'absorption in-situ ont été faites sur ces copolymères et ont confirmé que le mouvement de désorientation des chromophores est la raison de cette chute à 120 °C. Cette expérience d'absorption in-situ consiste à utiliser l'enceinte que nous avons utilisée pour l'expérience d'orientation in situ; puis cette enceinte est positionnée dans le faisceau d'un spectrophotomètre à la place du laser; l'évolution de l'absorption est suivie à la

place du signal de second harmonique à une longueur d'onde proche du maximum d'absorption du copolymère étudié. Cette longueur d'onde était de 575 nm.

Dans la figure III-14, un échantillon de copolymère FPAEK-TCVT-1 est chauffé rapidement à une vitesse de 20 °C par minute jusqu'à 160 °C (sachant que la température de transition vitreuse de ce copolymère est de 168 °C). A la température de 50 °C, la haute tension de 5 kV est appliquée. Ensuite l'échantillon est refroidi, et la haute tension n'est coupée qu'une fois le retour à température ambiante. En observant l'évolution de l'absorption du film au cours du temps, nous avons remarqué une diminution de l'absorption au moment de l'application de la haute tension; cette diminution vient de l'orientation de certains chromophores qui ont un grand degré de liberté. L'absorption décroît lentement pendant le chauffage de l'échantillon. Au refroidissement, l'absorption commence à diminuer avant d'augmenter rapidement à une température voisine de 120°C. La haute tension est coupée à 50 °C.



*Figure III-14 : Evolution de l'absorption en lumière naturelle d'un film de FPAEK-TCVT-1 ( $T_g=168$  °C). pendant un cycle d'orientation*

Une petite augmentation de l'absorption est survenue après la coupure de la haute tension, ce qui peut être expliqué par la dissipation des charges disposées sur la surface du film pendant le cycle de l'orientation. A la fin, nous avons une augmentation de 30% de l'absorption (qui indique une perte d'alignement). Mais elle ne revient pas à la valeur initiale de l'absorption. La remontée rapide observée à partir de 120 °C confirme que la chute du signal de second harmonique vient de la désorientation des chromophores en dessous de cette température.

Donc, nous pouvons conclure cette partie des expériences par les points suivants :

- Pour avoir un signal de GSH pendant l'orientation; il faut que nous chauffions le film de copolymère sous champ électrique jusqu'à une température de  $T_g-20$  dans la plupart de copolymère étudiés;
- Une chute du signal de second harmonique pendant le refroidissement à une température proche de 120 °C est observée. Le signal se stabilise à la fin du cycle thermique après une perte de 70% par rapport au maximum obtenu pendant le cycle d'orientation. Différentes vitesses de refroidissement ont été appliquées, mais il n'y a pas eu de changement dans l'allure de la chute, ni dans la perte du signal de GSH;
- une réversibilité du comportement du signal de GSH, qui peut "commuter" pendant plusieurs cycles de polarisation (sans diminution de l'intensité du signal) a été observée. En plus, il suffit de travailler autour de 120 °C en chauffage et en refroidissement pour bien observer le comportement "commutateur" des ces copolymères dans la montée brusque du signal et sa chute;
- Le mouvement des chromophores pendant le refroidissement a été observé par spectroscopie d'absorption; la chute de la température entraîne bien une désorientation des dipôles mise en évidence à la fois par une chute du signal de GSH et par une remonté du signal d'absorption.

En conséquence, l'explication de cette chute du signal de second harmonique pendant le refroidissement a donné lieu à plusieurs hypothèses pour expliquer le phénomène. Ces hypothèses sont les suivantes :

- l'existence d'une sous-transition vitreuse autour de 120 °C pour ces copolymères;
- l'apparition d'un ordre cristallin centrosymétrique dans la matrice copolymère après l'orientation;
- l'interaction entre les dipôles de copolymères (les groupements dipolaires, les chromophores);

- les mouvements intra-chaînes qui peuvent être influencés par la rigidité de la chaîne principale et la rigidité des liaisons entre les chromophores et la chaîne principale.

Ces hypothèses seront discutées en détail dans le paragraphe suivant.

### 3. Origines possibles de la chute du signal de GSH

#### 3.1. L'hypothèse d'une sous transition vitreuse

La première hypothèse que nous avons émise concerne l'existence d'une sous-transition vitreuse (sous-T<sub>g</sub>) autour de la température où se produit la chute du signal GSH, à 120 °C. Les analyses thermiques effectuées par DSC (voir II-3-3) au laboratoire PPSM ont indiqué qu'il n'existe aucune sous-T<sub>g</sub> détectable par ce type d'analyse dans ces copolymères au voisinage de 120 °C. Ces analyses ont été refaites à différentes vitesses de chauffage pour mieux observer une éventuelle relaxation autour de cette température.

Dans la figure III-15, nous observons un seul saut thermique qui correspond à la transition vitreuse; à part celui-ci, aucune autre transition n'a été observée.

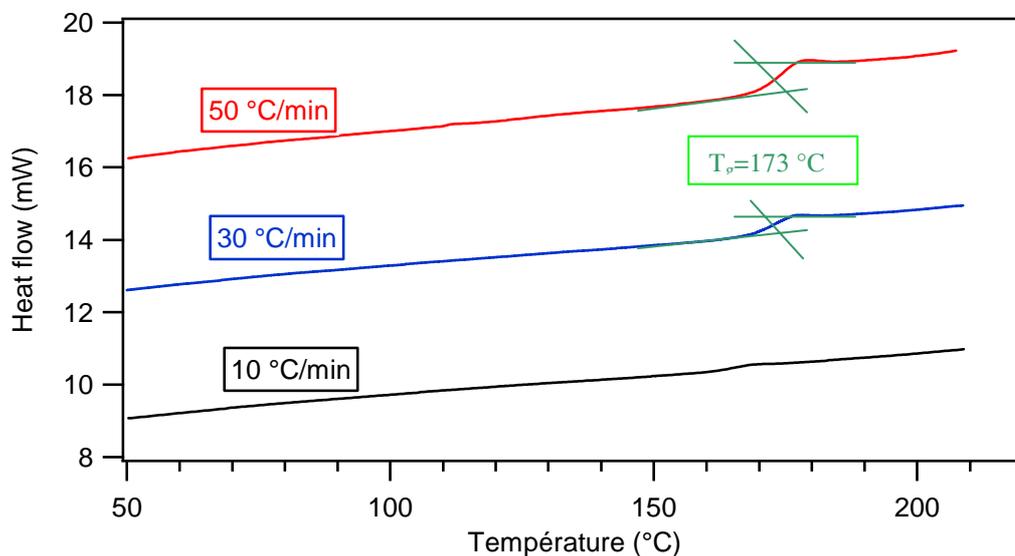


Figure III-15 : Spectres de DSC du copolymère FPAEK-TCVT-17 à différentes vitesses de chauffage.

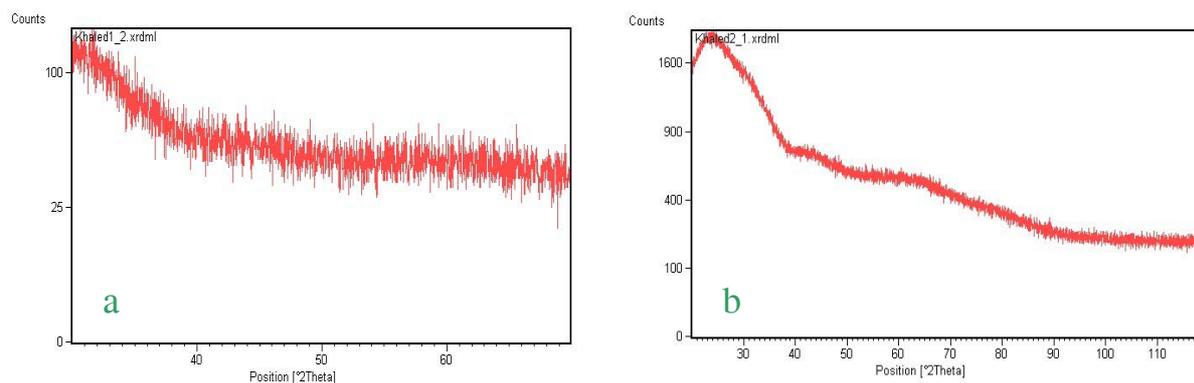
Toutefois, cette hypothèse est restée ouverte parce que certaines relaxations thermiques sont difficiles à détecter par cette méthode d'analyse; il y a d'autres types d'analyses plus sensibles pour les matériaux polymères, comme l'analyse diélectrique. Cette autre méthode sera détaillée dans le paragraphe suivant III-4.

### 3.2. La cristallisation des films orientés

La deuxième hypothèse pouvant permettre d'expliquer une brusque chute du signal de second harmonique était l'apparition d'une structure cristalline probable dans ces films après l'orientation. Des films de nos copolymères ont été étudiés en diffraction de rayons X (sur un appareil X'Pert PRO MDR PANanalytical,  $\lambda_{Cu}=1.54184$  Angstrom,  $P=1.6$  kW); les spectres de diffraction ont été enregistrés sur des films de la série FPAEK-TCVT avant l'orientation et après l'orientation sous effet Corona. Ces expériences ont été réalisées à l'ICMMO à Orsay.

Dans la figure III-16-a, le spectre de gauche présente un balayage rapide sur un film de FPAEK-TCVT-2; ce balayage n'a pas pu affirmer qu'il existe ou non des pics de diffraction (qui indiqueraient l'existence d'une structure cristalline). Nous remarquons que le bruit de fond est important, et s'il existe effectivement des microcristallisations dans nos échantillons, celles-ci sont très faibles et les pics sont éventuellement noyés dans le bruit de fond. Alors, nous avons effectué un balayage long sur une plage angulaire plus importante en incidence rasante pour s'affranchir du bruit de fond et augmenter la contribution du film.

Dans la figure III-16-b, le spectre à droite est un balayage long en incidence rasante d'un film orienté de FPAEK-TCVT-2. Dans ce spectre, n'apparaît aucun pic de diffraction mais des "bosses" symptomatiques d'un film amorphe, donc les copolymères étudiés ont des structures totalement amorphes après l'orientation.



**Figure III-16 : Spectres de diffraction du copolymère FPAEK-TCVT-1;**  
*a : balayage rapide; b : balayage long*

La cristallisation du copolymère au cours du refroidissement n'a pas lieu et ne peut pas expliquer le phénomène observé. Nous avons alors fait l'hypothèse qu'au cours du

refroidissement, les chaînes de copolymères se réorganisaient et que l'ordre polaire était ainsi perdu.

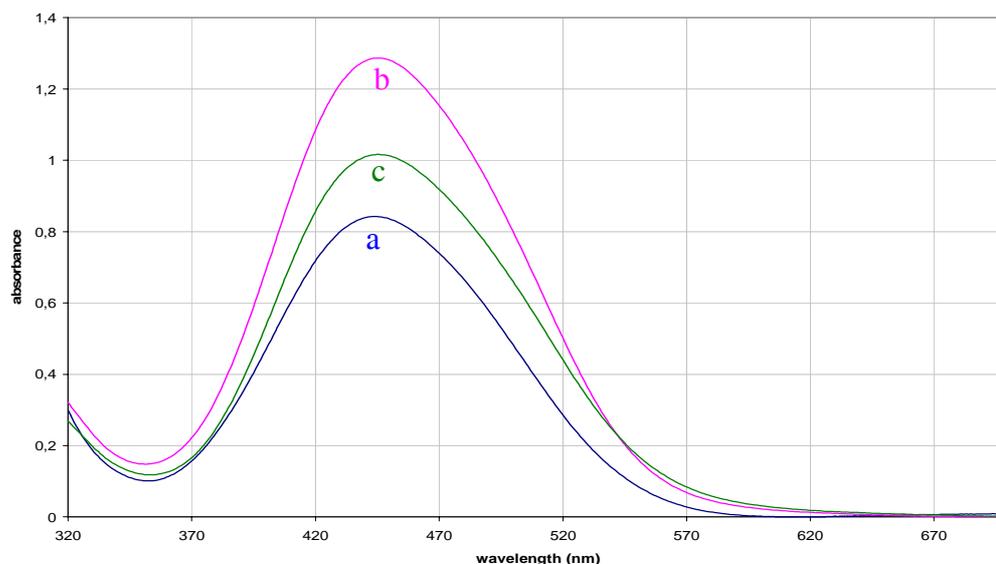
### **3.3. Les effets de la structure des copolymères**

Il est connu que la flexibilité des chaînes polymères conduits à une meilleure mobilité des molécules. Donc, en modifiant la structure chimique des copolymères, nous avons pu étudier les effets qui viennent de la rigidité de la chaîne de copolymère, de la rigidité des liaisons entre le chromophore et la chaîne principale, et les effets des différents groupes polaires présents dans la chaîne de copolymère.

#### **3.3.1. Rôle de la rigidité des liaisons entre le chromophore et la chaîne principale**

Nous avons observé précédemment que le remplacement des deux cycles aromatiques par un seul facilite l'orientation des chromophores, (voir III-2). Pour cette raison, nous avons utilisé un autre chromophore, le DR19 qui contient des liaisons alkyles à la place des groupes phényles. Nous avons remarqué (voir chapitre II) une diminution de la température de transition vitreuse avec l'augmentation de la concentration du chromophore DR19 dans le copolymère, ce qui indique que ce chromophore joue un rôle plastifiant pour le copolymère.

Sur la figure III-17, nous donnons les spectres d'absorption de trois échantillons de la série du copolymère FPAES-DR19 (correspondant à trois concentrations différentes du chromophore dans le copolymère); nous avons observé une diminution du maximum d'absorption pour le copolymère FPAES-DR19-3 (qui contient la concentration la plus élevée de chromophore 75 % en fraction molaire) et un élargissement de la bande d'absorption. Normalement, nous observons une croissance d'absorption avec l'augmentation de concentration du chromophore. Cette diminution peut être expliquée par le commencement de l'interaction électrostatique entre les chromophores d'une seule chaîne, ce qui conduit à la formation d'agrégats; ces agrégats sont responsables de la déformation de la bande d'absorption et la diminution de son intensité.



**Figure III-17 : Spectre d'absorption des copolymères a : FPAES-DR19-1, b : FPAES-DR19-2, c : FPAES-DR19-3.**

En plaçant les films de cette série de copolymères dans l'expérience d'orientation in-situ, nous allons suivre le signal de second harmonique généré dans ces films. Dans la figure III-18-a; au cours du cycle de variation de la température et de haute tension, nous observons une montée du signal au début de l'application du champ électrique, puis une croissance du signal de second harmonique, jusqu'à un plateau atteint vers 160 °C ( $T_g = 178$  °C); au début de refroidissement, le signal continue sa croissance, mais en arrivant à une température voisine de 110 °C le signal décroît lentement et se stabilise à la fin après une perte du signal voisine de 25 %.

Ensuite, nous avons utilisé la même procédure que précédemment pour le copolymère FRAES-DR19-2 et pour le copolymère FPAES-DR19-3. Dans la figure III-18-b et III-18-c, nous observons essentiellement les mêmes évolutions du signal de GSH avec la température. Ce signal décroît également quand la température descend en dessous de 110°C et se stabilise après une perte respectivement de 30 %, et 35 %.

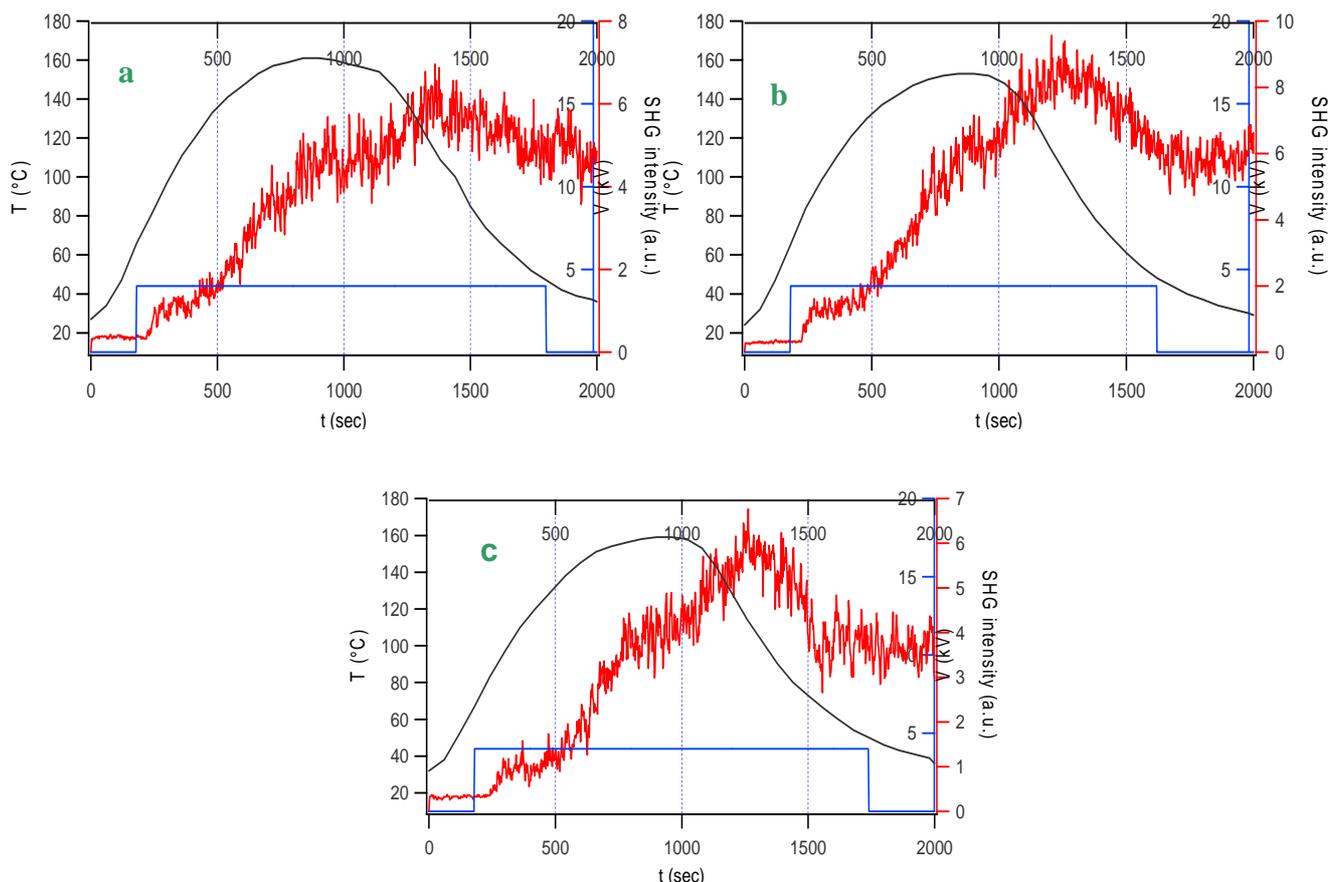
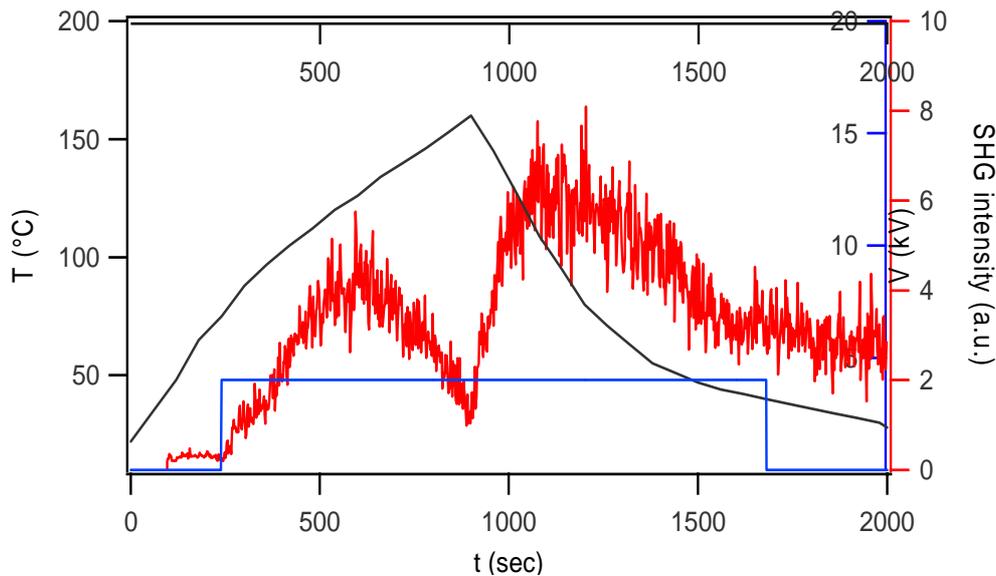


Figure III-18 : l'évolution du signal de GSH d'un film de a : FPAES-DR19-1 ( $T_g=178$  °C), b : FPAES-DR19-2 ( $T_g=171$  °C), c : FPAES-DR19-3 ( $T_g=165$  °C).

Nous avons travaillé avec des épaisseurs similaires, et nous remarquons que le copolymère FPAES-DR19-2 (qui a une concentration de 50 % en fraction molaire) donne une amplitude du signal plus élevée que le copolymère FPAES-DR19-1; cela résulte de l'augmentation de la concentration de chromophore; son amplitude est également plus grande que celle du copolymère FPAES-DR19-3, en conséquence de l'interaction électrostatique entre les chromophores qui augmente avec la concentration <sup>[15]</sup>. De plus, le signal se stabilise à un niveau plus élevé pour le copolymère FPAES-DR19-2, malgré une chute plus importante du signal de GSH pendant le refroidissement plus important au fur et à mesure que la concentration augmente.

De même, nous avons étudié le copolymère FPAES-di-TCVT, qui a un chromophore TCVT relié à la chaîne principale par deux "bras" alkyles souples; sachant que le chromophore TCVT est plus efficace en optique non linéaire.

La figure III-19, représente le suivi in-situ du signal de GSH au cours d'un cycle d'orientation. Nous observons une croissance du signal qui commence après l'application du champ électrique à 70 °C. En montant en température au delà de 130 °C, le signal décroît à cause de l'agitation thermique des chromophores. Au début du refroidissement, le signal remonte rapidement mais en arrivant à température de 110 °C le signal chute et se stabilise à la fin après une perte du signal autour de 50 %.



*Figure III-19 : Evolution du signal de GSH d'un film de FPAES-di-TCVT ( $T_g=185$  °C).*

Donc, le remplacement des liaisons rigides (les groupes phényles) entre les chromophores et la chaîne principale par des liaisons souples (les groupes alkyles) conduit à diminuer l'amplitude de la chute du signal de GSH pendant le refroidissement mais nous avons une perte qui varie encore entre 30 et 50 %. En plus, nous avons remarqué qu'il y a eu une augmentation de la perte du signal de GSH avec l'augmentation de la concentration de chromophore, ce qui confirme l'hypothèse de la formation d'agrégats et l'interaction électrostatique entre les chromophores pour les concentrations les plus élevées. Dalton et al. ont montré que le signal de second harmonique n'augmente pas de façon linéaire avec la concentration de chromophore<sup>[40,41]</sup>.

Nous concluons que le fait d'apporter de la souplesse aux liaisons entre le chromophore et la chaîne principale augmente l'efficacité de l'orientation. Alors, nous avons envisagé le rôle de la rigidité de la chaîne principale ; joue-t-elle un rôle dans la chute du signal ? Nous allons discuter ce rôle dans le paragraphe suivant.

### 3.3.2. Rôle de la rigidité de la chaîne principale

Nous avons vu auparavant que l'introduction de liaisons souples entre le chromophore et la chaîne principale a diminué la température de transition vitreuse, et également l'amplitude de la chute du signal de second harmonique. Alors, nous avons pensé à étudier l'effet de la rigidité de la chaîne principale (qui ne comporte que des groupes phényles fluorés), sachant que si nous rendons celle-ci flexible, la température de transition vitreuse va diminuer. Donc pour étudier cet effet, nous avons remplacé un monomère de la chaîne principale, le 6F-BisPhénol A, par un autre monomère qui est une chaîne alkyle fluorée plus souple, le 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorohexane-1,6-diol, en utilisant le chromophore Ph-DFMN, qui a une bonne efficacité en optique non linéaire. L'introduction de cette chaîne alkyl fluorée a diminué remarquablement la température de la transition vitreuse du copolymère FPAEAlkyl-Ph-DFMN, qui est passée à 144 °C.

La figure III-20, représente pour un film de FPAEAlkyl-Ph-DFMN le suivi in-situ du signal de GSH au cours d'un cycle d'orientation. Nous avons observé la montée du signal après l'application de champ électrique; puis la croissance du signal de second harmonique se ralentit et se stabilise, ensuite décroît si la température dépasse 140 °C ( $T_g = 144$  °C). Au début du refroidissement, le signal monte rapidement puis il reste stable mais en arrivant à température de 90 °C, le signal chute et se stabilise à la fin après une perte de 40 % par rapport à la valeur maximale atteinte.

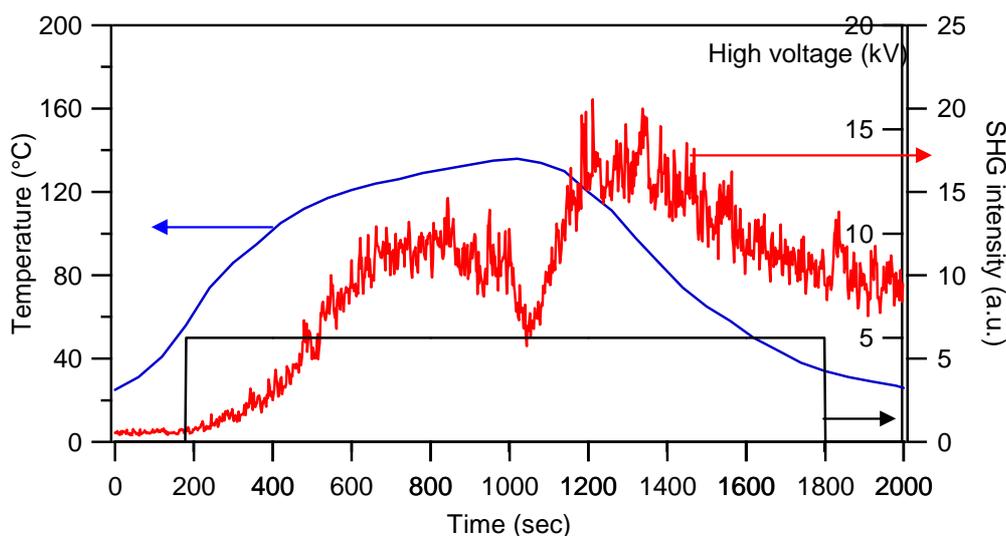


Figure III-20 : Evolution du signal de GSH d'un film de FPAEAlkyl-Ph-DFMN ( $T_g=144$  °C).

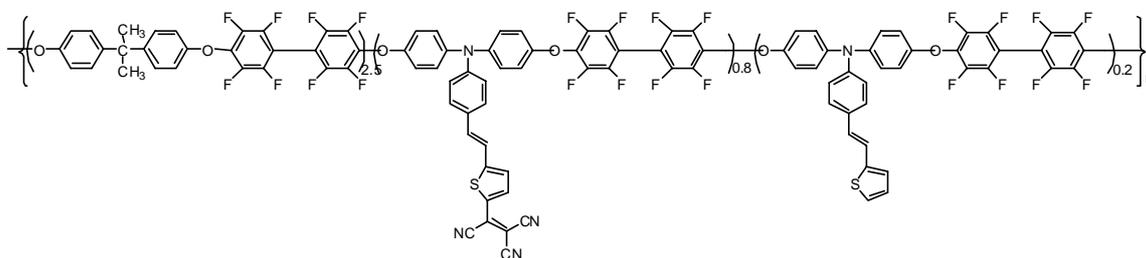
Par conséquent, l'introduction des groupes souples dans la chaîne principale a baissé la température de transition de vitreuse, et également la chute du signal de second harmonique qui est de l'ordre de 40 %, à comparer aux séries FPAEK-TCVT, FPAES-TCVT qui ont une perte de 70 % du signal GSH.

Par contre, nous nous intéressons aux copolymères à haute température de transition vitreuse qui apportent la stabilité de l'orientation avec le temps. Donc, nous allons par la suite garder la rigidité de la chaîne principale, et étudier les effets des groupes polaires et leur interaction avec les chromophores.

### 3.3.3. Effet des groupes dipolaires de la chaîne principale

Nous avons remarqué qu'il y a un effet d'interaction entre les chromophores en augmentant leur concentration dans le copolymère; mais, malgré la diminution de la concentration de chromophore, nous avons observé un effet de désorientation de ces chromophores à 120 °C, donc nous pensons que l'interaction dipolaire intrachaîne entre les chromophores et les dipôles de la chaîne principale (les groupes  $-(CF_3)_2$  et les groupes sulfone, cétone....) joue un rôle déterminant.. D'après la littérature, ces groupes ont des moments dipolaires qui ont des valeurs non négligeables ( $\mu(\text{trifluoroethane}) = 2,34 \text{ D}$ ;  $\mu(\text{diphényle éther}) = 1,3 \text{ D}$ ,  $\mu(\text{acétone}) = 2,88 \text{ D}$ ) [46] du même ordre de grandeur que le dipôle du chromophore ( $\mu \sim 9 \text{ D}$ ), (voir IV-1-4).

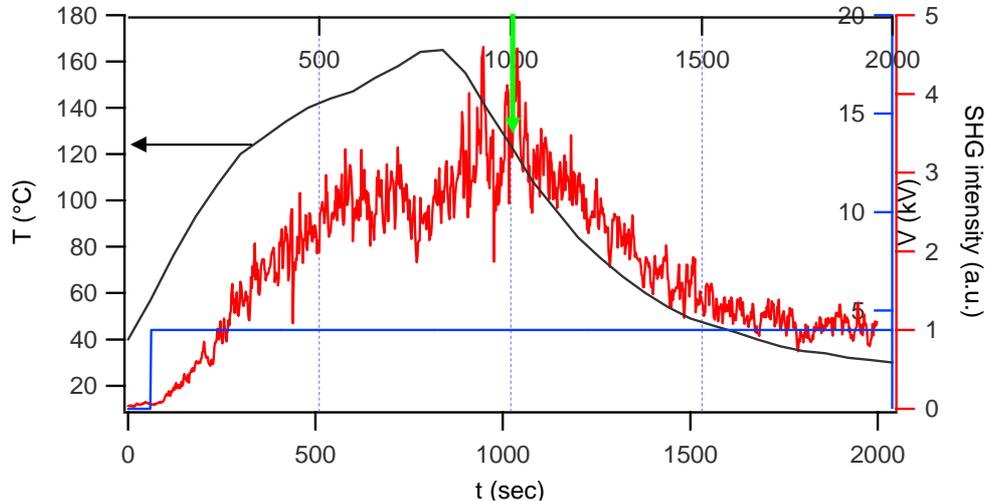
Pour cette raison, nous avons effectué la synthèse du copolymère BPA-TCVT (voir figure III-21) qui ne contient pas de groupes polaires, sauf le chromophore, pour tester l'effet dipolaire de ces groupes.



*Figure III-21 : Structure de copolymère BPA-TCVT*

La figure III-22 représente, pour un film de ce copolymère, le suivi in-situ du signal de GSH au cours d'un cycle d'orientation. Nous observons une croissance du signal qui commence après l'application de la haute tension. Après, la croissance du signal de GSH se

ralentit et se stabilise, puis baisse quand la température monte jusqu'à 170 °C ( $T_g = 182$  °C). Au refroidissement, le signal remonte un peu mais en arrivant à la température de 120 °C, le signal chute lentement et se stabilise à la fin après une perte de 70 % du maximum du signal.



*Figure III-22 : Evolution du signal de GSH d'un film de PBA-TCVT ( $T_g = 182$  °C).*

Donc, nous avons observé que la chute du signal de GSH est toujours existante mais elle est ralentie par rapport aux séries de FPAEK-TCVT et de FPAES-TCVT. Ce ralentissement est confirmé par des mesures d'absorption qui donnent également un ralentissement de la chute de l'absorption UV-visible du film au cours du refroidissement.

Un échantillon de copolymère PBA-TCVT est chauffé rapidement à une vitesse de 30 °C par minute jusqu'à 170 °C, dans la figure III-23. Lorsque la température de 90 °C est atteinte, la haute tension de 5 kV est appliquée. Ensuite l'échantillon est refroidi, et la haute tension n'est coupée qu'une fois le retour à température ambiante. Nous avons observé une diminution de l'absorption au moment de l'application de la haute tension. Cette diminution vient de l'alignement de certains chromophores comme nous l'avons expliqué précédemment. L'absorption décroît lentement pendant le chauffage de l'échantillon, puis une perturbation de l'absorption apparaît à haute température à cause de la perturbation thermique du chromophore. Au refroidissement, l'absorption commence à se stabiliser; ensuite nous observons une remontée lente de l'absorption à partir d'une température au voisinage de 120 °C sans couper la haute tension. La haute tension est coupée lorsque la température de 50 °C est atteinte. La remontée de l'absorption est à corrélérer avec la chute du signal de GSH.

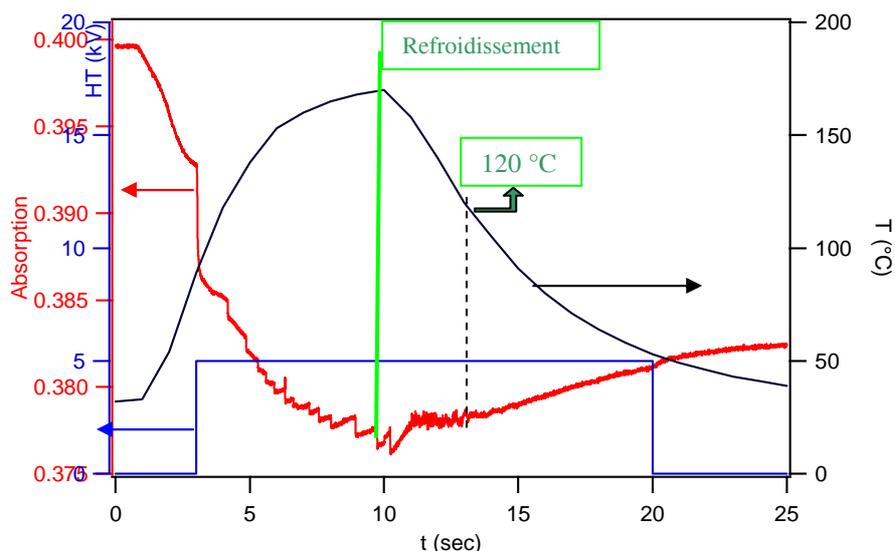


Figure III-23 : Evolution d'absorption d'un film de PBA-TCVT pendant un cycle d'orientation

En conclusion, nous avons remarqué qu'il y a une interaction entre les groupes polaires de la chaîne principale et les chromophores qui conduit à accélérer la chute du signal, mais l'enlèvement de ces groupes polaires ne diminue pas l'amplitude de la chute. En fait, la modification de structure qui diminue efficacement la chute est l'introduction d'un lien souple entre les chromophores et la chaîne principale. Nous allons discuter dans le paragraphe suivant de l'attachement du chromophore en chaîne pendante par des groupes alkyles dans le but d'apporter plus de mobilité aux chromophores.

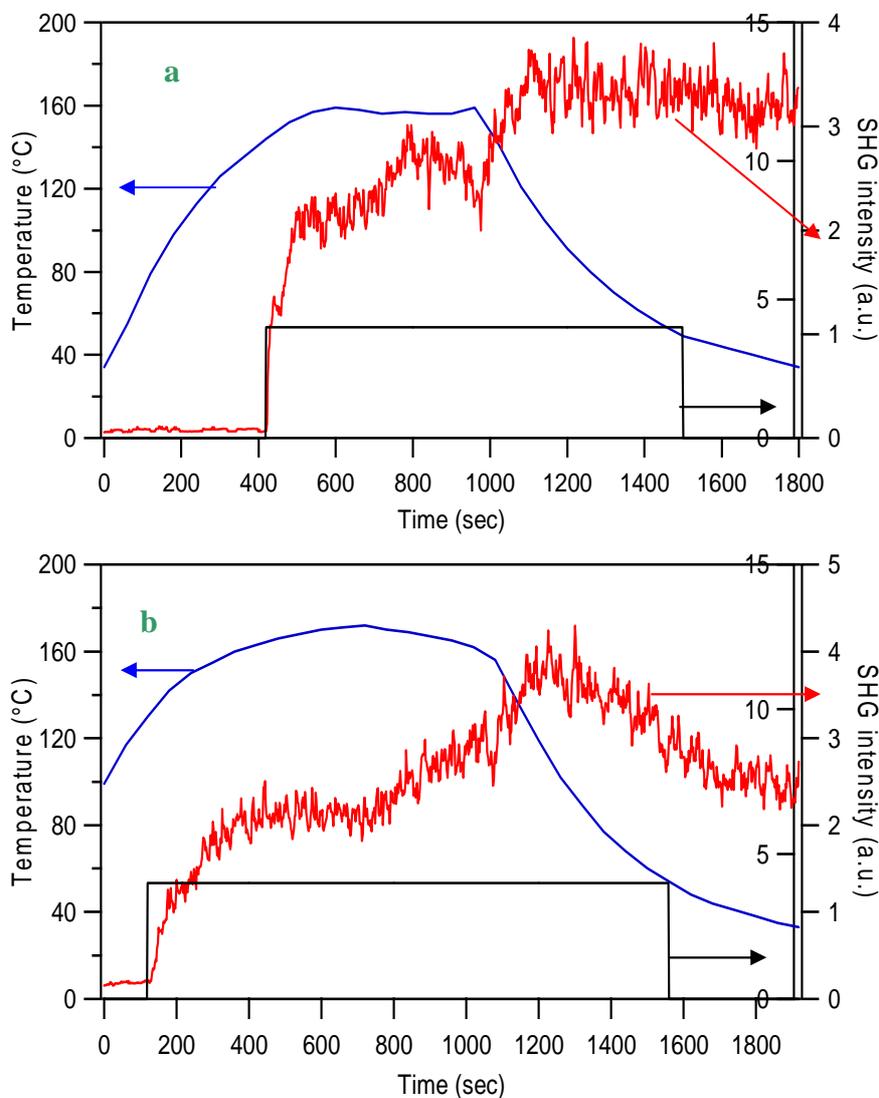
### 3.3.4. Le chromophore en chaîne pendante

Des études ont montré que les chromophores qui sont greffés dans la chaîne principale de copolymère sont plus difficiles à orienter par rapport aux chromophores greffés en chaîne pendante <sup>[51]</sup>. De plus, nous pouvons imaginer que, s'il est greffé en chaîne pendante, le chromophore sera moins assujéti aux mouvements de réorientation de la chaîne principale.

Pour cette raison, nous avons synthétisé des copolymères avec des chromophores comme le DR1 et le TCVT (voir II-2) greffés en chaîne pendante. Nous avons suivi le signal de second harmonique pendant un cycle d'orientation.

La figure III-24, représente l'évolution du signal de GSH au cours d'un cycle d'orientation pour deux films, l'un de FPAES-DR1, et l'autre de FPAES-mono-TCVT. Pour le premier film, nous observons une montée brusque du signal en début d'application de champ électrique, après la croissance du signal de second harmonique se ralentit et se

stabilise. Au début du refroidissement, le signal remonte encore et se stabilise à la fin après une perte du signal de moins de 5 %, sans aucune chute observable du signal. Ce comportement est similaire à celui du copolymère référence PMMA/DR1, figure III-8, qui a aussi les chromophores en chaîne pendante.



**Figure III-24 : Evolution du signal de GSH d'un film de a : FPAES-DR1 ( $T_g=174$  °C);  
b : FPAES-mono-TCVT ( $T_g=195$  °C).**

Par contre, pour le second film dans la figure III-24-b, en suivant la même procédure pour orienter le copolymère FPAES-mono-TCVT qui a aussi le chromophore en chaîne pendante, nous avons observé que, au début de refroidissement, le signal de second harmonique remonte un peu; mais en arrivant à une température autour de 120 °C le signal chute et se stabilise avec une perte de 35 % du maximum du signal. Nous pouvons expliquer cette chute par la différence des forces des groupes accepteurs des deux chromophores, le

TCVT et le DR1, en sachant que le groupe tricynovinyle est plus fort que le groupe NO<sub>2</sub> comme groupe accepteur d'électron, ce qui conduit à une interaction plus forte entre ces chromophores dans le cas du copolymère FPAES-mono-TCVT. Donc, en gardant la même fraction molaire du chromophore dans les deux copolymères, la chute apparaît dans le copolymère FPAES-mono-TCVT à cause de l'interaction électrostatique forte entre les chromophores qui résulte de l'augmentation de la fraction molaire du chromophore dans le copolymère [40,41].

Nous pouvons conclure cette partie sur l'effet du changement de la structure sur la chute du signal de second harmonique par les points suivants :

- La rigidité des liaisons entre les chromophores et la chaîne principale joue un rôle important dans l'amplitude de la chute pendant le refroidissement; l'introduction des liaisons souples conduit à une diminution de l'amplitude de cette chute;
- La souplesse de la chaîne principale conduit à une diminution importante de la température de transition vitreuse, et à une diminution de l'amplitude de la chute du signal de GSH;
- La diminution de l'interaction entre les groupes polaires de la chaîne principale et les chromophores; par la diminution de leur nombre et le contrôle de la concentration du chromophore ralentit la chute mais elle ne l'annule pas;
- L'attachement des chromophores en chaîne pendante par des liaisons souples diminue la chute jusqu'à son annulation en contrôlant l'interaction électrostatique entre les chromophores par le contrôle de leur concentration.

Donc, les changements de structure du copolymère donnent une idée sur les effets qu'ils jouent sur l'amplitude de la chute mais ils ne donnent pas une explication pour cette chute. Pour cette raison, l'hypothèse de l'existence d'une relaxation secondaire autre que la transition vitreuse dans la matrice du copolymère reste plausible. Les analyses thermiques (voir III-3-1) n'ont montré aucune sous- transition vitreuse ou autre type de relaxation. Pour cela, nous allons utiliser les analyses thermodiélectriques qui ont montré une meilleure efficacité pour détecter les relaxations dans une matrice polymère [48,54].

## **4. Analyse thermodiélectrique (dielectric analyzer DEA)**

### **4.1. Introduction de la constante diélectrique et notations**

Dans l'étude du comportement diélectrique, nous nous intéressons à la polarisation linéaire créée dans le matériau par un champ électrique oscillant. Lorsqu'un matériau comprend des groupements polaires ou polarisables, l'application d'un champ électrique  $\vec{E}$  permet de créer une polarisation  $\vec{P}$  (moment dipolaire par unité de volume) qui dépend de  $\vec{E}$  par:  $\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}$  où  $\chi$  est la susceptibilité linéaire. Le champ de déplacement vaut alors:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon \vec{E}$$

Nous pouvons donc utiliser indifféremment  $\epsilon_r$  (permittivité relative du matériau) ou  $\epsilon$  (permittivité ou constante diélectrique). Comme nous nous intéressons à un milieu isotrope (matrice polymère non polarisée), le champ électrique et la polarisation induite sont colinéaires et  $\epsilon$  sera toujours pris scalaire.

Dans le cas d'un champ électrique oscillant,  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t$ , la polarisation induite suit les oscillations de  $\vec{E}$  avec un certain retard qui dépend de la fréquence du champ:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}_0 \cos(\omega t - \phi(\omega))$$

On peut traduire ce déphasage en écrivant 2 termes: un terme en phase et un terme en quadrature de phase. Par exemple, pour le champ de déplacement:

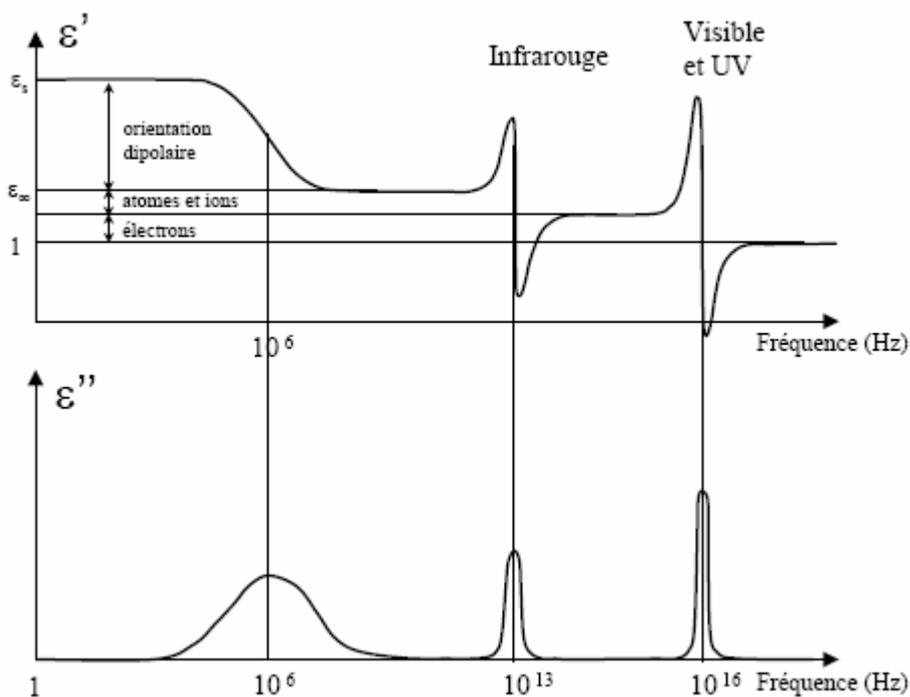
$$\vec{D}(t) = (\epsilon' \cos \omega t + \epsilon'' \sin \omega t) \vec{E}_0$$

Les valeurs de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  dépendent de la fréquence. Nous utilisons souvent des notations complexes:  $E(t) = \Re e(E(t))$  avec  $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$ . Dans ce cas, une permittivité complexe est introduite (elle relie les grandeurs complexes  $D(t)$  et  $E(t)$ ).

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - \epsilon''(\omega).i$$

La partie imaginaire  $\epsilon''$  de la constante diélectrique est responsable de la dissipation d'énergie électrique dans le milieu: il n'y a pas d'absorption d'énergie si  $D$  et  $E$  sont en phase.

Des phénomènes divers sont à l'origine de la polarisation induite selon la gamme de fréquence du champ électrique exciteur. Leurs effets sur le constant diélectrique sont résumés sur la figure III-25. Dans le domaine des fréquences optiques, c'est le déplacement des nuages électroniques qui crée des dipôles induits et est responsable de la réfraction et de l'absorption de la lumière. Aux fréquences plus basses (dans l'infrarouge), une polarisation peut provenir des déformations (vibrations) de groupements d'atomes autour des liaisons dans une molécule. Nous nous intéresserons ici à des phénomènes encore beaucoup plus lents: la polarisation induite par la rotation de molécules ou de groupements dipolaires qui viennent s'orienter selon la direction du champ. Cette dernière contribution concerne des fréquences entre 0 et  $10^{10}$  Hz (pour les évolutions les plus rapides). Elle est nommée "polarisation d'orientation".



**Figure III-25 : Allure de l'évolution des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique en fonction de la fréquence: rôle des différents types de polarisation. Dans cet exemple, il n'y a qu'une seule fréquence propre de vibration et une seule fréquence propre électronique.**

Au niveau microscopique, si le milieu est soumis à un champ extérieur orienté suivant une direction  $z(\vec{E} = E\vec{z})$ , la polarisation d'orientation induite par chaque dipôle est donnée par

(nous n'écrivons pas la contribution due à la polarisabilité des molécules qui est bien plus rapide que les effets d'orientation auxquels nous nous intéressons ici):

$$p_z = \mu \cos \theta$$

où  $\mu$  est moment dipolaire permanent et  $\theta$  l'angle entre le dipôle et la direction  $z$ . À l'échelle macroscopique, une moyenne sur la distribution statistique d'orientation de tous les dipôles microscopiques doit être réalisée pour obtenir la polarisation d'orientation:

$$P^{or} = N\mu \langle \cos \theta \rangle$$

où  $N$  est la densité volumique de dipôles microscopiques. Le constant diélectrique fournit donc des informations directes sur les orientations des dipôles permanents. Ce type de mesure est donc intéressant pour sonder les réorientations des chromophores qui possèdent toujours un moment dipolaire permanent, dans les polymères non linéaires <sup>[16]</sup>. De plus, il a été montré que la relaxation diélectrique et celle de la susceptibilité non linéaire  $\chi_{zzz}^{(2)}$  sont directement comparables car elles se déroulent avec la même constante de temps, malgré la dépendance en  $\langle \cos^3 \theta \rangle$  de  $\chi_{zzz}^{(2)}$  (voir équation I-13). Des travaux à la fois théoriques <sup>[17]</sup> et expérimentaux <sup>[16]</sup> ont permis de démontrer cette propriété. Ainsi la caractérisation diélectrique apparaît comme un bon complément aux études de relaxation réalisées par génération de second harmonique. Le couplage de ces méthodes a fourni des informations importantes sur les processus de relaxation de l'orientation dans les polymères non linéaires <sup>[18-20,16]</sup>.

## **4.2. Relaxation moléculaire**

Comme la polarisation (et donc le constant diélectrique) provient de l'orientation des molécules dipolaires, nous pouvons avoir accès à travers les propriétés diélectriques aux caractéristiques temporelles de la relaxation orientationnelle dans le milieu considéré. Nous allons voir comment dans ce paragraphe.

D'après la théorie de Debye qui est la plus simple et la plus classique, un dipôle orienté tend à retrouver une direction aléatoire par agitation thermique suivant une loi exponentielle du premier ordre avec un temps de relaxation  $\tau$  (la relaxation d'orientation est de la forme  $P(t) = P_0 \exp(-t/\tau)$ ). Cette théorie est valable surtout dans les gaz et les liquides peu visqueux, où le temps de relaxation  $\tau$  correspond au temps moyen entre 2 chocs thermiques.

Dans ce modèle, la vitesse de relaxation unique implique que la polarisation d'orientation suit l'équation différentielle:

$$\frac{dP^{or}(t)}{dt} = \frac{P_s^{or}(t) - P^{or}(t)}{\tau}$$

où  $P_s^{or}$  est la polarisation d'orientation à fréquence très basse sous un champ quasi-statique:

$P_s^{or} = P_s^{total} - P^{ea}$  avec  $P^{ea}$  la contribution due aux électrons et aux vibrations des atomes qui est constante sur le domaine de fréquence que l'on considère et subsiste jusqu'à des fréquences très élevées. La valeur statique de la polarisation d'orientation est donnée par  $P_s^{or}(t) = \epsilon_0 \chi^{or}(0) E(t)$  où  $\chi^{or}(0)$  est la susceptibilité à fréquence nulle. L'équation différentielle précédente s'écrit en utilisant les grandeurs complexes:

$$i\omega\tau\epsilon_0\chi^{or}(\omega)\epsilon_0 e^{i\omega t} = \epsilon_0\chi^{or}(0)\epsilon_0 e^{i\omega t} - \epsilon_0\chi^{or}(\omega)\epsilon_0 e^{i\omega t}$$

Donc

$$\chi^{or}(\omega) = \frac{\chi^{or}(0)}{(1 + i\omega\tau)}$$

Or la susceptibilité totale est la somme de la contribution de l'orientation et de celle due aux électrons et aux vibrations atomiques:  $\chi = \chi^{or} + \chi^{ea}$ . À fréquence très élevée,  $\chi_\infty = \chi^{ea}$ . À fréquence nulle (statique),  $\chi_s = \chi^{or}(0) + \chi^{ea}$ .

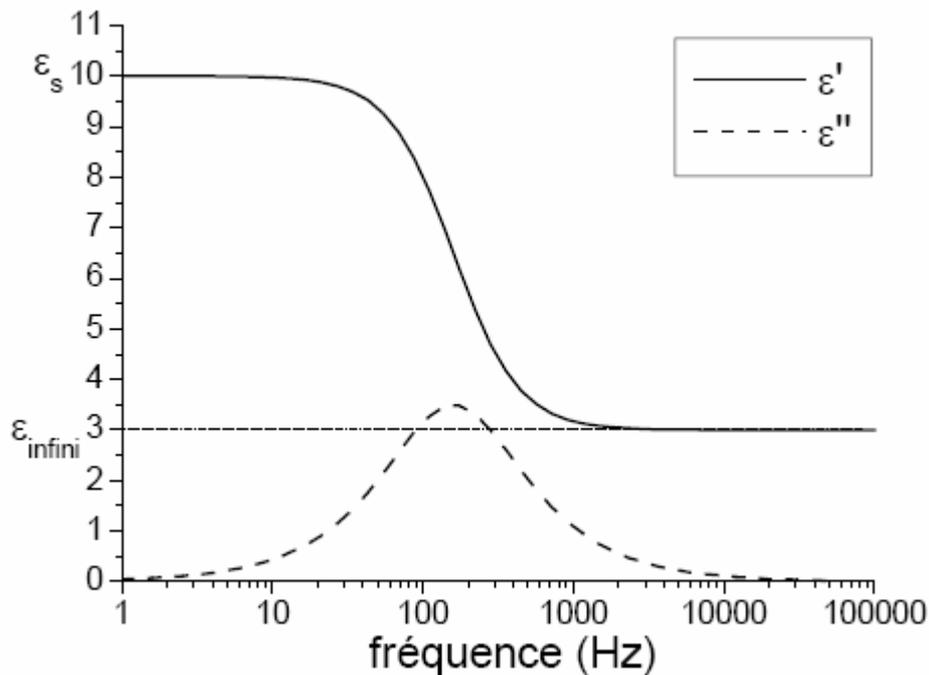
Nous écrivons maintenant l'expression du constant diélectrique  $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi)$ :

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau}$$

Nous avons utilisé ici les mêmes notations pour les valeurs statiques ( $\epsilon_s$ ) et à fréquence infinie ( $\epsilon_\infty$ ) que pour  $\chi$ . Les parties réelle et imaginaire de la permittivité ont donc les expressions:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

L'évolution de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  prévue par les "équations de Debye" autour d'une relaxation est illustrée sur la figure III-26. La différence  $\epsilon_s - \epsilon_\infty$  entre les plateaux à haute et basse fréquence, appelée force de relaxation, est proportionnelle au nombre (/u. volume) et au moment dipolaire permanent des molécules (ou groupements) qui s'orientent, ainsi qu'au rapport entre l'énergie d'orientation et l'agitation thermique.



*Figure III-26 : Exemple d'évolution des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique selon le modèle de Debye pour un temps de relaxation de  $\tau = 10^{-3}$  s*

Le modèle de Debye s'est souvent révélé peu adapté pour les systèmes polymères, car il ne prend en compte qu'une seule constante de temps de relaxation <sup>[42]</sup>. Dans les polymères, l'environnement de chaque dipôle est composé de chaînes dans une configuration particulière et différente d'un dipôle à l'autre. Cela implique que la mobilité et la constante de temps d'orientation vont être différentes selon le dipôle considéré. Nous devons alors considérer toute une gamme de constantes de temps. C'est pourquoi des formules empiriques dérivées de celle de Debye ont été proposées. Nous citerons la formule de Havriliak-Negami (HN) qui est la plus utilisée dans les polymères:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (\omega\tau)^\alpha)^\beta}$$

Cette formule est une généralisation des formules de Cole-Cole ( $\beta=1$ ) et de Cole-Davidson ( $\alpha =1$ ). Le coefficient  $\alpha$  permet de traduire la largeur de la distribution de temps de relaxation et  $\beta$  rend compte d'une asymétrie du pic de relaxation entre hautes et basses fréquences.

### **4.3. Intérêt dans le cadre de notre étude**

L'étude des relaxations diélectriques a permis une meilleure compréhension des mécanismes microscopiques responsables du comportement viscoélastique dans les polymères en fournissant une méthode pour sonder les mouvements moléculaires et de la dynamique des chaînes <sup>[21]</sup>. Elle a donc été abondamment employée pour tenter de comprendre la relaxation de l'orientation dans les polymères dopés avec des chromophores non linéaires et de corrélérer la rotation des chromophores avec les mouvements des chaînes polymériques <sup>[22,36,43,44]</sup>.

Cette mesure est parfaitement adaptée à l'identification des processus de relaxation de polymères de type :

- *relaxation  $\alpha$  ( $R_\alpha$ )* correspondant à la mise en mouvement des chaînes principales les unes par rapport aux autres. Cette relaxation est connue également sous le nom de transition vitreuse, ou  $T_g$ ,
- *relaxation  $\beta$  ( $R_\beta$ )*, Cette transition correspond aux mouvements dans l'état vitreux provenant : de la rotation d'un seul groupe pendant accroché à la chaîne principale, de la transition conformationnelle d'un groupe cyclique, et du mouvement local d'un segment de la chaîne principale
- *relaxation  $\gamma$  ( $R_\gamma$ )*, correspondant à des mouvements locaux autant dans les zones amorphes que dans les zones cristallines

Ainsi, la mesure diélectrique paraît un outil intéressant pour nous, car elle permettrait de sonder la mobilité des molécules organiques à différentes températures. Les données diélectriques apportent donc des indications sur la structure du matériau. Il nous a donc paru intéressant d'appliquer cette méthode de relaxation diélectrique, qui s'est révélée concluante dans le cas des polymères, pour tenter de mieux l'appréhender au niveau microscopique et peut-être obtenir des relations entre la mobilité des molécules non linéaires et la structure de nos copolymères.

#### 4.4. L'appareillage de la mesure diélectrique

Le DEA (figuré dans le schéma III-7), permet de mesurer les paramètres diélectriques d'un matériau solide (film) ou liquide. Nous avons utilisé dans ce but des électrodes de surface en céramique et recouvertes d'un dépôt d'or. L'échantillon est déposé sur la partie dorée de l'électrode et séché pour obtenir des films en sandwich entre les deux électrodes. Ces électrodes permettent ainsi d'évaluer les propriétés diélectriques en polarisant le matériau.

- *L'électrode inférieure*, positionnée sur la partie inférieure immobile du four, fournit une tension qui instaure un champ électrique et polarise l'échantillon. Un capteur de température en platine (résistance), cerclant le périmètre de l'électrode en or, mesure et impose la température de l'échantillon. La température est directement contrôlée par la résistance.
- *L'électrode supérieure*, fixée à la partie mobile du " dispositif de levage " mesure le courant généré, lequel est ensuite converti en une tension de sortie et amplifié. Un anneau de garde, délimitant le périmètre de l'électrode, empêche la fuite des lignes de champ électrique vers la périphérie et rend ainsi plus précise la mesure de la capacité.

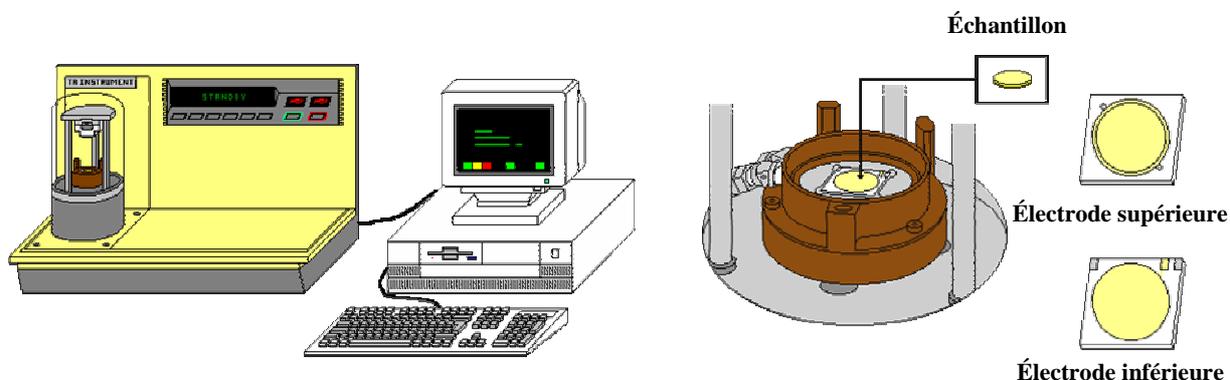


Schéma III-7 : Appareil de DEA, le porte échantillon et les électrodes utilisées pour les mesures

Des ressorts, fixés à la partie supérieure du four, assurent le contact entre les deux électrodes et la surface de l'échantillon. La pression entre les électrodes et/ou l'espace inter-électrode (par rapport à l'épaisseur de l'échantillon), peuvent être fixés par l'expérimentateur.

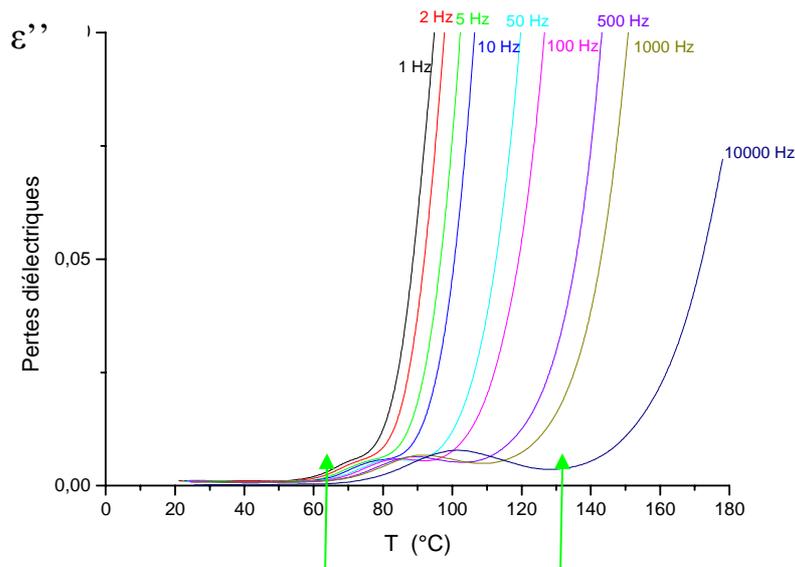
Les électrodes décrites précédemment ont été utilisées pour mesurer les constants diélectriques de nos copolymères. La solution de copolymère est déposée sur la partie dorée de l'électrode et séchée (selon la méthode utilisée pour le séchage des films, voir II-4-4) pour obtenir des films dont l'épaisseur varie autour de 50  $\mu\text{m}$ . L'électrode supérieure est alors

positionnée sur le film, qui se trouve ainsi pris en sandwich entre les deux électrodes. Une tension sinusoïdale appliquée entre les deux électrodes crée un champ électrique alternatif ; ceci permet d'évaluer les propriétés diélectriques des copolymères comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

#### 4.5. Résultats des mesures diélectriques

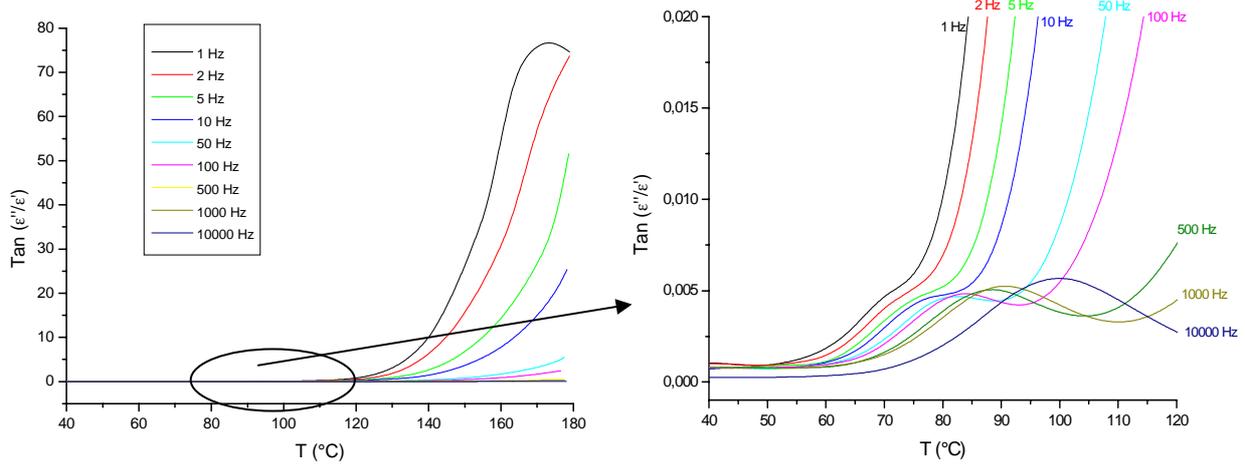
Nous avons commencé par étudier l'homopolymère homo-PFAEK. Nous avons chauffé l'échantillon jusqu'à 180°C avec une vitesse de chauffage de 5 °C par minute. Pendant le chauffage, nous avons scruté le polymère aux fréquences de 1, 2, 5, 10, 50, 100, 500, 1000, 10 000 et 100 000 Hz, et mesuré la capacité des films.

L'analyse des paramètres diélectriques montre l'existence de deux relaxations. Les tracés de la partie imaginaire de la constante diélectrique  $\epsilon''$ , associée aux transitions  $\beta$  et  $\alpha$  ( $T_g$ ) du polymère en fonction de la température, présentent des maxima qui se déplacent avec la fréquence. La relaxation  $\alpha$  reliée à la transition vitreuse de l'homopolymère à 150 °C, conduit seulement à la montée brusque de la partie imaginaire de la constante électrique autour de cette relaxation. La relaxation  $\beta$  (reliée à une sous-transition vitreuse), qui est plus nette à haute fréquence, apparaît clairement au dessous de 100°C dans la spectre de  $\epsilon''$ . Le pic pour la relaxation  $\beta$  est situé, pour une fréquence de 1 Hz, vers 70 °C, (voir la figure III-27).



*Figure III-27 : Spectres de la partie imaginaire de la constante électrique en fonction de la température pour le homopolymère FPAEK. Les courbes sont paramétrées en fréquence.*

En traçant la courbe de la perte diélectrique ( $\tan(\epsilon''/\epsilon')$ ) en fonction de la température (figure III-28), nous pouvons bien mettre en évidence cette transition qui est autour de 80 °C, et bien observer les mouvements des spectres vers les hautes fréquences en montant en température. Plus la température augmente, plus les mouvements moléculaires correspondant à une transition donnée ont lieu à une fréquence de résonance élevée.



**Figure III-28 : Pertes diélectriques en en fonction de la température pour l’homopolymère FPAEK**

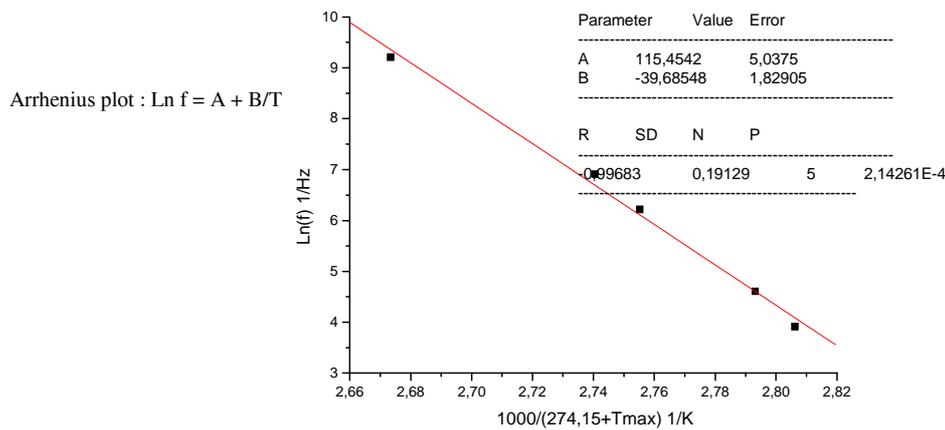
Il est possible de raccorder les températures de transition mesurées par DSC et celles que l’on peut déduire des mesures diélectriques. La convention qui est souvent utilisée consiste à déterminer la température de transition comme étant, pour une fréquence de 1 kHz, l’interaction de la tangente à la partie croissante des courbes  $\epsilon'' = f(T)$  avec la ligne de base. Par cette méthode, la transition attribuée à une relaxation  $\beta$  pour l’homopolymère FPAEK, a lieu à 70 °C, et celle qui est attribuée à la transition vitreuse a lieu à 140 °C, comparé à  $T_g = 151$  °C par DSC.

Il est à noter que, d’après la position du maximum en fréquence  $F$  des pertes diélectriques, il est possible de déterminer, en utilisant une équation de type Arrhenius, les énergies d’activation ( $E_a$ ) des relaxations ( $\alpha$  et  $\beta$ ) du polymère.

$$F = F_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$\ln F = \ln F_0 - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

En effet, en traçant  $\ln f$  en fonction de  $1/T$ , figure III-29, nous obtenons une droite dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation (pente =  $-E_a/R$  avec  $R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). L'énergie d'activation trouvée pour cette transition attribuée à la relaxation  $\beta$  de FPAEK est de l'ordre de  $330 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Par contre, l'énergie d'activation pour la transition  $\alpha$  est de l'ordre  $70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



**Figure III-29 : Droite d'Arrhenius pour la relaxation  $\beta$  de l'homopolymère FPAEK**

Rappelons que la relaxation  $\beta$  d'un polymère peut être due au mouvement des groupements pendants ou des groupements carboxyliques terminaux. Dans la littérature l'énergie d'activation de la transition  $\beta$  est toujours moins forte que la transition  $\alpha$ , l'énergie d'activation de la transition peut être de l'ordre  $450 \text{ kJ/mol}$  <sup>[55]</sup>, et celle de  $\beta$  peut être de l'ordre  $130 \text{ kJ/mol}$  <sup>[56]</sup>, selon le polymère.

Ensuite, nous avons utilisé le même montage pour étudier le copolymère FPAES-TCVT-3, ce copolymère ayant une température de transition vitreuse à  $213 \text{ °C}$  déterminé par DSC. Dans la figure III-30, nous avons chauffé l'échantillon jusqu'à  $210 \text{ °C}$  avec une vitesse de chauffage de  $5 \text{ °C}$  par minute. Pendant le chauffage nous avons scruté le polymère aux fréquences de 1, 2, 5, 10, 50, 100, 500, 1000, 10 000 et 100 000 Hz. Nous avons observé une autre relaxation de type  $\beta$  autour de  $150 \text{ °C}$  (voir figure III-18.c). Cette transition a une énergie d'activation de  $190 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La température de la transition  $\alpha$  n'a pas pu être déterminée pour ce copolymère, car elle est trop élevée.

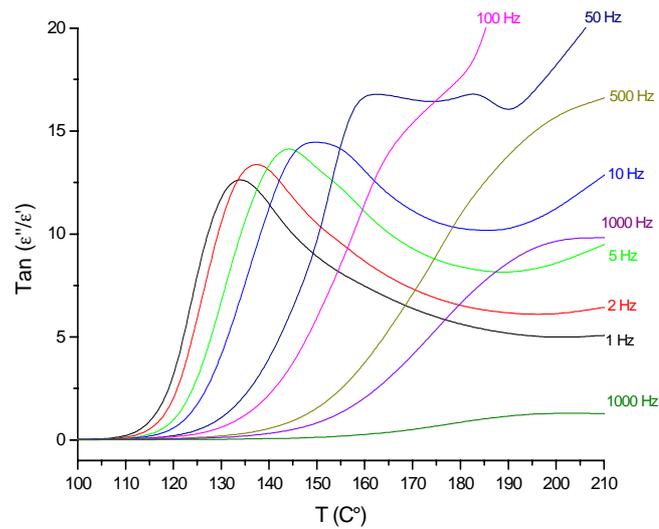


Figure III-30 : Pertes diélectriques en en fonction de la température pour le copolymère FPAES-TCVT-3

Le copolymère PBA-TCVT a également été étudié. Le pic le plus important (figure III-31) de l'angle de perte est attribué à la transition vitreuse. Par la méthode exposée précédemment, la valeur trouvée pour  $T_g$  est voisine de 180 °C, comparé à 182 °C trouvé par DSC. Comme nous l'avons observé pour l'homopolymère, cette transition se déplace vers les températures plus élevées à haute fréquence, et laisse apparaître le pic d'une transition secondaire ( $\beta$ ), que nous pouvons situer à 155 °C par notre méthode. Comme nous l'avons observé pour l'homopolymère, l'énergie d'activation de la transition  $\beta$  est de l'ordre de 240 kJ.mol<sup>-1</sup>, valeur plus élevée que celle de la transition  $\alpha$  qui est de 120 kJ.mol<sup>-1</sup>.

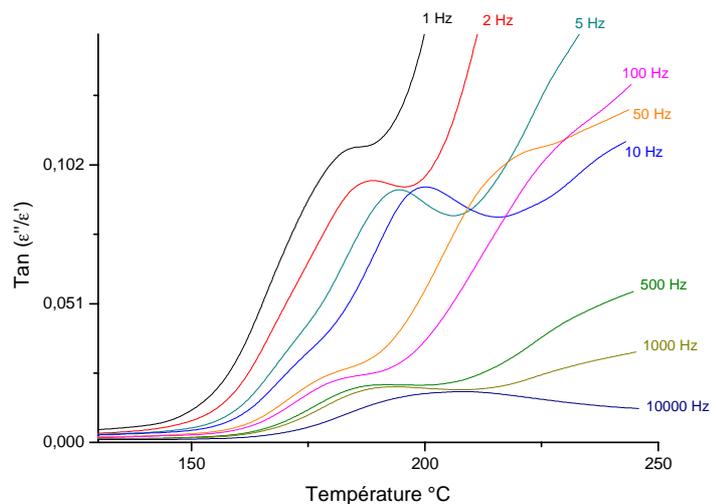
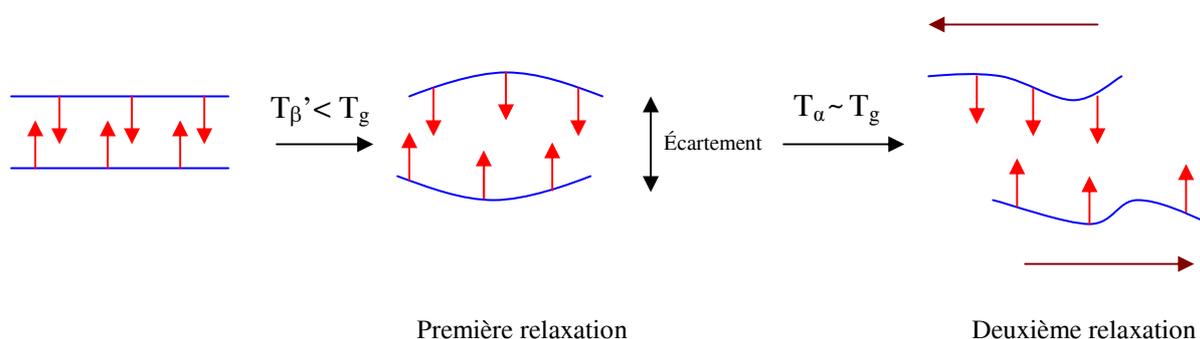


Figure III-31 : Pertes diélectriques en en fonction de la température pour le copolymère PBA-TCVT

Sur la figure III-31, une autre transition est présente, dont on ne mesure que le front de montée; cette transition a lieu à une température supérieure à  $T_g$ . nous pouvons l'attribuer à une transition de type  $\delta$  due à une fluctuation des chromophores autour de leur axe [52,53].

Pour expliquer ces observations, nous proposons le modèle suivant: à cause de tous les dipôles présents sur la chaîne de l'homopolymère, dipôles auxquels se rajoutent ceux des chromophores ONL dans le copolymère, les interactions inter-chaînes sont fortes, suite aux liaisons dipôle-dipôle présentes (voir schéma III-8). La relaxation  $\alpha$ , qui implique un mouvement de glissement des chaînes les unes par rapport aux autres, n'est possible qu'après que ces interactions dipolaires ont été rompues. La relaxation  $\beta$  implique un mouvement des dipôles de la chaîne ou des chromophores qui contribue à rompre les interactions inter-chaînes au cours de l'élévation de température. Au refroidissement, on peut imaginer à l'inverse une reformation de couples dipôle-dipôle. Ce modèle primitif explique également la valeur plus élevée de l'énergie d'activation pour la transition  $\beta$  qui implique la rupture des interactions fortes, alors que le glissement des chaînes au cours de la transition  $\alpha$  met en jeu des interactions plus faibles (dipôles désorientés, à plus grande distance).



*Schéma III-8 : Modèle schématique pour les relaxations  $\alpha$  et  $\beta$  des copolymères fluorés*

Ces relaxations qui apparaissent à une température plus basse que la température de transition vitreuse de ces copolymères confirment l'hypothèse de la sous-transition vitreuse qu'il a été impossible de détecter par analyse thermique. La température de cette relaxation correspond à celle enregistrée pour la chute du signal de GSH (autour de 120 °C), ce qui indique qu'elle joue un rôle important dans cette chute. Dans un travail antérieur, J. Delaire et al. ont montré par analyse diélectrique l'existence dans le polyimide greffé par DR1 d'une sous-température de transition vitreuse qui était responsable de la relaxation orientationnelle du signal de GSH pour ce copolymère [45].

Malgré cette mise en évidence expérimentale d'une sous-transition vitreuse, la nature des mouvements moléculaires impliqués n'est pas précisée. Pour cette raison, des calculs et des simulations numériques ont été tentés pour essayer de comprendre la nature des mouvements moléculaires qui conduisent à la chute du signal de second harmonique pendant le refroidissement.

## **5. Simulation numérique des changements conformationnels des chaînes de polymères**

La méthode de simulation numérique utilisée, la DFT (Density Functional Theory), présente l'avantage de permettre de faire des calculs pour de très nombreuses molécules. Elle a l'avantage de nous fournir des renseignements sur la structure probable du copolymère et les positions des différents dipôles de la chaîne principale. Par contre, un calcul d'optimisation de géométrie qui prend une minute par une méthode semi-empirique ZINDO prend plusieurs heures par DFT.

L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes de l'énergie.

En pratique, la méthode DFT a été utilisée dans nos travaux pour le calcul de la structure d'une unité du copolymère et le calcul de son énergie minimale, ainsi que le calcul du changement de l'énergie au cours de la rotation du chromophore autour la chaîne principale. Le but est de savoir si les transitions vitreuses secondaires vues précédemment ont pour origine moléculaire une telle rotation du chromophore.

### **5.1. Le Principe de DFT**

La densité électronique d'un système à  $n$  électrons associée à une fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  est donnée par l'expression suivante :

$$\bar{\rho}(r) = \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n$$

où  $\rho$  est normée à  $n$ .

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn <sup>[23]</sup>, initialement démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité  $\rho$  et le deuxième énonce un principe variationnel par rapport à  $\rho$ .

Théorème 1 : Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe  $v(\vec{r})$  (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point  $\rho(\vec{r})$ . En d'autres termes, il existe une fonctionnelle de la densité (indépendante de  $v(\vec{r})$ )  $F[\rho]$ , telle que l'énergie du système peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$$

Théorème 2 : L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle  $E[\rho]$ :

$$E = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})]$$

Notons que ces deux théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui-ci est non dégénéré. Levy<sup>[24]</sup> puis Lieb<sup>[25]</sup> ont étendu la validité de ces théorèmes aux états dégénérés mais leur définition de la fonctionnelle est strictement formelle et non applicable aux calculs. Ainsi les calculs s'effectuent toujours dans le formalisme de Hohenberg et Kohn.

Dans les équations moléculaires qui nous intéressent, et sans tenir compte du spin, la fonctionnelle d'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$$

où le potentiel externe  $v(\vec{r})$  est le potentiel créé par les noyaux,  $T[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique et  $V_{ee}[\rho]$  la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent l'existence de la fonctionnelle  $E[\rho]$  mais n'en donnent pas une expression analytique. En pratique on travaille avec des fonctionnelles approchées.

La fonctionnelle  $E[\rho]$ , est souvent écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique  $T_0[\rho]$  d'un système d'électrons sans interaction et la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}.d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r}).d\vec{r} + E_{xc}[\rho]$$

La fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle contient les effets d'échange, dont l'origine provient de la nature quantique des électrons, et de corrélation, mais aussi les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}.d\vec{r}'$$

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ , dont l'expression analytique exacte n'est pas connue. Nous cherchons donc des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées. Pour ce faire, on utilise, outre "le sens physique", un certain nombre de propriétés que doit satisfaire la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ <sup>[26]</sup>.

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été développés. On peut les regrouper essentiellement en trois générations<sup>[27]</sup>.

Nous ne parlerons ici que des fonctionnelles que nous avons utilisées ; c'est-à-dire des fonctionnelles hybrides qui font partie de la troisième génération. Elles sont basées sur la méthode de la connexion adiabatique<sup>[28]</sup>. Ces fonctionnelles prennent mieux en compte l'énergie d'échange. Les fonctionnelles hybrides contiennent à la fois un terme d'échange calculé en DFT et un terme d'échange exact<sup>[29]</sup>.

$$E_{xc} = a_0 E_{X(HF)} + a_1 E_{X(LSD)} + a_2 E_{X(GGA)} + a_3 E_C$$

Avec  $a_0 = 1 - a_1$

$E_{X(HF)}$  : représente l'énergie d'échange de type Hartree-Fock calculée à partir des orbitales Kohn-Sham.

$E_{X(LSD)}$  : représente l'énergie d'échange dans l'approximation de la densité locale (LSD : Local Spin Density), la densité varie peu localement.

$E_{X(GGA)}$  : représente les termes correctifs dus à la prise en compte du gradient de la densité dans l'expression de l'énergie d'échange (GGA : Generalized Gradient Approximation).

$E_C$  : représente l'énergie de corrélation dans l'approximation de Lee-Yang-Parr ( $E_C = E_{C(LSD)} + E_{C(GGA)}$ ).

Les 3 paramètres indépendants  $a_0$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  ont été ajustés par Becke <sup>[30]</sup> pour reproduire les énergies de liaisons de molécules de référence.

## 5.2. Résultats des simulations

Les géométries en phase gazeuse à 0 K des copolymères ont été calculées par DFT en utilisant Gaussian 03 <sup>[31]</sup>. B3LYP/6-31G <sup>[32,33]</sup> a été utilisé pour les atomes de C, H, N, O, F, pour avoir une idée sur les orientations respectives probables des dipôles dans une unité du copolymère FPAEK-TCVT.

Dans la figure III-32, nous montrons la structure optimisée d'une unité du copolymère FPAEK-TCVT. Nous remarquons que chaque dipôle prend une direction inversée par rapport au dipôle que se trouve à côté de lui, alors tous les dipôles du copolymère prennent une formation tête-bêche, ce qui montre qu'il y a une interaction intramoléculaire entre les différents dipôles dans la chaîne. Cette géométrie la plus stable minimise en effet leur énergie.

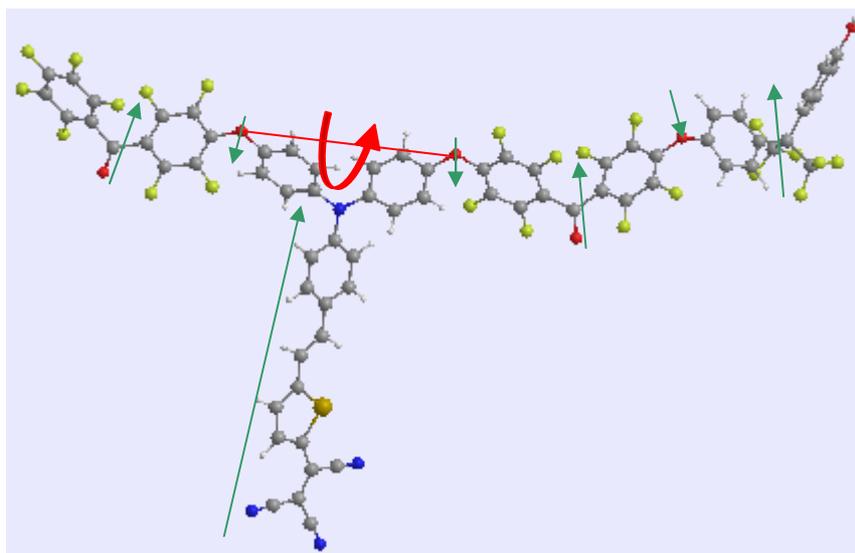


Figure III-32: Structure optimisée d'une unité du copolymère FPAEK-TCVT

Ensuite, nous avons calculé l'énergie en tournant le chromophore autour d'un axe entre les deux oxygènes qui le reliaient aux chaînes principales. Après avoir gardé tout le reste de la molécule immobilisé, l'énergie a été optimisée pour chaque angle en relaxant les contraintes dans le reste de la chaîne. Nous avons obtenu les résultats suivants, figures III-33, III-34.

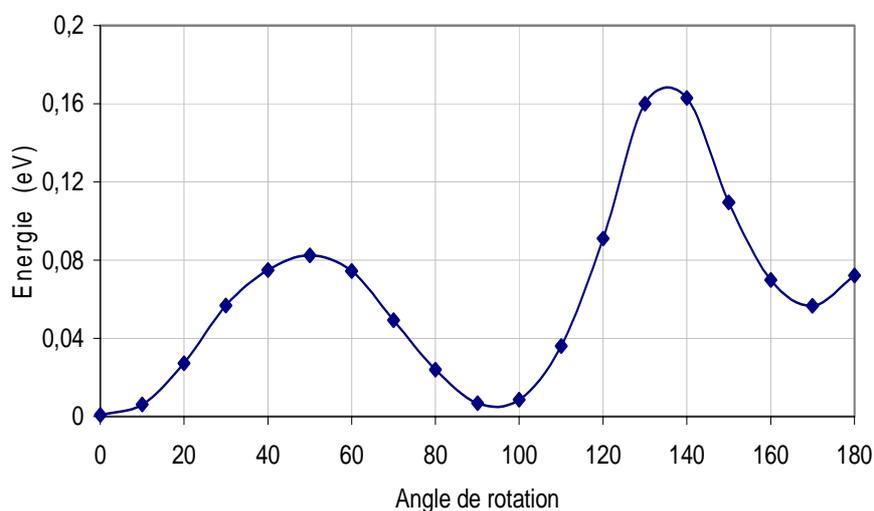
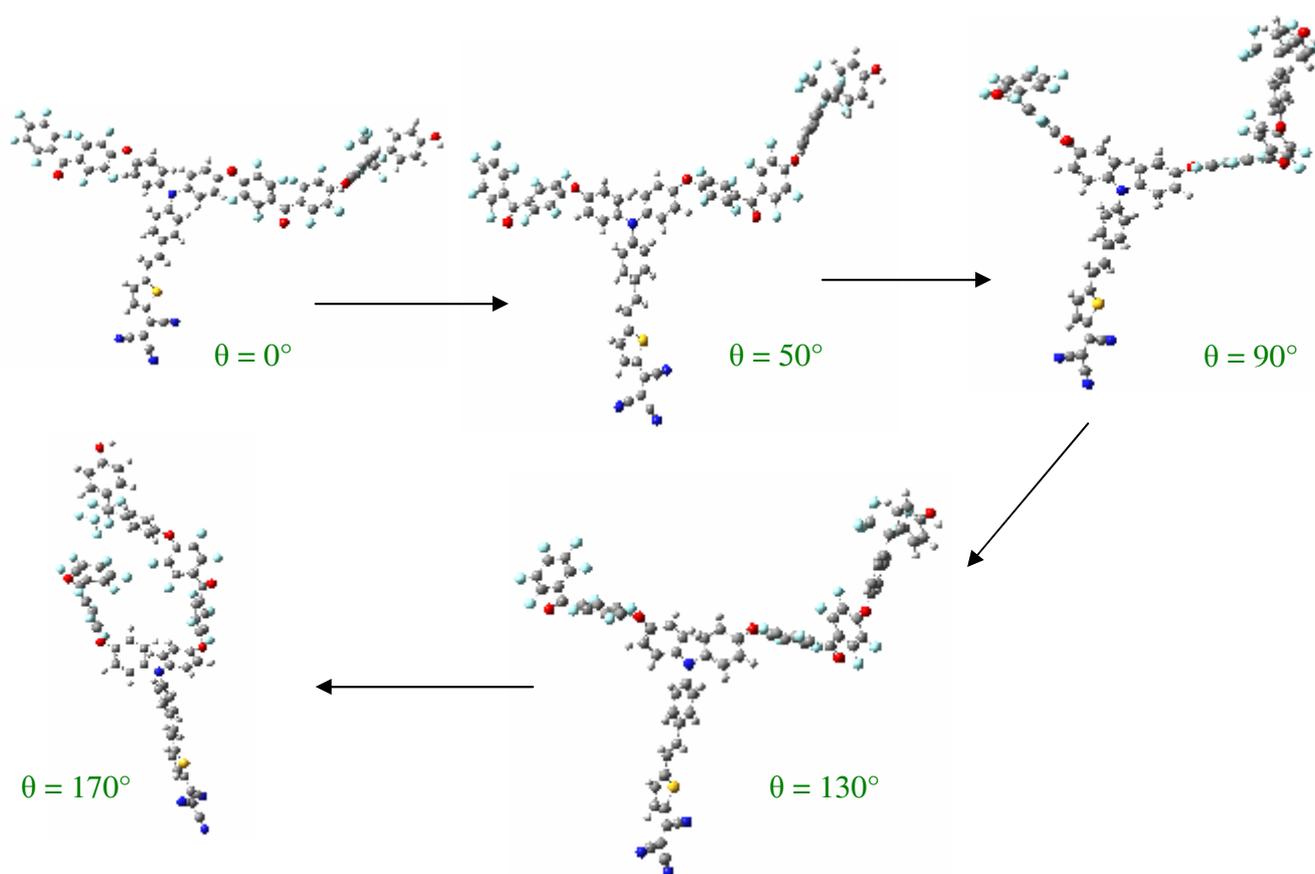


Figure III-33: Variation de l'énergie en fonction de la rotation de chromophore autour de son axe pour le copolymère FPAEK-TCVT



*Figure III-34: Variation des structure optimisé en fonction de la rotation de chromophore autour son axe pour le copolymère FPAEK-TCVT*

Nous remarquons que l'énergie nécessaire pour franchir le premier col d'énergie est de l'ordre de  $7,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , et pour le deuxième de l'ordre de  $16,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette énergie est faible et elle a le même ordre de grandeur que celle correspondant aux pics de l'analyse conformationnelle de la molécule d'éthane<sup>[47]</sup>.

Donc, ces calculs montrent qu'il y a une interaction intrachaîne entre les dipôles de la chaîne, mais cette interaction est faible par rapport aux énergies d'activation mises en jeu dans les relaxations  $\beta$ . Par conséquent, nous pouvons conclure que l'interaction intrachaîne n'est pas la cause de la chute du signal de second harmonique.

## **6. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution du signal de second harmonique de nos copolymères synthétisés. La technique que nous avons utilisée consiste à établir le champ électrique par décharge corona dans une enceinte chauffante. Un laser à une longueur d'onde de 1907 nm a été utilisé pour sonder l'apparition de la réponse non linéaire qui indique le degré d'orientation des chromophores. Nous avons remarqué l'effet des différents paramètres de l'expérience comme la température et le champ électrique utilisé. Nous avons appliqué une haute tension de 5 kV, et la température de l'échantillon est ensuite maintenue dans un intervalle de 10 à 20 °C en dessous de la  $T_g$  pendant une période variable allant de 8 à 15 minutes.

Au cours du chauffage, une croissance du signal de second harmonique a été observée, puis une stabilisation à une température de  $T_g - 20$  °C pour la plupart des copolymères étudiés. Mais au cours du refroidissement, nous avons observé une chute du signal de second harmonique lorsque la température de l'échantillon redescend en dessous de 120 °C dans les copolymères des séries FPAEK-TCVT, FPAES-TCVT. Le signal se stabilise ensuite avec une perte de 70 % du maximum obtenu pendant le cycle d'orientation.

- les différentes vitesses de refroidissement n'ont pas eu d'influence sur l'allure de la chute, et la perte du signal de second harmonique;
- un comportement de commutateur a été observé pendant plusieurs cycles d'orientation (sans diminution de l'intensité du signal);
- l'introduction de liaisons flexibles entre les chromophores et la chaîne principale conduit à une diminution de l'amplitude la chute;
- l'introduction des chaînes souples dans la chaîne principale conduit à une diminution importante de la température de transition vitreuse, et à une diminution de l'amplitude de la chute du signal de GSH;
- la diminution du nombre des groupes polaires de la chaîne principale ralentit la chute mais elle ne l'annule pas;
- l'attachement des chromophores en chaîne pendante par des liaisons souples diminue la chute jusqu'à son annulation.

Nous avons remarqué que les changements de structure du copolymère donnent une idée sur les interactions mises en jeu pour expliquer la chute, mais ils ne donnent pas une

explication pour celle-ci. Pour cette raison, nous avons étudié l'hypothèse de l'existence d'une autre relaxation dans la matrice du copolymère par analyse thermodiélectrique. Cette méthode s'est révélée efficace pour détecter au moins deux relaxations: la transition vitreuse, et une sous-transition autour de 120 °C. La sous-transition vitreuse qui était difficile à détecter par analyse thermique a lieu à une température correspondant à celle enregistrée pour la chute du signal de GSH, ce qui indique qu'elle joue un rôle important dans celle-ci.

Cette mise en évidence expérimentale d'une sous-transition vitreuse qui a une énergie d'activation très forte confirme que l'interaction inter-chaîne entre les chromophores est la cause principale de la chute. Cela est confirmé par la simulation numérique qui a montré que l'interaction intrachaîne entre les dipôles existe, mais que la barrière énergétique à franchir pour changer la conformation est faible, donc nous pouvons considérer que, si les chaînes étaient isolées et sans interaction entre elles, les groupements pourraient tourner librement dès la température ambiante, et le champ électrique externe appliqué (champ corona) pourrait favoriser une orientation.

Ce sont donc les interactions inter-chaînes qui sont fortes et qui vont être à l'origine de la transition secondaire. Au cours du refroidissement du copolymère, les dipôles des chromophores alignés préférentiellement dans la direction du champ électrique vont interagir fortement entre eux ou avec les dipôles des chaînes voisines, cela conduisant à une réorientation néfaste pour la noncentrosymétrie.

## 7. Références

- 1- M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, and A. Dienes. *Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures*, J. Opt. Soc. Am. B, 6(4): 733–741, **1989**.
- 2- R.B. Comizzoli, *Uses of corona discharges in semiconductor industry*, J. Electrochem. Soc.; vol. 134, pp. 424-429, **1987**.
- 3- L. Loeb, *Electrical Coronas-Their Basic Physical Mechanisms*. Berkeley and Los Angeles: University of California Press, **1965**.
- 4- J. Giacometti and O. Oliveira-Jr., *Corona charging of polymers*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. 27, pp. 924-943, **1992**.
- 5- K. Singer, M. Kuzyk, W. Holland, J. Sohn, S. Lalama, R. Comizzoli, H. Katz, and M. Schilling, *Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films*, Appl. Phys. Lett., vol. 53, pp. 1800-1802, **1988**.
- 6- R. Hill, A. Knoesen, and M. Mortazavi, *Corona poling of nonlinear polymer thin films for electro-optic modulators*, Appl. Phys. Lett., vol. 65, pp. 1733-1735, **1994**.
- 7- V. Rodriguez, F. Adamietz, L. Sanguinet, T. Buffeteau, C. Sourisseau; *Quantitative determination of the polar order induced under high electric field in amorphous pDRIM azobenzene polymer films*; J. Phys. Chem. B. (**2003**), 107 (36), pp. 9736-9743.
- 8- A. Otomo, G.I. Stegeman, W.H.G. Horsthuis, and G.R. Möhlmann. *Strong field, in-plane poling for nonlinear optical devices in highly nonlinear side chain polymers*. Applied Physics Letters, 65:2389, **1994**.
- 9- R. Blum, M. Sprave, J. Sablotny, and M. Eich. *High-electric-field poling of nonlinear optical polymers*. J. Opt. Soc. Am. B, 15:318–328, **1998**.
- 10- M. Dumont, G. Froc, and S. Hosotte. *Alignment and orientation of chromophores by optical pumping*. Nonlinear Optics, Overseas Publishers, pages 327–358, **1995**.
- 11- Z. Sekkat and M. Dumont; *Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature*, Applied Physics B: Lasers and Optics, Volume 54, Number 5 / mai **1992**, 486-489.
- 12- S. Brasselet and J. Zyss; *Multipolar molecules and multipolar fields: probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media*; J. Opt. Soc. Am. B, 15: 257–288, **1998**.
- 13- A. Donval, E. Toussaere, S. Brasselet, and J. Zyss. *Comparative assessment of electrical, photoassisted and all optical in-plane poling of polymer based electrooptic modulators*. Optical Materials, 12(2-3): 215–219, **1999**.
- 14- Y. Atassi, R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J.A. Delaire; *Photoassisted poling of photochromic and optically nonlinear molecules in polymer thin films*; Molecular Crystals and Liquid Crystals, Volume 246, Issue 1 May **1994** , pages 355 – 358.
- 15- J. Reyes-Esqueda, B. Darracq, J. Garcia-Macedo, M. Canava, M. Blanchard-Desce, F. Chaput, K. Lahlil, J. P. Boilot, A. Brun, Y. Lévy; *Effect of chromophore-chromophore electrostatic interactions in the ONL response of functionalized organic-inorganic sol-gel materials*; Optics Comm; **2001**, 198, 207-215.
- 16- A. Dhinojwala, G.K. Wong, and J.M. Torkelson, *Rotational reorientation dynamics of nonlinear optical chromophores in rubbery and glassy polymers:  $\beta$ -relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation*, Macromolecules, vol. 26, pp. 5943-5953, **1993**.
- 17- J.W. Wu, *Birefringent and electro-optic effects in poled polymer films: steady-state and transient properties*, J. Opt. Soc. Am. B, vol. 8, pp. 142-152, **1991**.

- 18- A. Dhinojwala, G.K. Wong, and J.M. Torkelson, *Rotational reorientation dynamics of disperse red 1 in polystyrene:  $\alpha$ -relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation*, J. Chem. Phys., vol. 100, pp. 6046-6054, **1994**.
- 19- P. Kaatz, P. Prêtre, U. Meier, U. Stalder, C. Bosshard, P. Günter, B. Zysset, M. Stähelin, M. Ahlheim, and F. Lehr, *Relaxation processes in nonlinear optical polyimide side-chain polymers*, Macromolecules, vol. 29, pp. 1666-1678, **1996**.
- 20- R.D. Dureiko, D.E. Schuele, and K.D. Singer, *Modeling relaxation processes in poled electro-optic polymer films*, J. Opt. Soc. Am. B, vol. 15, pp. 338-350, **1998**.
- 21- N.G. McCrum, B.E. Read, and G. Williams, eds., *Inelastic and dielectric effects in polymeric solids*. New York: Dover, **1991**.
- 22- W. Köhler, D.R. Robello, C.S. Willand, and D.J. Williams, *Dielectric relaxation study of some novel polymers for nonlinear optics*, Macromolecules, vol. 24, pp. 4589-4599, **1991**.
- 23- Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- 24- Levy, M., Proc. Natl. Acad. Sci. **1979**, 76, 60-62.
- 25- Lieb, E. H., *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, 24, 243.
- 26- Filippi, C.; Gonze, X.; Umrigar, C. J., *Recent Developments and Applications of Density Functional Theory*. Elsevier: Amsterdam, **1996**.
- 27- Ziegler, T., *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 743.
- 28- Langreth, D. C.; Perdew, J. P., *Phys. Rev. B* **1977**, 15, (6), 2884.
- 29- Kohn, W.; Sham, L. J., *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- 30- Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1040.
- 31- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.05; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **2003**.
- 32- Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, (98), 564.
- 33- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- 34- A. Apostoluk, J.-M. Nunzi, V. Boucher, A. Essahlaoui, R. Seveno, H.W. Gundel, C. Monnereau, E. Blart, F. Odobel; *Permanent light-induced polar orientation via all-optical poling and photothermal cross-linking in a polymer thin film*; Optics Communications 260 (**2006**) 708–711.
- 35- D. Riehl, F. Chaput, Y. Lévy, J.-P. Boilot, F. Kajzar, and P.-A. Chollet; *Second order optical nonlinearities of azo chromophores covalently attached to a sol-gel matrix*; Chem. Phys. Lett., vol. 245, pp. 36\_40, **1995**.
- 36- M. Okutan, E. Sentürk, *Dielectric relaxation mode in side-chain liquid crystalline polymer film*; Journal of Non-Crystalline Solids, 354, (**2008**), 1526–1530.
- 37- L. Hayden, G. Sauter, F. Ore, P. Pasillas, J. Hoover, G. Lindsay, and R. Henry, *Second-order nonlinear optical measurements in guest-host and side-chain polymers*, J. Appl. Phys., vol. 68(2), pp. 456-465, **1990**.
- 38- P. Dao, D. Williams, W. McKenna, and K. Goppert-Berarducci, *Constant current corona charging as a technique for poling organic nonlinear optical thin films and the effect of ambient gas*, J. Appl. Phys., vol. 73 (5), pp. 2043\_2050, **1993**.

- 39- H. Hampsch, J. Torkelson, S. Bethke, and S. Grubb, *Second harmonic generation in corona poled, doped polymer films as a function of corona processing*, J. Appl. Phys., vol. 67, pp. 1037-1041, **1990**.
- 40- Dalton & Jen et al. J. Mater. Chem., 9, 905 (**1999**)
- 41- Marder, Kippelen, Jen, Peyghambarian, Nature, 388, 845 (**1997**).
- 42- R.D. Dureiko, D.E. Schuele, and K.D. Singer, *Modeling relaxation processes in poled electro-optic polymer films*, J. Opt. Soc. Am. B, vol. 15, pp. 338\_350, **1998**.
- 43- S. Kielich, *Optical second-harmonic generation by electrically polarized isotropic media*, IEEE J. Quant. Electron., vol. QE-5, pp. 562\_568, **1969**.
- 44- I. Teraoka, D. Jungbauer, B. Reck, D. Yoon, R. Twieg, and C. Willson, *Stability of nonlinear optical characteristics and dielectric relaxations of poled amorphous polymers with main-chain chromophores*, J. Appl. Phys., vol. 69, pp. 2568\_2576, **1991**.
- 45- J. Chauvin, K. Nakatani, J. A. Delaire, S. Faure, R. Mercier, B. Sillion; *Subglass transition and relaxation of oriented chromophores in polyimides for second order nonlinear optics*; Synthetic Metals, 115, (**2000**), 245-250.
- 46- D. R. Lide; *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC PRESS; **2003-2004**.
- 47- V. Pophristic, L. Goodman; *hyperconjugation not steric repulsion leads to the staggered structure of ethane*. Nature, 411, **2001**, May 31, 565.
- 48- A. Garcia-Bernabé, R. Diaz Calleja, M.J. Sanchis, A. del Campo, A. Bello, E. Pérez; *Amorphous-smectic glassy main chain LCPs. II. Dielectric study of the glass transition*; Polymer, 45, (**2004**), 1533–1543.
- 49- G. Tellier; *Contribution à l'étude des propriétés électro-optiques de matériaux polymères : Orientation des molécules et caractérisation par génération de second harmonique*; Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2006**.
- 50- J. Chauvin; *Molécules et matériaux polymères photochromes pour l'optique non linéaire du deuxième ordre: orientation, stabilité et photo-commutation*; Thèse de doctorat, ENS-Cachan, 1998.
- 51- Z. Sekkat, J. Wood, W. Knoll; *Light-induced orientation in azo-polyimide polymers 325 °C below the glass transition temperature*; J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 14, 4, **1997**.
- 52- M. Serwaczak, M. Wübbenhorst, S. Kucharski; *Optical and broadband dielectric investigations of photochromic Polymethacrylates*; Journal of Non-Crystalline Solids, 353, (**2007**), 4303–4312.
- 53- Natalia A. Nikonorova, Alexander V. Yakimansky, Nikolai N. Smirnov, Vladislav V. Kudryavtsev, Ricardo Diaz-Calleja, Polycarpos Pissis; *Dielectric relaxation in copolymethacrylates containing side-chain nonlinear optical chromophores*; Polymer, 48, (**2007**), 556-563.
- 54- R. Diaz-Calleja, E. Riande, *Comparative study of mechanical and dielectric relaxations in polymers*; Materials Science and Engineering, A, 370, (2004), 21–33.
- 55- Salah Mahrous, Taha A. Hanfy, Maged S. Sobhy; *Dielectric relaxation of chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) stabilized with cyanoguanidine*; Current Applied Physics, 7, (2007), 629–635.
- 56- M.T. Viciosa, Ana R. Bras, J.L. Gomez Ribelles, M. DionisioM, *Polymerization effects on molecular dynamics of n-ethylene glycol dimethacrylates followed by dielectric relaxation spectroscopy*; European Polymer Journal, 44, (2008), 155–170.

# **CHAPITRE IV**

## Chapitre IV

# Les susceptibilités de second ordre des copolymères fluorés

Les films des copolymères orientés dans le chapitre III seront caractérisés pour étudier leur efficacité et déterminer leurs susceptibilités non linéaires de second ordre; cela sera fait par l'intermédiaire du même montage de génération de second harmonique que celui utilisé pour orienter les films de copolymères (voir Chapitre III). Cette méthode de mesure de GSH est tout à fait adaptée pour la détermination des propriétés optiques non linéaires après le procédé de poling, ainsi qu'aux études de stabilité thermique et temporelle de la réponse non linéaire des copolymères. Par ailleurs, les différents chromophores synthétisés seront aussi étudiés pour comparer leurs efficacités en ONL de second ordre. Les principes de ces mesures et les résultats seront abordés dans ce chapitre.

### 1. Efficacité des chromophores en ONL du second ordre

Le principe de cette étude est de déterminer expérimentalement le coefficient d'hyperpolarisabilité quadratique  $\beta$  des différents chromophores. La méthode utilisée est la technique EFISH<sup>[1-3]</sup> "Electric Field Induced Second Harmonic Generation" (génération de second harmonique induite par un champ électrique). Cette méthode permet de déterminer la projection du vecteur  $\beta$  sur la direction du moment dipolaire permanent du chromophore.

#### 1.1. Introduction à la technique EFISH

La technique EFISH permet de mesurer les propriétés ONL de molécules en solution. Une solution est un milieu isotrope, donc centrosymétrique, ce qui implique une réponse ONL nulle. L'orientation de molécules par un champ électrique est possible dans le cas de molécules non ioniques possédant un moment dipolaire. Cette orientation des molécules va avoir pour conséquence une répartition non centrosymétrique du soluté et donc une réponse ONL mesurable après passage d'une onde laser.

Ensuite, nous allons faire les calculs des coefficients d'hyperpolarisabilité quadratique en utilisant la *méthode des franges de Maker* qui a été développée dans le but de mesurer les coefficients non linéaires d'un matériau <sup>[4]</sup>. Cette mesure consiste à déterminer l'intensité du signal de second harmonique en fonction de la variation de la longueur de solution traversée L.

## **1.2. Montage expérimental**

Les travaux de caractérisation des propriétés optiques non-linéaires des matériaux ont été faits au laboratoire PPSM. Nous avons utilisé le laser YAG:Nd 501 de B.M. Industrie, celui que nous avons utilisé pour les mesures du signal de second harmonique in-situ (voir III-1-2). Le laser est naturellement polarisé horizontalement, soit dans le plan d'incidence de l'échantillon (polarisation P). La direction de la polarisation ayant une influence sur les propriétés non-linéaires, il est nécessaire de pouvoir ajuster la polarisation incidente sur l'échantillon. Nous avons donc inséré, avant l'échantillon, une lame demi-onde en quartz (haute résistance au flux). La détection est assurée par un tube photomultiplicateur connecté à un oscilloscope numérique synchronisé avec le laser, le montage de l'EFISH est illustré dans le schéma IV-1. Et la réponse de second harmonique est enregistrée sur l'ordinateur en fonction de la translation de la cellule EFISH, figure IV-1.

Maltey et al.<sup>[5]</sup> ont réalisé le montage de la cellule d'EFISH représenté dans le schéma IV-2. C'est le montage que nous avons utilisé. La solution du chromophore est placée dans une cellule isolée électriquement dans un compartiment en téflon. Les électrodes qui délivrent le champ électrostatique sont placées de part et d'autre des lames de verre qui servent de fenêtre d'entrée et sortie aux faisceaux. De manière à détecter les franges de Maker, il est nécessaire de pouvoir faire varier la distance parcourue par le faisceau laser fondamental dans la solution. Pour ce faire, les fenêtres en BK7 sont taillées en forme de trapèze et font un angle  $\alpha$  d'environ  $3^\circ$  entre elles. A l'aide d'un dispositif motorisé, la cellule est déplacée par rapport au faisceau laser suivant la direction x. Au cours de ce déplacement, la solution est soumise à des impulsions de champ électrique de 5 kV synchronisées avec les impulsions de laser. Le faisceau laser pouvant présenter des variations d'une impulsion à l'autre est séparé en deux par un miroir semi-réfléchissant. Sur le premier trajet, le faisceau passe à travers un échantillon solide de référence (poudre de MNA). Sur le second trajet, le faisceau passe à travers la cellule EFISH. Les signaux à la fréquence double obtenus sont ensuite comparés et visualisés sur l'ordinateur.

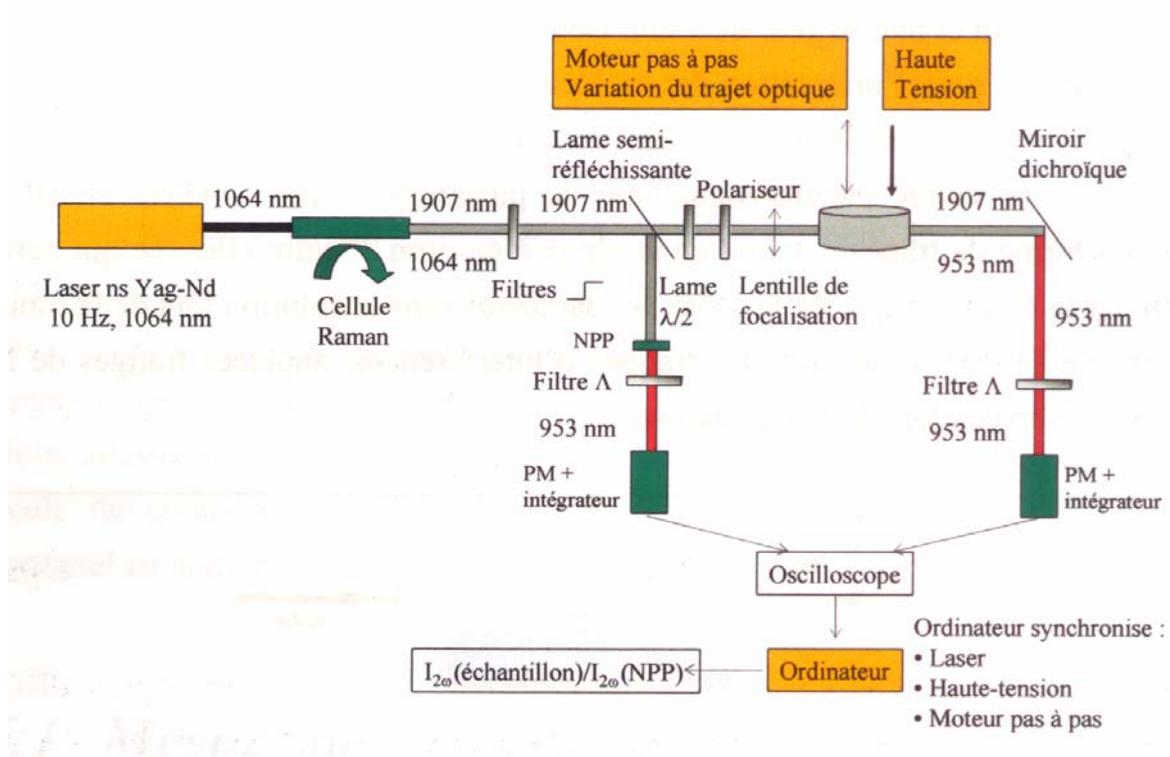


Schéma IV-1 : Schéma de principe du montage de l'expérience EFISH

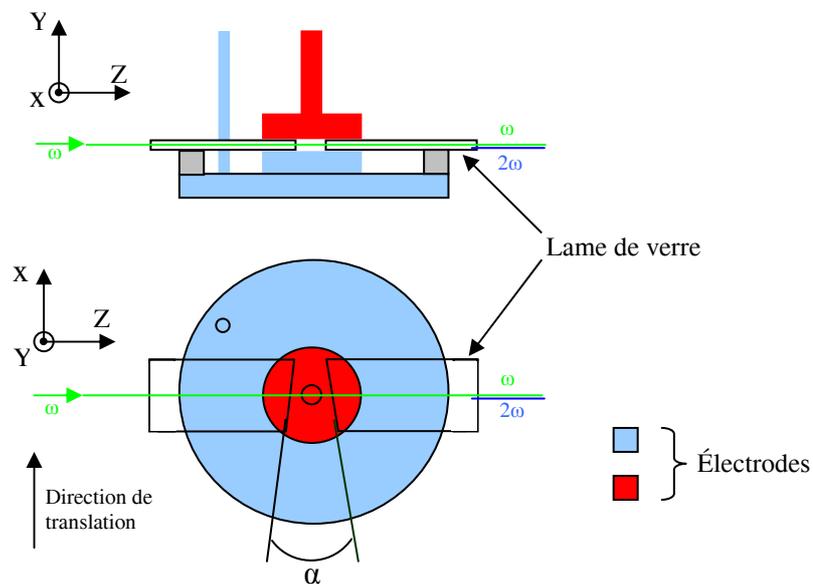
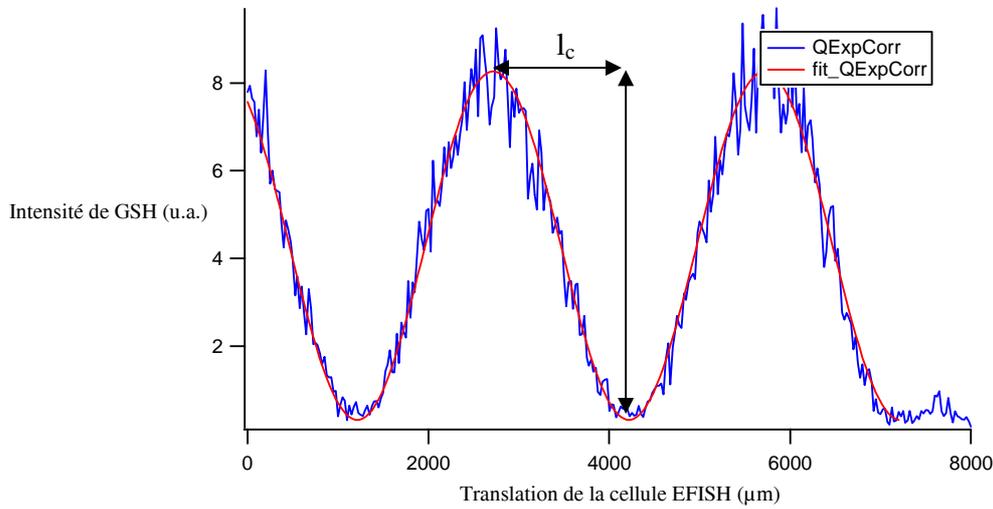


Schéma IV-2 : Montage de la cellule EFISH.

### 1.3. Principe de la mesure EFISH

Ainsi, nous obtenons des oscillations sinusoïdales de l'intensité, en fonction de la distance  $x$ , émise à la fréquence  $2\omega$  qui sont appelées franges de Maker. Dans la figure IV-1,

nous pouvons voir une série de minima et maxima de mesure de l'intensité  $I_{2\omega}$  pour le chromophore TCVT. Ces oscillations sinusoïdales proviennent de la différence entre les vitesses de propagation dans la solution de l'onde de fréquence  $\omega$  et de celle de fréquence  $2\omega$ . Cette différence est une conséquence de la modification de l'indice de réfraction du milieu suivant la longueur d'onde du faisceau qui le traverse. Elle crée un déphasage entre les deux ondes. Nous avons un maximum de la réponse ONL lorsque la distance parcourue par l'onde incidente  $L$  est égale à un nombre impair de fois la longueur de cohérence  $l_c$ . Quand l'épaisseur  $L$  de solution traversée correspond à un nombre pair de fois la longueur de cohérence, la réponse ONL est annulée au niveau macroscopique dans le cas où le milieu est non absorbant.



**Figure IV-1: Franges de Maker de l'expérience EFISH pour le chromophore TCVT, longueur d'onde fondamentale : 1907 nm, longueur d'onde d'analyse : 954 nm.**

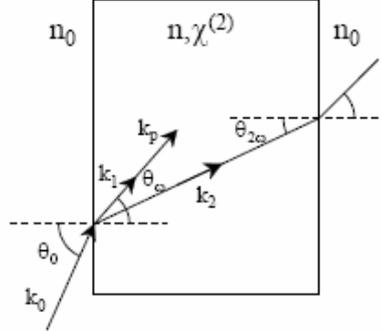
Jerphagnon et Kurtz <sup>[6]</sup> sont les premiers à avoir donné une description théorique des franges que Maker avait observées <sup>[4]</sup>. Ils considèrent que la puissance de second harmonique induite par la propagation d'une onde fondamentale à travers un cristal de longueur  $L$  est donnée sur la face de sortie par la relation :

$$I_{2\omega} = I_M(\theta) \sin^2 \psi \quad \text{IV-1}$$

où :

$$\psi = \frac{2\pi}{\lambda_\omega} (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) L \equiv \frac{\pi}{2} \frac{L}{l_c(\theta)}$$

$\psi$  est le facteur d'interférence entre les ondes libre et liée, et  $l_c(\theta)$  la longueur de cohérence dépendant des angles  $\theta_\omega$  et  $\theta_{2\omega}$  définis dans le schéma IV-3.



*Schéma IV-3 : Représentation géométrique de la propagation des ondes fondamentale et de second harmonique libre et forcée au sein du matériau non-linéaire*

L'enveloppe des franges de Maker,  $I_M(\theta)$ , est donnée par:

$$I_M(\theta) \propto \left( \frac{1}{n_\omega^2 - n_{2\omega}^2} \right)^2 (d(\theta))^2 \cdot (I_\omega)^2 \cdot t_\omega^4(\theta) \cdot T_{2\omega}^2(\theta) \quad \text{IV-2}$$

où  $d(\theta)$  est la projection du coefficient non-linéaire effectif sur le champ électrique de l'onde fondamentale.  $t_\omega = \frac{2}{1 + n_\omega}$  et  $T_{2\omega} = \frac{n_\omega + n_{2\omega}}{1 + n_{2\omega}}$  sont les coefficients de transmission (coefficients de Fresnels) respectifs des ondes à la pulsation  $\omega$  et  $2\omega$ .

#### **1.4. Détermination expérimentale des valeurs de $\mu\beta$**

La méthode champ fini (finite field) permet de déterminer théoriquement les moments dipolaires et l'hyperpolarisabilité de la molécule [7-9].

Nous allons accéder par la méthode EFISH au produit  $\mu\beta$ , puis nous allons utiliser un dipôlemètre pour mesurer les moments dipolaires des différents chromophores.

##### **1.4.1. Etalonnage de la cellule d'EFISH**

La recherche du produit  $\mu\beta$  se fait par une détermination de  $\chi^{(3)}(x)$ , valeur du coefficient macroscopique non linéaire de troisième ordre pour une fraction massique  $x$  de

chromophore dans un solvant (équation IV-3).  $\chi^{(3)}(x)$  est la somme des contributions du solvant  $\chi^{(3)}(0)$  et du soluté à la concentration  $x$ .

$$\chi^{(3)}(x) = \chi^{(3)}(0) + x\chi^{(3)'} \quad \text{IV-3}$$

$$\text{avec : } \chi^{(3)'} \propto N \left( \gamma + \frac{1}{5} \frac{\mu \cdot \beta}{k_B T} \right) \quad \text{Car : } \frac{\mu \cdot E}{k_B T} \ll 1$$

où :  $\chi^{(3)'}$  est le coefficient macroscopique non linéaire de troisième ordre intrinsèque du soluté.

$N$  est le nombre d'Avogadro.

$\gamma$  est le coefficient d'hyperpolarisabilité cubique du soluté.

$\beta$  est le coefficient d'hyperpolarisabilité quadratique du soluté.

A partir de la longueur de cohérence ( $l_c$ ) et de l'amplitude des franges de Maker  $I(x)$ , (voir figure IV-1), il est possible de déterminer  $\chi^{(3)}(x)$  par l'équation:

$$\chi^{(3)}(x) = \frac{1}{l_c(x)} \left[ \chi^{(3)}(0) l_c(0) + K \left( \sqrt{\frac{I(x)}{I(0)}} - 1 \right) \right] \quad \text{IV-4}$$

avec :  $l_c(0)$  et  $l_c(x)$ : les longueurs des cohérence respectives du solvant pur et de la solution de fraction massique  $x$ ;

$I(0)$  et  $I(x)$ : amplitudes des franges de Maker pour le solvant et pour la solution de fraction massique  $x$ ;

$K$  constante d'appareil de la cellule, fixe pour un solvant donné.

La valeur de  $K$  est déterminée par la mesure du signal généré par une solution de MNA dans le dioxanne par comparaison avec les données de la littérature pour cette molécule à 1907 nm

Le terme  $\gamma$  relié à la hyperpolarisabilité cubique, dans l'équation IV-3, a été négligé devant le terme  $\frac{\mu\beta}{5k_B T}$  dans la suite du calcul.

Une fois la valeur de  $\chi^{(3)'}$  obtenue, le produit  $\mu\beta$  du soluté est déterminé grâce à une comparaison avec le MNA par application de l'équation suivante :

$$(\mu\beta)_{\text{Chromophore}} = (\mu\beta)_{\text{MNA}} \cdot \frac{\chi_{\text{Chromophore}}^{(3)'}}{\chi_{\text{MNA}}^{(3)'}} \cdot \frac{M_{\text{Chromophore}}}{M_{\text{MNA}}} \quad \text{IV-5}$$

$M$  : masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$ .

Les valeurs de  $(\mu\beta)_{\text{MNA}}$  et  $\chi_{\text{MNA}}^{(3)'}$  à 1907 nm sont fournies par la littérature [10]:

$$(\mu\beta)_{\text{MNA}} = 71,06 \cdot 10^{-48} \text{ esu} \quad , \quad \chi_{\text{MNA}}^{(3)'} = 54,2 \cdot 10^{-21} \text{ esu}$$

### 1.4.2. Moment dipolaire des chromophores

La théorie de Debye-Guggenheim donne une relation entre le moment dipolaire, la permittivité diélectrique,  $\epsilon$ , l'indice de réfraction,  $n$ , d'une solution contenant un soluté en concentration molaire  $C$ , selon l'équation IV-6. La permittivité électrique est obtenue en mesurant la capacité de la solution dans une cellule thermostatée. L'indice de réfraction est mesuré en utilisant un réfractomètre d'Abbe (Carl Zeiss). En appliquant l'équation IV-6 pour différentes concentrations de soluté, le moment dipolaire est déterminé [11-13]. Les résultats sont montrés dans le tableau IV-1.

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N \mu^2}{9k_B T} C \quad \text{IV-6}$$

où  $\epsilon$  : permittivité diélectrique de la solution ;

$n$  : indice de réfraction de la solution ;

$N$  : nombre d'Avogadro ;

$k_B$  : constante de Boltzmann ;

$C$  : concentration du soluté en solution en  $\text{mol.mL}^{-1}$  ;

$\mu$  : moment dipolaire du soluté.

### 1.4.3. Résultats des mesures EFISH

Trois solutions de fractions massiques différentes dans le dioxanne sont préparées pour chaque chromophore. A partir des déterminations des amplitudes et des longueurs de cohérence des franges de Maker de chaque fraction et celle du dioxanne seul, la valeur de  $\chi^{(3)}$  est calculée par la méthode exposée en paragraphe précédant (IV-1-4-1).

La figure IV-2, compare le signal EFISH en fonction de la fraction massique obtenu pour le Ph-DFMN par rapport à l'étalon de MNA.

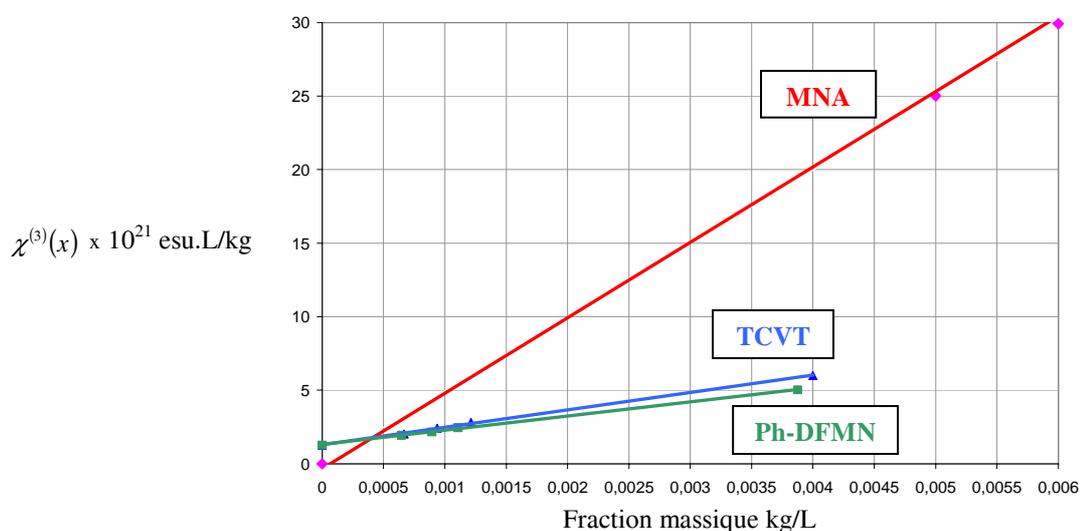


Figure IV-2 : Coefficient macroscopique non linéaire du Ph-DFMN et du MNA à 1907 nm dans le dioxanne en fonction de la fraction massique.

La pente de la droite d'ajustement sur la figure IV-3 donne la valeur de  $\chi^{(3)l}$ , (voir l'équation IV-3) : coefficient macroscopique non linéaire de troisième ordre intrinsèque; ainsi la valeur du produit  $\mu\beta$  peut être déterminé à partir de l'équation IV-5.

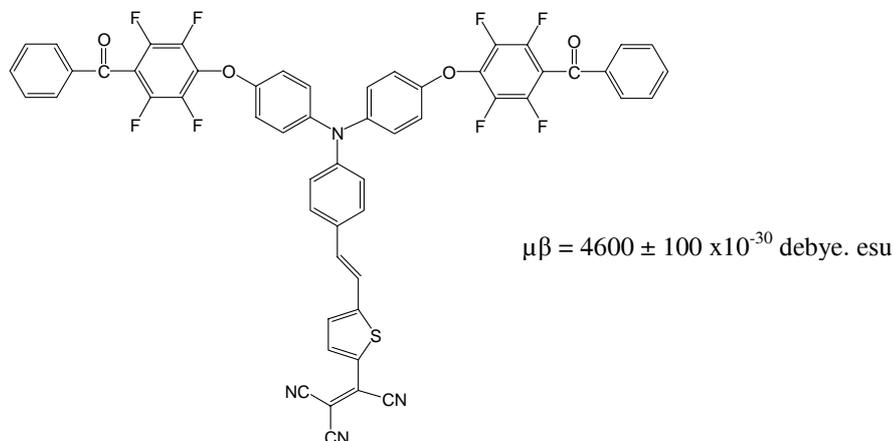
Les résultats expérimentaux de  $\mu\beta$  et ceux trouvés dans la littérature pour les différents chromophores étudiés figurent dans le tableau IV-1 :

Chromophores	$\mu\beta_{(1907 \text{ nm})}$ (débye. $10^{-30} \text{ esu}$ )	$\mu\beta_0$ (débye. $10^{-30} \text{ esu}$ )	$\mu$ (débye)	$\beta_0$ ( $10^{-30} \text{ esu}$ )	Réf.
Azo-CN*	484	337	5	75	[14]
Azo-NO <sub>2</sub>	828	555	8	70	[3]
DR1	1090	450	8.7	49.6	[15]
Alkyle-TCVT*	6200 <sup>s</sup>	1635	-	-	[16]
TCVT	3750 ± 50	1960	8,9±0,1	219	mesuré
Ph-DFMN	5087 ± 71	2600	-	-	mesuré

\*sans groupe hydroxyle, <sup>s</sup>mesuré à 1,55  $\mu\text{m}$

Tableau IV-1 : les valeurs expérimentales de  $\mu\beta$  pour les différents chromophores

Dans le cas du chromophore TCVT, nous avons attaché un segment de la chaîne principale du copolymère sur le chromophore qui figure dans la figure IV-3, pour étudier l'effet de la chaîne principale sur le produit  $\mu\beta$ .



*Figure IV-3: Chromophore TCVT attaché sur un segment de la chaîne principale*

Nous remarquons qu'il y a un faible écart entre le produit  $\mu\beta$  du chromophore TCVT libre et le chromophore TCVT attaché au segment de la chaîne principale; nous pouvons expliquer cette petite augmentation par le changement de moment dipolaire qui augmente grâce aux groupes latéraux sur lequel le chromophore est attaché.

De plus, si nous considérons la molécule de la figure IV-4, que nous avons synthétisée, nous remarquons que nous avons une augmentation importante du produit  $\mu\beta$  en augmentant la longueur du bras conjugué entre le groupe accepteur et le groupe donneur dans la figure. Huijts et Hesselink<sup>[17]</sup> ont étudié la relation entre la longueur du bras conjugué et la susceptibilité pour les molécules de  $\alpha$ -p-methoxyphényl- $\omega$ -p-nitrophényl polyene (MPNP), et ils ont montré que l'augmentation de  $\mu\beta$  avec la longueur du bras conjugué vient de l'augmentation de la susceptibilité et non du moment dipolaire qui n'a pas montré un grand changement<sup>[18]</sup>.

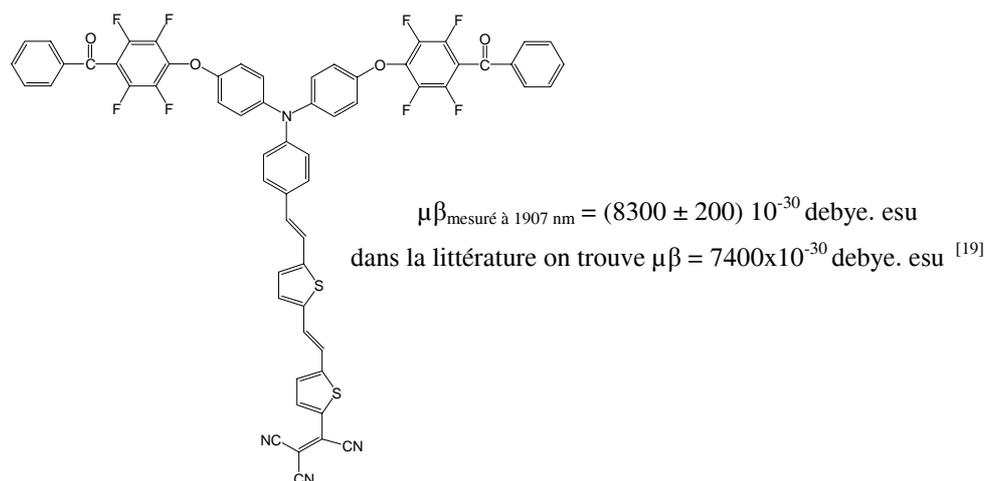


Figure IV-4: Structure du chromophore long-TCVT attaché sur un segment de la chaîne principale

## 2. Efficacité des films des copolymères fluorés en ONL du second ordre

Nous allons déterminer dans cette partie l'efficacité en optique non linéaire des différents copolymères synthétisés, et orientés sous champ corona comme nous l'avons décrit au chapitre III.

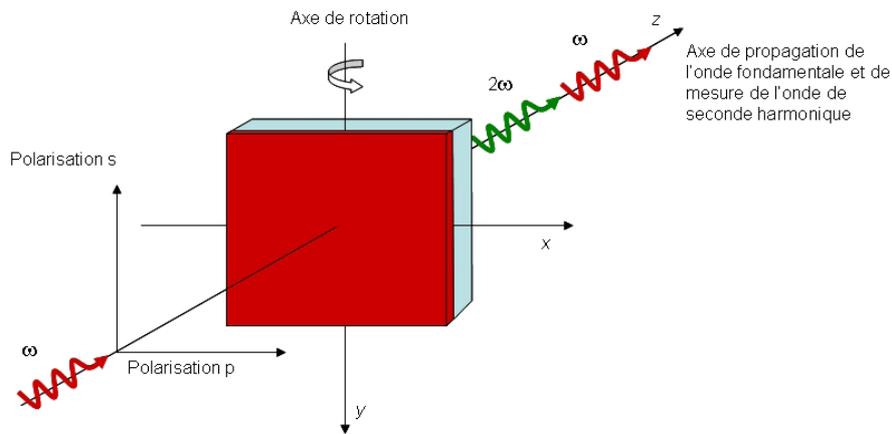
Le principe du dépouillement consiste à enregistrer dans un premier temps les franges de Maker d'un échantillon étalon dont nous connaissons l'efficacité en optique non linéaire, les indices de réfraction et l'épaisseur. Notre étalon est un cristal de quartz taillé suivant l'axe Y de 3mm d'épaisseur. La littérature indique une efficacité de :  $d_{11}=0,5 \text{ pm/V}$  à 1064 nm [20]. La même valeur de  $d_{11}$  est prise à 1907 nm du fait de la faible dispersion du quartz.

Dans une seconde étape, nous enregistrons les franges de Maker du film copolymère. Son efficacité est déterminée par comparaison avec le signal émis par le quartz étalon.

### 2.1. Montage expérimental

Comme nous l'avons vu précédemment, la mesure de franges de Maker nécessite la mesure de l'intensité de GSH en fonction de la variation de la longueur de solution traversée L. Dans le cas de la mesure sur les films de polymère orienté, lorsque l'on fait varier l'angle de propagation dans le matériau, on fait varier la longueur effective de matériau non-linéaire traversée par l'onde fondamentale.

La rotation du film est générée par un moteur pas à pas qui permet une rotation lente. La collecte des intensités  $I_{2\omega}$  générées par le photomultiplicateur sur l'oscilloscope se fait par port série via un programme développé au laboratoire. La mesure se fait en lançant l'acquisition des données et la rotation de l'échantillon initialement en incidence normale. Nous arrêtons l'acquisition lorsque l'échantillon a tourné de  $110^\circ$  de  $-55^\circ$  jusqu'à  $55^\circ$ . Il nous est ensuite possible de tracer le signal de GSH en fonction de l'angle. La précision angulaire dépend du temps entre deux mesures (la vitesse de rotation étant constante) et donc du nombre de pulses choisis pour le moyennage. Ce montage, représenté sur le schéma IV-4, à première vue très simple, s'est avéré précis et efficace.



*Schéma IV-4 : Représentation schématique d'une mesure de GSH en transmission*

## 2.2. Résultats des mesures

L'expression des franges de Maker fait apparaître une variation du signal  $I_{2\omega}$  en fonction de l'épaisseur traversée. Dans notre cas, la variation est due à une variation de l'angle d'incidence du faisceau. Ainsi l'expression IV-1 se réécrit [6]:

$$I_{2\omega}(\theta) = \left( \frac{8\pi c}{n_\omega^2 - n_{2\omega}^2} \right) d_{ijk}^2 (P(\theta))^2 \cdot E_\omega^4 \cdot t_\omega^4(\theta) \cdot T_{2\omega}^2(\theta) \cdot \sin^2(\Psi) \quad \text{IV-7}$$

On définit :

$$d_{ijk} = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}}{2}$$

où :  $c$  est la vitesse de la lumière ;

$n_\omega$ ,  $n_{2\omega}$  sont respectivement les indices de réfraction du matériau aux longueurs d'onde fondamentale et de second harmonique ;

$d$  est la susceptibilité optique non linéaire de second ordre du matériau ;

*P est le facteur de projection sur le champ électrique de l'onde qui traverse le matériau ;*

L'équation IV-7 peut être simplifiée pour le film copolymère par :

$$I_{2\omega}^{éch.}(\theta) = A.d_{ijk}^2.f^{éch.}(\theta, n_{\omega}^{éch.}, n_{2\omega}^{éch.}, I^{éch.}) \quad \text{IV-8}$$

où : A est une constante expérimentale, qui dépend du faisceau laser incident : intensité, longueur d'onde, forme du faisceau.

Pour le cristal de quartz étalon, nous avons une expression analogue :

$$I_{2\omega}^q(\theta) = A.d_{ijk}^2.f^q(\theta, n_{\omega}^q, n_{2\omega}^q, I^q) \quad \text{IV-9}$$

Dans ces expressions, la valeur de A est déterminée par une mesure des franges de Maker du quartz étalon, figure IV-5-a. Il devient par la suite possible de déterminer les valeurs des efficacités des films de copolymères orientés, en ajustant les franges de Maker des films avec une série de courbes calculées à partir de la valeur de A déterminée pour le quartz étalon.

Il est possible de déterminer différents éléments du tenseur *d* du film copolymère en changeant la polarisation du faisceau laser incident. En polarisation P (parallèle au plan d'incidence), le coefficient  $d_{ijk}^P$  est égal à  $d_{33}$ . Nous pouvons déterminer le coefficient  $d_{31}$  en polarisant le faisceau incident en mode S (polarisation perpendiculaire au plan d'incidence), et une combinaison linéaire des éléments  $d_{31}$  et  $d_{33}$  en polarisant le faisceau en mode P.

La figure IV-5-b présente la forme des signaux obtenus à 954 nm pour un film du copolymère FPAEK-TCVT-2, en lumière polarisée en mode P.

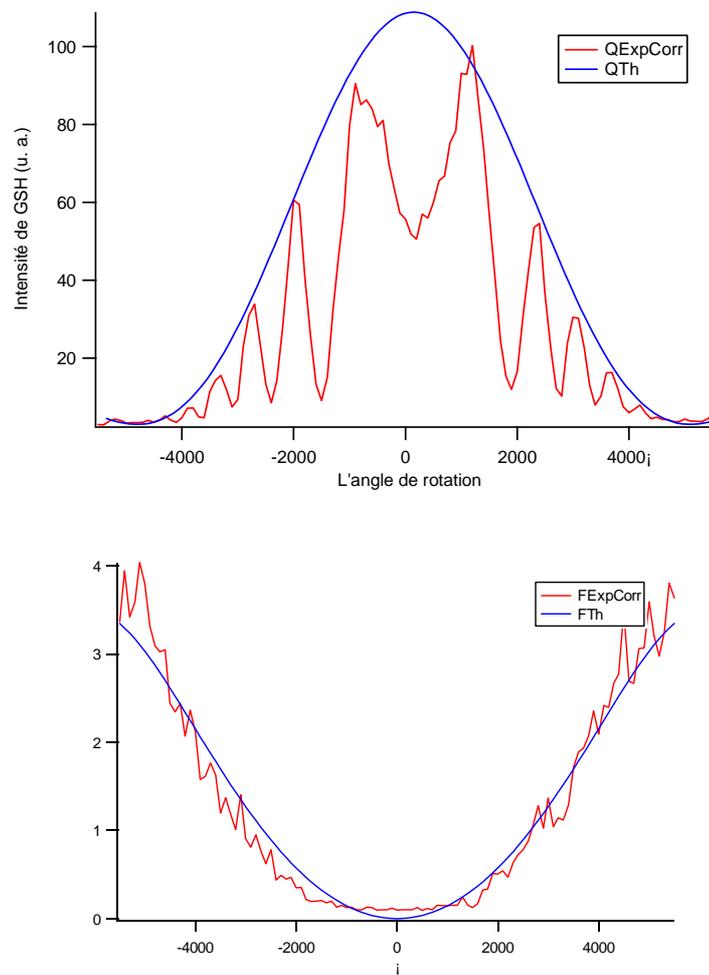


Figure IV-5 : le signal de GSH émis à 954 nm par, a : le quartz étalon;  
b : le film de copolymère FPAEK-TCVT-2

Les résultats obtenus pour  $d_{33}$  sur les différents copolymères fluorés orientés figurent dans le tableau suivant, (tableau IV-2). Pour les calculs, nous avons fait

l'hypothèse  $d_{31} = \frac{1}{3} d_{33}$ .

Copolymères	Chromophore Fraction molaire %	$d_{33}^{(1907)}$ pm/V	$d_{33}^{(0)}$ pm/V
FPAES-Azo-NO2	25	$1,5 \pm 0,5$	1
FPAES-DR19-1	12	$3,0 \pm 0,5$	2,2
FPAES-DR19-2	24	$5,0 \pm 0,5$	3,6
FPAES-TCVT-1	10	$6 \pm 1$	3,1
FPAES-TCVT-3	33	$4 \pm 0,5$	2,1
FPAEK-TCVT-1	15	$9 \pm 1$	4,6
FPAEK-TCVT-2	29	$15 \pm 1$	7,7
FPAEK-TCVT-3	33	-	-
PBA-TCVT	18	$15 \pm 1$	7,7
FPAEO-Ph-DFMN-1	37	$6 \pm 1$	3
FPAES-Ph-DFMN-5	22	$6 \pm 1$	3
FPAES-Ph-DFMN-6	49	$7,5 \pm 0,5$	3,8
FPAEO-Ph-DFMN-8	75	$7 \pm 0,5$	3,5
FPAES-di-TCVT	30	$7,5 \pm 1$	3,8
FPAES-mono-TCVT-1	30	$11,5 \pm 0,5$	5,8
FPAES-DR1	64	$8 \pm 0,5$	5,6
FPAEAlkyl-Ph-DFMN	30	$12 \pm 1$	6

**Tableau IV-2 : les valeurs expérimentales de  $d_{33}$  pour les différents copolymères étudiés**

Comme nous avons travaillé avec une longueur d'onde de 1907 nm pour le faisceau incident, nous avons une longueur de 954 nm pour le second harmonique. Cette longueur d'onde est située en dehors de la bande d'absorption de transfert de charge du chromophore. Nous avons calculé les coefficients  $d_{33}(0)$  à fréquence nulle à partir de celles obtenus à 1907 nm, en utilisant le modèle à deux niveaux développé par Oudar et Chemla<sup>[2]</sup>, (chapitre I), qui prévoit des valeurs fortes de non linéarités optiques lorsque l'on s'approche de la bande d'absorption de transfert de charge du chromophore. Ce modèle peut être écrit de la façon suivante :

$$d_{33}^0 = d_{33}^\lambda \times \left( 1 - \left( \frac{2\lambda_{\max}}{\lambda} \right)^2 \right) \left( 1 - \left( \frac{\lambda_{\max}}{\lambda} \right)^2 \right) \quad \text{IV-10}$$

où  $\lambda_{\max}$  est le maximum d'absorption et  $\lambda$  la longueur d'onde du laser.

Nous remarquons que la série des copolymères qui ont le chromophore azo-CN et azo-NO<sub>2</sub> ont une efficacité faible en ONL; cette efficacité augmente avec la série de FPAES-DR19 dans laquelle le chromophore est plus mobile. Ensuite, le remplacement du groupe accepteur par un autre groupe plus fort, le TCVT, augmente l'efficacité des copolymères correspondants.

Ainsi, la série des copolymères qui contient le chromophore du Ph-DFMN a une efficacité moyenne. Nous remarquons que l'augmentation de fraction molaire du chromophore dans cette série ne conduit pas à une vraie augmentation de susceptibilité, et ceci vient de l'augmentation de l'interaction entre les chromophores qui tend à les désorienter.

Par ailleurs, les chromophores en chaîne pendante, dans le copolymère FPAES-DR1, ont une meilleure susceptibilité par rapport à ceux de la série FPAES-DR19, principalement à cause de l'augmentation de la fraction molaire du chromophore. La même observation peut être faite pour le copolymère FPAES-mono-TCVT-1, qui a une susceptibilité supérieure à celle de série FPAES-TCVT, et celles de FPAES-di-TCVT à fraction molaire égale; mais il reste en dessous de celle du copolymère FPAEK-TCVT.

Enfin, nous observons que la susceptibilité non linéaire du copolymère PBA-TCVT est similaire à celle de FPAEK-TCVT-2 sachant qu'il a une concentration de chromophore moins forte. Donc, les groupes polaires présents sur la chaîne du copolymère contribuent, en créant des interactions inter-chaînes qui désorientent les dipôles, à une diminution de  $d_{33}$ .

Nous pouvons conclure que la meilleure valeur de  $d_{33}$  obtenue à fréquence nulle est pour le copolymère PBA-TCVT (7,7 pm/V); cette valeur est comparable avec celles obtenues pour les autres familles de copolymères à haute température de transition vitreuse comme le copolyimide greffé DR1 (32,3 %) qui a un  $d_{33}$ = 16 pm/V à fréquence nulle <sup>[36]</sup>. Dans la littérature les valeurs  $d_{33}$  à fréquence nulle pour poly(arylène éther) fluoré qui est de l'ordre de 10 pm/V <sup>[23]</sup>, et pour le polyméthylméthacrylates <sup>[24]</sup> les polyimides <sup>[25-28,37]</sup> et les polyuréthanes <sup>[29-34]</sup> sont entre 5 et 20 pm/V.

### **3. Stabilité du signal de second harmonique de films thermo-orientés:**

Le protocole expérimental utilisé consiste à mesurer, au cours du temps, le signal de GSH émis par un film orienté, en plaçant celui-ci dans une enceinte chauffante isotherme. La perte du signal de GSH est alors due à une réorganisation de la matrice sous l'effet de la température. Cette réorganisation induit une perte de l'orientation des chromophores et un retour accéléré vers le désordre orientationnel qui est l'état d'équilibre (en l'absence de forces intra ou intermoléculaires).

#### **3.1. Montage et principes expérimentaux:**

Le montage expérimental est quasiment similaire à celui utilisé pour la polarisation sous champ des films du copolymère vue dans le chapitre III. Nous avons enlevé la pointe corona de l'enceinte. L'expérience utilise en effet un film préalablement orienté placé dans cette enceinte.

Nous avons réglé la montée en température entre la température ambiante et la température de travail à une vitesse de 5 °C/min. Le signal de second harmonique est mesuré en continu en fonction de la température.

#### **3.2. Résultats expérimentaux:**

Nous observons dans la figure IV-6, l'allure des courbes de relaxation thermique des différentes séries de copolymères. La relaxation thermique commence autour de 120 °C, pour les trois différents copolymères, FPAEK-TCVT-2, FPAES-DR19-2, FPAEK-TCVT-1, donc à une température identique à la température de sous transition vitreuse que nous avons caractérisée précédemment, chapitre III.

Par contre, nous remarquons que la relaxation thermique continue jusqu'à l'annulation du signal de second harmonique à une température voisine de  $T_g - 10$  °C, sauf pour le copolymère FPAES-TCVT-1, pour lequel la relaxation continue jusqu'à sa température de transition vitreuse.

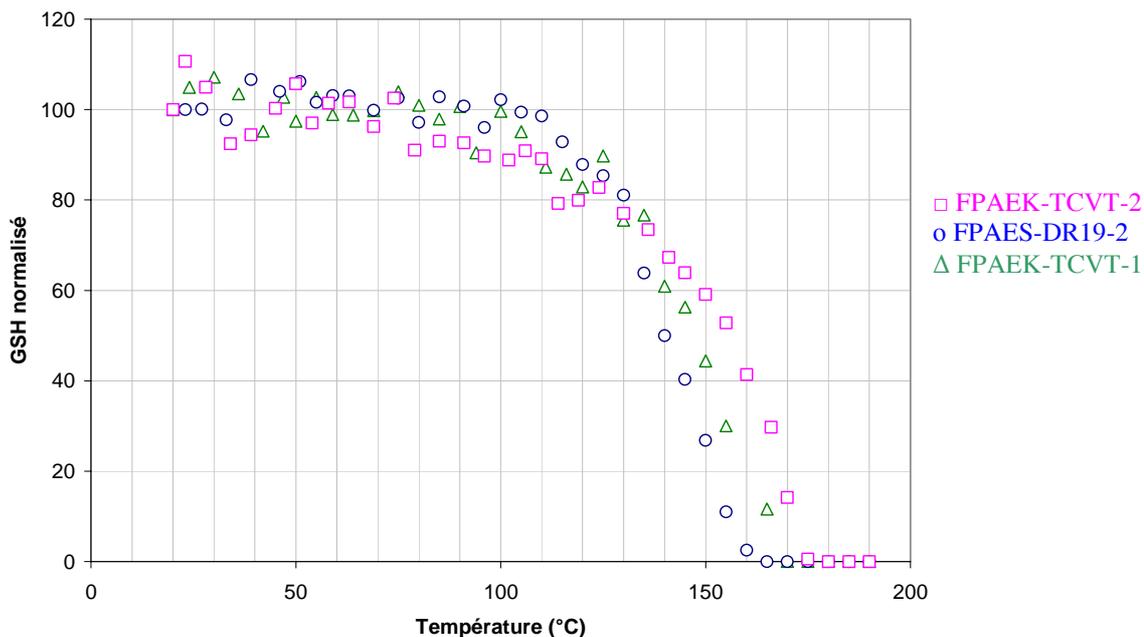


Figure IV-6 : Relaxation thermique des films orientés de copolymères FPAEK-TCVT-2 ( $T_g=187\text{ °C}$ ), FPAES-DR19-2 ( $T_g=171\text{ °C}$ ), FPAEK-TCVT-1 ( $T_g=168\text{ °C}$ )

Dans le cas du copolymère PBA-TCVT illustré dans la figure IV-7, nous remarquons que la relaxation thermique commence autour de  $140\text{ °C}$  et continue aussi jusqu'à la température de  $T_g-10\text{ °C}$ , où nous relaxons les chromophores de la matrice copolymère.

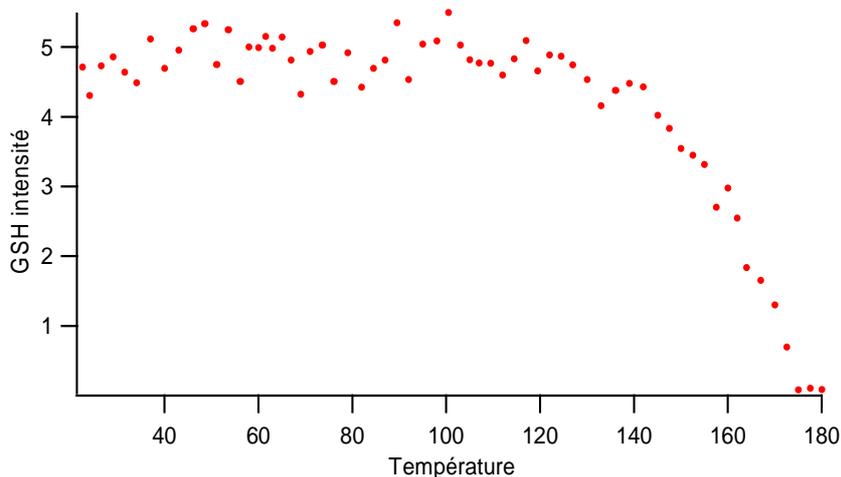


Figure IV-7 : Relaxation thermique des films orientés de copolymères PBA-TCVT

Donc, le copolymère PBA-TCVT montre une meilleure stabilité thermique que les autres séries de copolymères. La stabilité trouvée pour nos copolymères reste comparable à celle trouvée dans la littérature pour le polyuréthane<sup>[21]</sup> et la poly(phénylquinoxaline)<sup>[35]</sup> qui ont une stabilité thermique jusqu'à  $125\text{ °C}$ . Par contre cette stabilité thermique est moindre

par rapport à celle de certains copolymères de polyimides qui ont une stabilité thermique jusqu'au 160 °C <sup>[22]</sup> et 190 °C <sup>[28]</sup>, selon leur structure.

## **4. Conclusion**

Nous avons discuté dans ce chapitre de l'efficacité de nos copolymères pour l'optique non linéaire de second ordre et de leur stabilité thermique. Malgré la chute du signal de second harmonique que nous avons observée dans la chapitre III, nous avons pu obtenir des valeurs de susceptibilité comparables à celles des autres familles de copolymères décrites dans la littérature.

De plus, nous avons trouvé que tous les copolymères fluorés que nous avons étudiés ont une stabilité thermique jusqu'à 130 °C. Bien que moins élevée que celle des polyimides, cette stabilité est suffisante pour beaucoup d'applications.

## 5. Références

- 1- Levine, B. F.; Bethea, C. G., J. Chem. Phys. **1975**, 63, 2666.
- 2- J.L. Oudar, *Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene and highly polar aromatic compounds*; J. Chem. Phys. (**1977**), 67, 446-457.
- 3- Meredith, G. R.; Van Dusen, J. G.; Williams, D. J., *Macromolecules* **1982**, 15, 1385.
- 4- P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage; *effect of dispersion and focusing on the production of optical harmonics*; Phys. Rev. Lett. (**1962**), 8, pp 21-25
- 5- I. Maltey, J. A. Delaire, K. Nakatani, P. Wang, X ; Shi, S. Wu, *Hyperpolarisability of (donor)<sub>2</sub>-acceptor-type molecules determined by EFISHG*; Adv. Mater. for Opt. Elect. (**1996**), 6, pp233-238.
- 6- J. Jerphagnon, S. Kurtz, Maker fringes: a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals, J. Appl. Phys. 40 (4) (**1970**) 1667–1681.
- 7- M.J.S.Dewar, E.G.Zoebisch, E.F.Healy, J.J.P.Steward; AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model; J. Am. Chem. Soc., **1984**, 107, 3902-3906.
- 8- B. A. Sriyanka Mendis, K.M. Nalin de Silva; *Comprehensive study of linear and non-linear optical properties of novel charge transfer molecular systems*, Journal of Molecular Structure, (Theochem), 678, (**2004**), 31–38.
- 9- Amila K. Jeewandara, K.M. Nalin de Silva; *Are donor–acceptor self organised aromatic systems NLO (non-linear optical) active*; Journal of Molecular Structure, (Theochem), 686, (**2004**), 131–136.
- 10- Ch. Bosshard, G. Knöpfle, P. Prêtre, P.Günter; *Second-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced second-harmonic and a solvatochromic method: A comparative study*, J. Appl. Phys. (**1992**), 71, pp 1594-1605.
- 11- E.A. Guggenheim; *A proposed simplification in the procedure for computing electric dipole moments*; transactions of the faraday society; **1949**, 45(8): pp 714-720.
- 12- G.M. Janini, A.H. Katrib; *Determination of the dipole moment of polar compounds in nonpolar solvents*; J. Chem. Ed.; **1983**, 60(12), pp 1087-1088.
- 13- G.S. Chen, C.S. Liu, R. Glaser, J.F. Kauffman; *dipole moment of the nonlinear optical materials NPO and POM*; Chem. Comm.; **1996**, (15), pp1719-1720.
- 14- Eléna Ishow, Cyril Bellaïche, Laurent Bouteiller, Keitaro Nakatani, and Jacques A. Delaire; *Versatile Synthesis of Small NLO-Active Molecules Forming Amorphous Materials with Spontaneous Second-Order NLO Response*; J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 15744-15745.
- 15- Twieg R, Lee V, Miller RD, Moylan C, Prime RB, Chiou G; Polym. Prep. **1994**, 35, (2), 200.
- 16- V.P. Rao, A.K.Y. Jen, K.Y. Wong, K.J. Drost; *Dramatically enhanced second-order non linear optical susceptibilities in (tricyanovinyl)-thiophene derivatives* ; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; 14, 1118, **1993**.
- 17- R.A. Huijts, G.L.J. Hesselink, Chem. Phys. Lett.; 156, 209, **1989**.
- 18- M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J.M. Lehn, J. Zyss; *Very large quadratic nonlinearities in solutions of two push-pull polyene series : effet of the conjugation length and of the end groups*, Chem. Phys.; 133, 323, **1989**.
- 19- H.S. Nalwa, S. Miyata; *Nonlinear optics of organic Molecules and polymers*; CRC PRESS; **1997**.
- 20- D.S. Chemla. J. Zyss; *In nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*; AT&T Academic press, Orlando, vol. 2, **1987**, p 252.
- 21- Hong-Quan Xie , Zhi-Hong Liu, Xu-Dong Huang, Jun-Shi Guo; *Synthesis and non-linear optical properties of four polyurethanes containing different chromophore groups*, European Polymer Journal, 37, (**2001**), 497-505.

- 22- T.-D. Kim, K.-S. Lee, G.U. Lee, O.-K. Kim; *Synthesis and characterization of a novel polyimide-based second-order nonlinear optical material*, Polymer, 41, (2000), 5237–5245.
- 23- Z. Lu, P. Shao, J. Li, J. Hua, J. Qin, A. Qin, C. Ye, *Two novel fluorinated poly(arylene ethers with pendant chromophores for second-order nonlinear optical application*, Macromolecules 37, 7089-7096, **2004**.
- 24- S. Fusco , R. Centore , P. Riccio , A. Quatela , G. Stracci, G. Archetti , H.-G. Kuball; *NLO-active polymers containing triazolo-thiadiazole segments*; Polymer, (2007), 1-6.
- 25- T.-D. Kim, K.-S. Lee, G.U. Lee, O.-K. Kim; *Synthesis and characterization of a novel polyimide-based second-order nonlinear optical material*; Polymer, 41, (2000), 5237–5245.
- 26- Van den Broeck, T. Verbiest, J. Degryse, M. Van Beylen, A. Persoons, C. Samyn; *High glass transition chromophore functionalised polyimides for second-order nonlinear optical applications*, Polymer, 42, (2001), 3315-3322.
- 27- W.N.Leng, Y.M.Zhou, Q.H.Xu, J.Z.Liu; *Synthesis of nonlinear optical side-chain soluble polyimides for electro-optic applications*; Polymer, 42, (2001), 7749-7754.
- 28- Ju-Yeon Lee, Chang Suk Baek, Eun-Ju Park; *Synthesis and nonlinear optical properties of novel Y-type polyimides with enhanced thermal stability of dipole alignment*; European Polymer Journal, 41, (2005), 2107–2116,
- 29- Park, K. H., Lim, J. T., Song, S., Lee, Y. S., Lee, C. J., Kim, N., *Nonlinear optical polymers with novel benzoxazole chromophores*. Reactive and Functional Polym., 40, 177-184, (1999).
- 30- Briers, D., Picard, I., Verbiest, T., Persoons, A., Samyn, C, *Nonlinear optical active poly(adamantly methacrylate-methyl vinyl urethane)s functionalized with phenyltetraene-bridged chromophore*. Polymer, 45, 19-24, (2004).
- 31- Yang, Z., Qin, A., Zhang, S., Ye, C., *Synthesis and characterization of second-order nonlinear optical polyurethane with high thermal stability*, Eur. Polym. J., 40, 1981-1986, **2004**.
- 32- Lee, J.-Y., Bang, H.-B., Kang, T.-S., Park, E.-J., *Molecular design, synthesis and electro-optic properties of novel Y-type polyurethanes with high thermal stability of second harmonic generation*. Eur. Polym. J., 40, 1815-1822, (2004).
- 33- Caruso, U., Casalboni, M., Fort, A., Fusco, M., Panunzi, P., Quatela, A., Roviello, A., Sarcinelli, F., *New side-chain polyurethanes with highly conjugated push-pull chromophores for second order NLO applications*. Opt. Mater., 27, 12, 1800-1810, (2005).
- 34- Ki Hong Park, Jong Tae Lim, Sangyup Song, Yong Suk Lee, Chul Joo Lee, Nakjoong Kim, *Nonlinear optical polymers with novel benzoxazole chromophores V. Linear and crosslinked polyurethanes using nitrothiophene and nitrophenol as electron acceptors*, Reactive & Functional, Polymers, 40, (1999), 177–184.
- 35- Elke Gubbeldmans, Thierry Verbiest, Isabel Picard, Andre Persoons, Celest Samyn, *Poly(phenylquinoxalines) for second-order nonlinear optical applications*, Polymer, 46, (2005), 1784–1795.
- 36- D. Yu, A. Gharavi, L. Yu, *Highly stable copolyimides for second-order nonlinear optics*, Macromolecules, 29, 6139-6142, **1996**.
- 37- T. Verbiest, D.M. Burland, M. Jurich, V.Y. Lee, R.D. Miller, W. Volksen, *Electrooptic properties of side-chain polyimides with exceptional thermal stabilities*, Macromolecules, 28, 4970-4975, **1995**;

**CONCLUSION GENERALE  
ET  
PERSPECTIVES**

## Conclusions générales et perspectives

Dans cette conclusion, nous présentons le bilan des résultats obtenus au cours de cette thèse, et les perspectives des ces travaux de thèse, qui avait l'objectif de présenter une nouvelle famille de copolymères fluorés pour l'optique non linéaire quadratique en vue d'applications dans le domaine de télécommunications, grâce à leurs faibles pertes optiques à 1,55  $\mu\text{m}$ , et leur faible biréfringence. Cette famille de copolymères est née au sien d'une collaboration internationale entre le laboratoire PPSM à l'ENS-Cachan et le laboratoire ICPET à Ottawa, Canada.

Dans la première partie, la conception et la synthèse de cette famille de copolymères fluorés, ainsi que la synthèse de quelques chromophores a été réalisée. En choisissant quelques chromophores commerciaux compatibles avec la possibilité de greffage sur ces polymères fluorés, nous avons obtenu des séries de copolymères fluorés actifs en optique non linéaire de second ordre.

Après avoir synthétisé ces séries de copolymères fluorés, nous avons étudié leurs propriétés thermiques et optiques. Et après la préparation des films, leurs propriétés physico-chimiques et optiques linéaires ont été présentées. Plusieurs résultats ont été obtenus:

- Les fractions molaires de chromophores dans les copolymères ont été déterminées par analyse des spectres de RMN du fluor; les fractions molaires des chromophores dans les copolymères synthétisés varient entre 10 - 75%.
- La distribution des masses molaires en nombre a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique; nous avons obtenu des masses molaires modérées entre 6000 et 50000  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Les copolymères montrent des températures de transition vitreuse supérieures à 160 °C (mesurées par DSC), et des stabilités thermiques jusqu'à 250 °C sous air (mesuré par TGA).
- Les films préparés à partir des différents copolymères montrent une rugosité faible autour de 1 nm.

- Les spectres d'absorption des films préparés à partir des différents copolymères montrent une couverture spectrale de 450 nm jusqu'à 640 nm.
- Les indices de réfraction ont été déterminés par ellipsométrie à 1907 nm; ils varient entre 1,50 et 1,60 pour les différents films de copolymères fluorés.

Suite à la caractérisation physicochimique des différents copolymères synthétisés, nous avons étudié l'évolution du signal de second harmonique. Nous avons orienté nos films en utilisant une technique qui consiste à établir le champ électrique par décharge corona dans une enceinte chauffante. Un laser à une longueur d'onde de 1907 nm a été utilisé tout au long de notre travail pour sonder l'apparition de la réponse non linéaire qui indique le degré d'orientation des chromophores. Le suivi du signal de second harmonique a montré les résultats suivants :

- Après l'optimisation des conditions de l'orientation, nous avons choisi de travailler avec une haute tension de 5 kV, en chauffant l'échantillon jusqu'à une température de 10 °C à 20 °C en dessous de la température de transition vitreuse des différents copolymères.
- La croissance du signal de second harmonique a été observée au début du cycle de l'orientation, pendant le chauffage, puis a été suivie par une stabilisation du signal au maximum. Mais au cours de refroidissement, nous avons observé une chute du signal lorsque la température de l'échantillon redescend en dessous 120 °C dans les copolymères des séries FPAEK-TCVT, FPAES-TCVT. La perte du signal était de 70 % du maximum. Donc, nous avons étudié cette chute et les paramètres qui influent sur son amplitude :
  - La variation de la vitesse de refroidissement n'a pas provoqué un changement dans l'allure de la chute et la perte du signal de second harmonique;
  - la réversibilité de ce phénomène, qui montre un comportement de commutateur, a été observée pendant plusieurs cycles d'orientation (sans diminution de l'intensité du signal);
  - en jouant sur la structure du copolymère, nous avons remarqué que :
    - l'introduction de liaisons flexibles entre les chromophores et la chaîne principale (cas des séries de copolymère FPAES-DR19 et le FPAES-di-TCVT),

ou dans la chaîne principale (cas de copolymère FPAEAlkyl-Ph-DFMN) conduit à une diminution de l'amplitude de la chute.

- la diminution du nombre de groupes polaires de la chaîne principale (cas de copolymère PBA-TCVT) ralentit la chute mais elle ne l'annule pas;
  - l'attachement des chromophores en chaîne pendante par des liaisons souples (le cas des séries de copolymère FPAES-DR1 et de copolymère FPAES-mono-TCVT) diminue la chute jusqu'à son annulation, selon le chromophore utilisé.
- La recherche des causes de cette chute a conduit à étudier plusieurs hypothèses :
- la morphologie amorphe des copolymères avant et après l'orientation a été confirmée par diffraction de rayon X. ce qui nous a permis d'éliminer l'hypothèse d'une cristallisation du film.
  - l'existence d'un autre type relaxation, que la transition vitreuse dans la matrice du copolymère a été recherchée par analyse thermique qui n'a rien montré. Mais l'analyse thermodiélectrique a permis de détecter au moins deux relaxations: la transition vitreuse, et une sous-transition autour de 120 °C. La relaxation de sous-transition vitreuse a lieu à une température correspondant à celle enregistrée pour la chute du signal de GSH, ce qui indique qu'elle joue un rôle important dans cette chute, voire qu'elle en est la cause. L'énergie d'activation très forte de cette transition confirme que l'interaction inter-chaîne entre les chromophores est la cause principale de la chute. Cela qui est confirmé par la simulation numérique qui a montré que l'interaction intrachaîne entre les dipôles existe, mais que la barrière énergétique à franchir pour changer la conformation est faible.
  - Donc, ce sont les interactions inter-chaînes qui sont fortes et qui vont être à l'origine de la transition secondaire.

Enfin, malgré la chute du signal de second harmonique que nous venons de décrire, nous a pu obtenir des valeurs de susceptibilité comparables à celles des autres familles de copolymères décrites dans la littérature, de l'ordre de 7,5 pm/V. De plus, cette famille de copolymères fluorés a montré une stabilité thermique jusqu'à 130 °C. Bien que moins élevée que celle des polyimides, cette stabilité est suffisante pour beaucoup d'applications.

La chute du signal, décrite et analysée ci-dessus, nous a poussé à étudier le comportement étrange de ces copolymère qui n'était pas décrit auparavant, ce qui va nous aider à développer cette famille qui a des propriétés intéressantes pour les applications en télécommunications.

Ce travail pourrait être poursuivi dans deux directions:

- La première, c'est l'étude de la possibilité de réticuler le copolymère à haute température au dessus de 120 °C, pour éviter la chute observée du signal de GSH; nous avons envisagé la réticulation thermique, mais le problème consiste à trouver des groupes réticulables qui commencent à réticuler autour de 150°C, ce qui n'est pas évident. Donc, la réticulation photochimique sera plus probable pour réticuler cette famille de copolymères.
- La deuxième, c'est l'utilisation de la méthode d'orientation photo-assistée, qui offre la possibilité de faire l'orientation à basse température en utilisant une lumière polarisée. Cette méthode, qui est surtout efficace si elle met en œuvre l'isomérisation E/Z des chromophores azoïques, a l'avantage de pouvoir être réalisée à température ambiante; si la force des interactions inter-chaînes l'autorise, l'orientation photo-assistée permettrait peut-être d'obtenir des susceptibilité plus élevées.

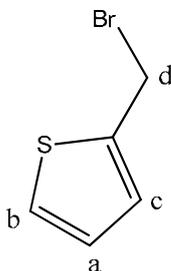
# **ANNEXES**

## Annexe

### Protocoles de Synthèses

#### Synthèse de 2- bromomethylthiophène

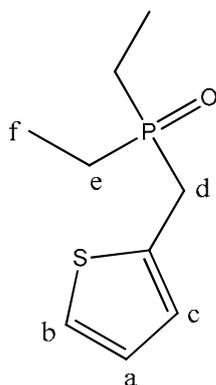
Dans un ballon de 250 mL équipé d'un réfrigérant, on mélange 10 g de 2-methylthiophène (0,102 mol) et 16,3 g de N-bromosuccinimide (0,092 mol) dans 120 mL de tétrachlorométhane, et on introduit 0,4 g de peroxyde de benzoyle. On chauffe à 75 °C pendant 2 h sous atmosphère d'azote. Après refroidissement, on filtre la solution, et on le lave avec une solution d'hydroxyde de sodium 3N. Après concentration de la solution, 13 g (70 %) de 2- bromomethylthiophène sont obtenus sous forme d'un liquide par distillation sous vide (50 °C, 3mmHg).



RMN (CDCl<sub>3</sub>) : 7,31 (1H, a), 7,10 (1H, b), 6,93 (1H, c), 4,75 (2H, d)

#### Synthèse de diethyl thiophène-2-ylmethylphosphonate

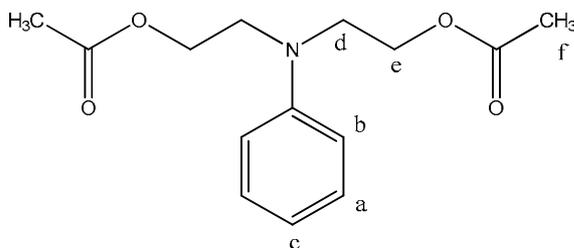
Dans un ballon de 100 mL, on met 10 g (56,5 mmol) de 2- bromomethylthiophène, et 10,3 g (62 mmol) de triethyl phosphite. On chauffe le mélange sous agitation à 80 °C pendant 16 h. 12,5 g (94 %) de diethyl thiophène-2-ylmethylphosphonate sont obtenus sous forme d'un liquide par distillation sous vide (3 mm Hg).



RMN (CDCl<sub>3</sub>) : 6,96 (1H, a), 6,75 (2H, b,c), 3,85 (4H, e), 3,15 (2H, d), 1,06 (6H, f)

### Synthèse de 4-[N-N-Bis[2-(acétyloxy)éthyl]amino] benzene

Dans un ballon de 500 mL équipé d'un réfrigérant, on dissout 26 g de N-phenyldiéthanolamine (0,14 mol) dans 100 mL de dichlorométhane, et on introduit 43,9 g (0,43 mol) d'anhydride acétique et 32 g (0,40 mol) de pyridine. L'ensemble est porté à reflux pendant 24 h. Après refroidissement, la solution produite est lavée à l'eau. Après décantation, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium, ensuite on a concentré la solution, et on purifie le produit final par distillation sous vide (80 °C, 3 mmHg). On obtient 30 g (80 %) de 4-[N-N-Bis[2-(acétyloxy)éthyl]amino] benzene sous forme d'un liquide jaune.

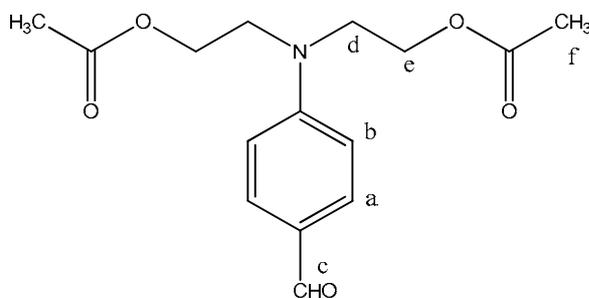


RMN (CDCl<sub>3</sub>) : 7,2 (2H, b), 6,8 (3H, a,c), 4,3 (4H, d), 3,6 (4H, e), 2,1 (6H, f)

### Synthèse de 4-[N-N-Bis[2-(acétyloxy)éthyl]amino] benzaldehyde

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 20 mL de DMF anhydre, et on refroidit le ballon dans un bain de glace. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 12,7 g (0,085 mol) de l'oxchlorure de phosphore sous agitation. Après 30 minutes, on introduit 20 g (0,075 mol) de 4-[N-N-Bis[2-(acétyloxy)éthyl]amino] benzene, puis, le mélange est chauffé à 90 °C pendant 2 h. Après refroidissement, on verse la solution dans un béccher qui contient des morceaux de

glace, puis on neutralise la solution, jusqu'à pH entre 6 et 8, en ajoutant goutte à goutte une solution d'acétate de sodium saturé. On extrait le produit par l'acétate d'éthyle. Après 3 lavages à l'eau, on sèche la solution sur sulfate de sodium, et on obtient 20 g (90%) de 4-[N-N-Bis[2-(acétyloxy)éthyl]amino] benzaldehyde sous forme d'un solide jaune après l'évaporation du solvant.



RMN (CDCl<sub>3</sub>) : 9,7 (CHO, c), 7,7 (2H, b), 6,8 (3H, a), 4,2 (4H, d), 3,7 (4H, e), 2,0 (6H, f)

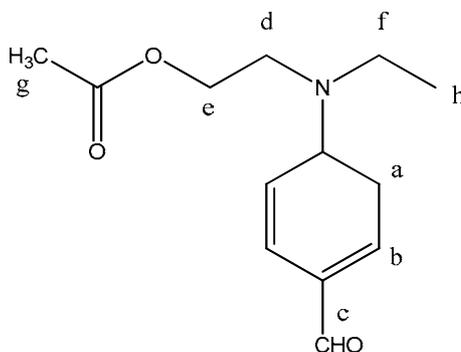
## **Synthèse de (E)-2,2'-(4-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)phenylazanediyl) diethanol**

Dans un ballon de 250 mL, on introduit 8 g (27,2 mmol) de 4-[N-N-Bis[2-(acétyloxy)éthyl]amino] benzaldehyde, et 3,7 g (27,2 mmol) de t-butanolate de potassium. On les mélange avec 70 ml de THF anhydre. Ensuite, dans un erlenmeyer de 100 mL, on mélange 6,4 g (27,2 mmol) de diethylthiophène-2-ylmethylphosphonate avec 20 mL de THF anhydre, puis on ajoute cette solution sur le ballon goutte à goutte avec agitation. Après le ballon est chauffé à 70 °C pendant 24 h. Après refroidissement, on ajoute le dichlorométhane pour extraire la phase organique. Après évaporation du maximum de solvant, on ajoute 150 mL de méthanol, puis 3 g (0,075 mol) d'hydroxyde de sodium dans 30 mL d'eau sont ajoutés à la solution précédente. On chauffe le mélange à 90 °C pendant 3 h. Après concentration de la solution, on ajoute un peu d'eau pour faciliter la précipitation. 4,7 g (60 %) de (E)-2,2'-(4-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)phenylazanediyl)diethanol sont obtenus.



## Synthèse de l'acetate 2-(ethyl(4-formylphenyl)amino)ethyl

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 20 mL de DMF anhydre, et on refroidit le ballon dans un bain de glace. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 12,7 g (0,085 mol) de l'oxychlorure de phosphore sous agitation. Après 30 minutes, on introduit 17 g (0,075 mol) de l'acetate 2-(ethyl(phenyl)amino)ethyl, puis le mélange est chauffé à 90 °C pour 2 h. Après refroidissement, on verse la solution dans un bécher qui contient des morceaux de glace, puis on neutralise la solution, jusqu'à pH entre 6 et 8, en ajoutant goutte à goutte une solution d'acétate de sodium saturé. On extrait le produit par l'acétate d'éthyle. Après 3 lavages à l'eau, on sèche la solution sur sulfate de sodium, et on obtient 20 g (90%) de l'acetate 2-(ethyl(4-formylphenyl)amino)ethyl sous forme de solide jaune après l'évaporation du solvant.

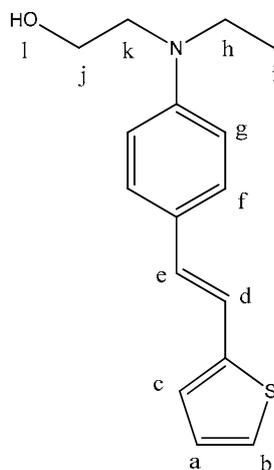


RMN (CDCl<sub>3</sub>) : 9,7 (CHO, c), 7,8 (2H, b), 6,6 (2H, a), 4,2 (2H, d), 3,5 (2H, e), 3,2 (2H, f), 2,0 (3H, g), 1,1 (3H, h).

## Synthèse de (E)-2-(ethyl(4-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)phenyl)amino)ethanol

Dans un ballon de 250 mL, on introduit 6,95 g (27,2 mmol) de l'acetate 2-(ethyl(4-formylphenyl)amino)ethyl, et 3,7 g (27,2 mmol) de t-butanolate de potassium. On les mélange avec 70 ml de THF anhydre. Ensuite, dans un erlenmeyer de 100 mL, on mélange 6,4 g (27,2 mmol) de diethylthiophène-2-ylmethylphosphonate avec 20 mL de THF anhydre, puis on ajoute cette solution sur le ballon goutte à goutte sous agitation. Après le ballon est chauffé à 70 °C pendant 24 h. Après refroidissement, on ajoute le dichlorométhane pour extraire la phase organique. Après évaporation du maximum de solvant, on ajoute 150 mL de méthanol, puis un solution de 2 g (50 mmol) d'hydroxyde de sodium dans 30 mL d'eau est ajouté à la

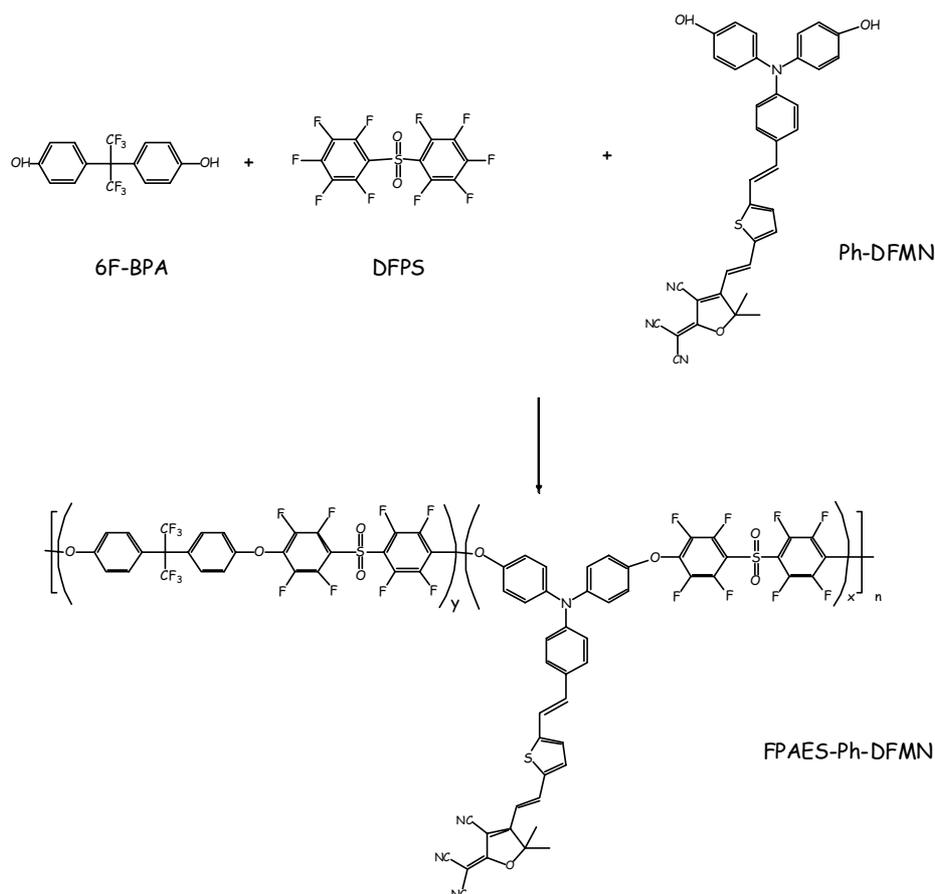
solution précédente. On chauffe le mélange à 90 °C pendant 3 h. Après concentration de la solution, on ajoute un peu d'eau pour faciliter la précipitation. 2,3 g (30 %) de (E)-2-(ethyl(4-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)phenyl)amino)ethanol sont obtenus.



RMN(CDCl<sub>3</sub>): 7,33 (3H, b,f), 7,06 (3H, c,g), 6,78 (1H, a), 6,66 (2H, e,d), 4,77 (1H, l), 4,2 (2H, k), 3,52 (4H, h,j), 1,1 (4H, i)

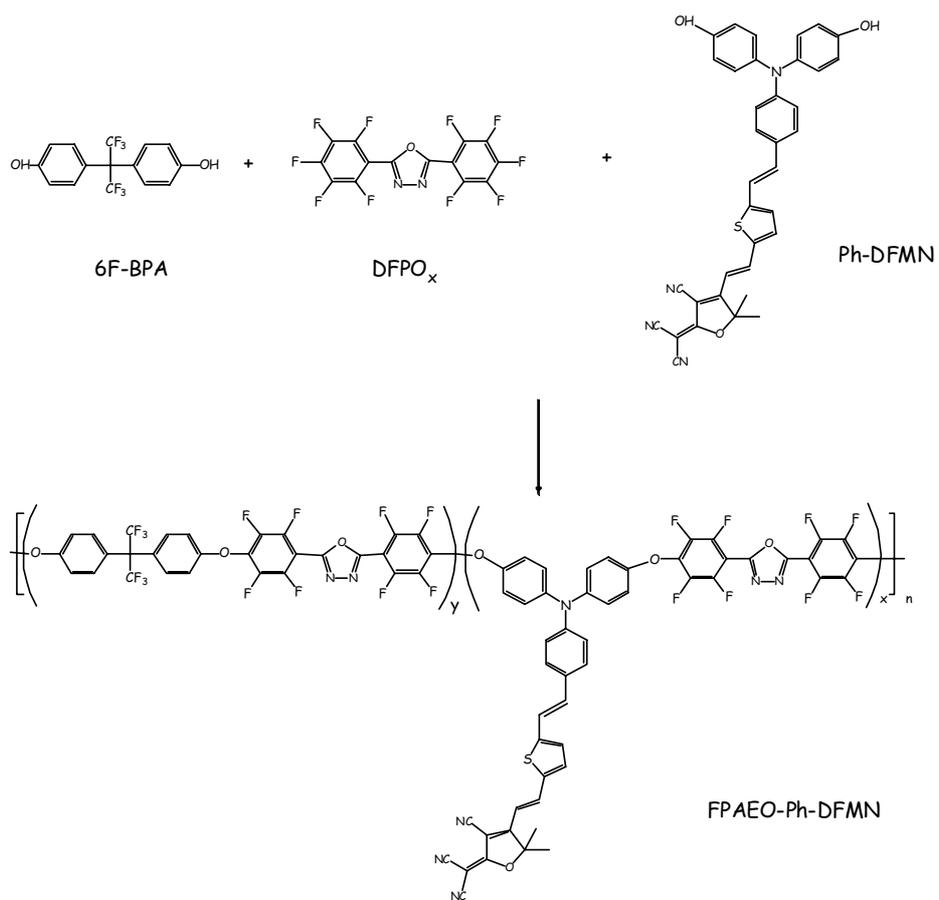
### **Synthèse de copolymère FPAES-Ph-DFMN-6**

Dans un ballon de 25 mL, on introduit 0,40 g (1,01 mmol) de DFPS, 0,168 g de 6F-BPA (0,50 mmol), 0,193 g de Ph-DFMN (0,50 mmol), et 0,457 de CsF (3,0 mmol) séché sous vide à 50 °C pendant 30 min. On ferme le ballon et on crée le vide dedans ensuite on le remplit avec l'Argon. Après on introduit 6 mL de DMAc anhydre dans le ballon, on laisse le mélange sous agitation pendant 4h à température ambiante. Après centrifugation de la solution pour isoler le catalyseur, on purifie le copolymère par une précipitation dans l'éthanol; le copolymère FPAES-Ph-DFMN obtenu se présente sous forme d'une poudre bleue, qu'on le sèche sous vide pendant 12 h. on obtient 0,7 g (rendement 91 %) de copolymère.

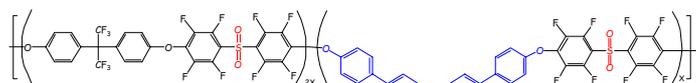


## Synthèse de copolymère FPAEO-Ph-DFMN-4

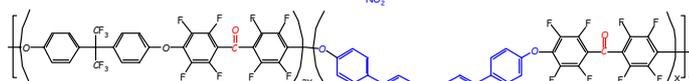
Dans un ballon de 25 mL, on introduit 0,406 g (1,01 mmol) de DFPO<sub>x</sub>, 0,084 g de 6F-BPA (0,25 mmol), 0,290 g de Ph-DFMN (0,75 mmol), et 0,457 de CsF (3,0 mmol) séché sous vide à 50 °C pendant 30 min. On ferme le ballon et on crée le vide dedans ensuite on le remplit avec l'Argon. Après on introduit 6 mL de DMAc anhydre dans le ballon, on laisse le mélange sous agitation pendant 4h à température ambiante. Après centrifugation de la solution pour isoler le catalyseur, on purifie le copolymère par une précipitation dans l'éthanol; le copolymère FPAEO-Ph-DFMN obtenu se présente sous forme d'une poudre bleue, qu'on le sèche sous vide pendant 12 h. on obtient 0,72 g (rendement 92 %) de copolymère.



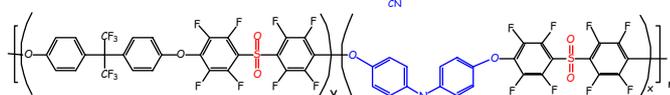
## Structures des différents copolymères étudiés



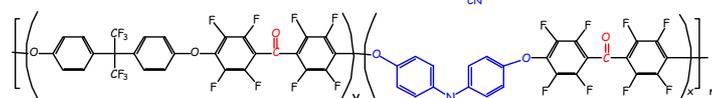
FPAES-Azo-NO<sub>2</sub>



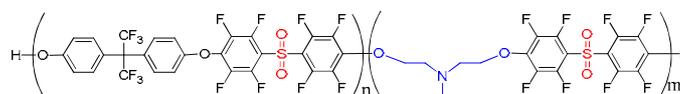
FPAES-Azo-CN



FPAES-TCVT



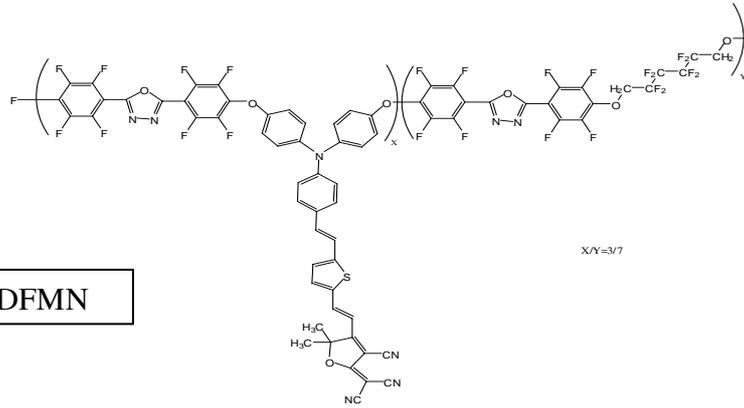
FPAEK-TCVT



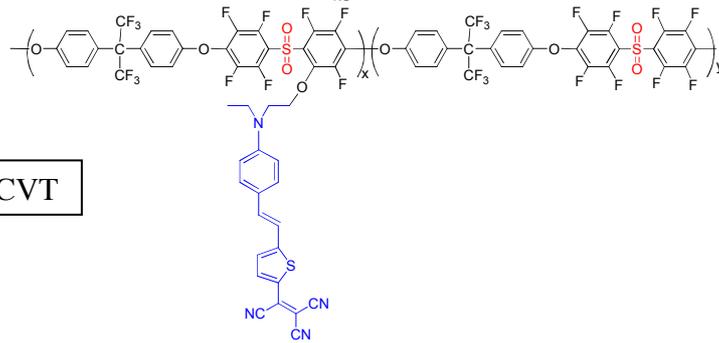
FPAES-DR1-19



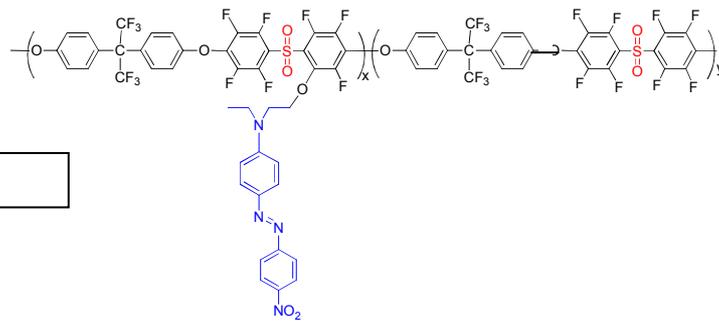
FPAES-di-TCVT



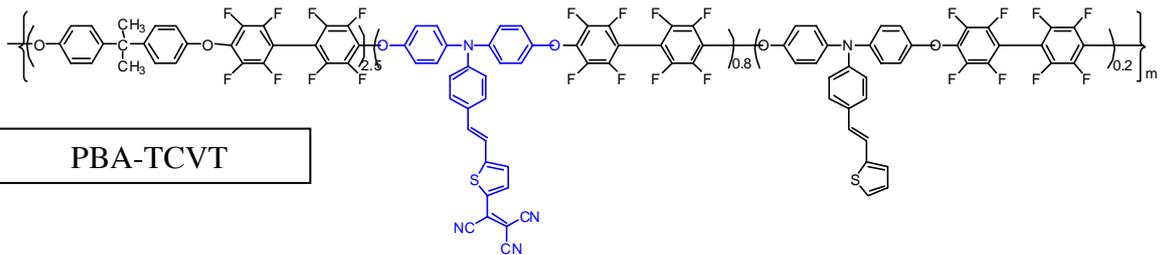
FPAEAlkyl-Ph-DFMN



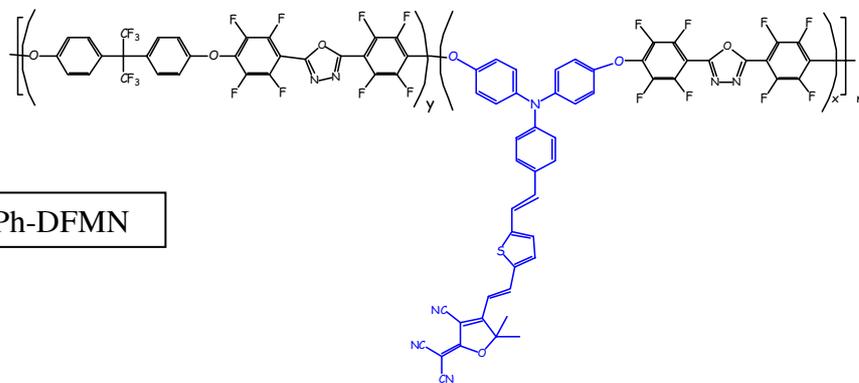
FPAES-mono-TCVT



FPAES-DR1



PBA-TCVT



FPAEO-Ph-DFMN