



HAL
open science

Systèmes performants pour la limitation optique large bande dans le visible et le proche infrarouge

Bertrand Cao

► **To cite this version:**

Bertrand Cao. Systèmes performants pour la limitation optique large bande dans le visible et le proche infrarouge. Physique Atomique [physics.atom-ph]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2009. Français. NNT: . tel-00363735

HAL Id: tel-00363735

<https://theses.hal.science/tel-00363735>

Submitted on 3 Mar 2009

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.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 09 janvier 2009

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Normale Supérieure de Cachan

(Spécialité : Sciences Physiques)

Systèmes performants pour la limitation optique large bande dans le visible et le proche infrarouge

par

Bertrand Cao

Composition du jury :

E. DELEPORTE	Professeure - ENS Cachan	Présidente
S. PAROLA	Professeur - Université de Lyon I	Rapporteur
B. SAHRAOUI	Professeur - Université d'Angers	Rapporteur
J. DELAIRE	Professeur - ENS Cachan	Directeur de thèse
G. LEMERCIER	Professeur - Université de Reims	Examinateur
D. RIEHL	Ingénieur opticien - DGA, Arcueil	Examinateur

Il faut agir...

Table des matières

Introduction générale	5
1 La limitation optique	7
1.1 Introduction	7
1.2 La menace laser	8
1.3 Vulnérabilité de l'œil au rayonnement laser	10
1.4 La protection de l'observation	11
1.4.1 Protections passives	11
1.4.2 Protections actives (déclenchées)	12
1.4.3 Protections autodéclenchées	12
1.5 Mécanismes physiques pour la limitation optique	13
1.5.1 Absorption non linéaire	14
1.5.1.1 Absorption à deux photons	14
1.5.1.2 Absorption saturable inverse	15
1.5.2 Réfraction non linéaire	15
1.5.2.1 Réponse électronique non-résonante	16
1.5.2.2 Effets thermiques	16
1.5.2.3 Réorientation moléculaire	17
1.5.3 Diffusion non linéaire	17
1.5.3.1 Diffusion non linéaire par désadaptation d'indice	17
1.5.3.2 Diffusion non linéaire par changement de phase	18
1.5.4 Autres effets et dispositifs	18
1.5.4.1 "Beam fanning" photoréfractif	19
1.5.4.2 Autofocalisation photoréfractive	19
1.6 Conclusion	20
2 Chromophores absorbant à deux photons pour la limitation optique	21
2.1 Introduction	21
2.2 Formalisme de l'optique non linéaire	22
2.3 L'absorption à deux photons	23
2.3.1 Approche phénoménologique	23
2.3.2 Section efficace d'ADP	24
2.4 Effets et applications de l'absorption à deux photons	25
2.4.1 Le laser pompé à deux photons	25
2.4.2 La microscopie par excitation à deux photons	25
2.4.3 La microfabrication en trois dimensions	26
2.4.4 Le stockage optique en trois dimensions	27
2.4.5 La thérapie photodynamique	27
2.4.6 La limitation optique	28

2.5	Ingénierie moléculaire des chromophores	30
2.5.1	Les systèmes conjugués linéaires	32
2.5.2	Molécules dipolaires (“push-pull”)	33
2.5.3	Molécules quadripolaires	35
2.5.4	Molécules octupolaires	36
2.6	Conclusion	37
3	Mise en œuvre et caractérisations de dérivés fluorènes	39
3.1	Introduction	39
3.2	L’approche oligomère de fluorène	39
3.3	Dendrimères et molécules en “V” à base de 9,9-dihexylfluorène	43
3.3.1	Les dendrimères	43
3.3.2	Architecture des dendrimères	43
3.3.3	Dendrimères de type X-DHF(DY) et molécules C2V(n=X)	46
3.3.4	Résultats expérimentaux à un photon	47
3.3.5	Résultats expérimentaux à deux photons	47
3.3.6	Transmission linéaire	48
3.3.7	Limitation optique	49
3.4	Composés organométalliques à ligands de type 5-oligofluorène-phénanthroline	54
3.4.1	Structure de l’oligo(9,9-dihexylfluorène)	54
3.4.2	Structure de la 1,10-phénanthroline	55
3.4.3	Structure du 5-oligofluorène-phénanthroline	55
3.4.4	Structure des complexes à ligands dérivés de la phénanthroline	56
3.4.5	Les états électroniques des complexes ruthénium (II)	57
3.4.6	Absorption des complexes Ru(Phen) ₃ (PF ₆) ₂	59
3.4.7	États excités des complexes Ru(Phen) ₃ (PF ₆) ₂	60
3.4.8	Les complexes Ru(P-(F) _n) ₃ (PF ₆) ₂	61
3.4.9	Les complexes Ru(P≡-(F) _n) ₃ (PF ₆) ₂	63
3.4.10	Résultats expérimentaux à un photon	63
3.4.11	Résultats expérimentaux à deux photons	67
3.4.12	Transmission linéaire	69
3.4.13	Limitation optique	70
3.4.14	Mise en évidence de l’absorption transitoire des états ³ MLCT	74
3.5	Conclusion	79
4	Les nanotubes de carbone pour la limitation optique	81
4.1	Introduction	81
4.2	La découverte des nanotubes	82
4.3	Structure géométrique des nanotubes	83
4.4	Synthèse de nanotubes de carbone	86
4.4.1	Principe de la synthèse par arc électrique	86
4.4.2	Principe de la synthèse par ablation laser	87
4.4.3	Principe de la méthode solaire	88
4.4.4	Principe de la décomposition catalytique	88
4.5	Limitation optique des nanotubes de carbone	89
4.6	Fonctionnalisation des nanotubes de carbone	91
4.7	Association des nanotubes de carbone avec des nanoparticules d’or	92
4.7.1	Propriétés optiques des nanoparticules d’or	92
4.7.2	Combinaison de nanotubes MWNTs et de nanoparticules d’or	93

4.7.3	Transmission linéaire	95
4.7.4	Limitation optique	95
4.8	Fullerènes et fullerènes modifiés	97
4.8.1	Propriétés optiques non linéaires des fullerènes	97
4.8.2	Synthèse du dérivé MC ₆₀	98
4.8.3	Absorption linéaire	99
4.8.4	Transmission linéaire	100
4.8.5	Limitation optique	100
4.8.6	Absorption transitoire avec excitation nanoseconde	102
4.9	Association des nanotubes de carbone avec les fullerènes modifiés	103
4.9.1	Solubilisation des nanotubes de carbone dans le chloroforme	103
4.9.2	Fonctionnalisation des nanotubes SWNTs avec des fullerènes modifiés	103
4.9.3	Spectroscopie de diffusion Raman	104
4.9.4	Transmission linéaire	106
4.9.5	Limitation optique	106
4.9.6	Dynamique : absorption transitoire avec excitation picoseconde	108
4.9.7	Origine de l'efficacité accrue en limitation de SWNT-MC ₆₀	110
4.10	Conclusion	111
	Conclusions et perspectives	115

Introduction générale

Le développement rapide de sources laser impulsionnelles et accordables en longueur d'onde a fait naître le besoin de protéger les détecteurs optiques d'une éventuelle détérioration en limitant le flux transmis par les systèmes d'observation. Le domaine de la limitation optique consiste donc à concevoir des systèmes dont la transmission décroît fortement avec l'intensité incidente pour maintenir le flux transmis en dessous du seuil de dommage des détecteurs en des temps de l'ordre de la nanoseconde, voire moins. De tels temps de réaction interdisent l'utilisation d'une chaîne de détection/commande électronique, trop lente, et imposent une auto commutation rapide du limiteur face à l'accroissement de l'intensité incidente. Des effets optiques non linéaires répondent à cette condition d'auto déclenchement ultra rapide et il n'est donc pas étonnant que nous retrouvions de tels effets dans la plupart des limiteurs optiques actuels.

L'utilisation de processus optiques non linéaires s'est imposée comme une évidence, en particulier avec le développement de nouveaux matériaux moléculaires en tant que matériaux fonctionnels pour l'opto-électronique. De plus, les possibilités de la chimie alliées à l'ingénierie moléculaire ouvrent la voie à la réalisation de matériaux optimisés dans leur fonctionnalité depuis l'échelle de la molécule (nanomètres) jusqu'à celle du composant (millimètres). Dans ce cadre, de nombreuses recherches se sont focalisées sur la conception et la synthèse de matériaux moléculaires possédant dans des zones spectrales données, une forte réponse en optique non linéaire (ONL) et notamment en absorption à deux photons (ADP).

D'autre part, les technologies basées sur l'absorption à deux photons ont pris un grand essor grâce à leurs nombreuses applications, en particulier dans le domaine de la limitation optique. Il paraît donc primordial d'obtenir des chromophores possédant des sections efficaces d'absorption à deux photons importantes. De nombreuses recherches ont été menées pour établir une relation entre la structure et les propriétés non linéaires afin de faciliter la conception et la synthèse de nouvelles molécules plus actives. Ces recherches se sont, dans un premier temps, centrées sur les matériaux dipolaires puis sur les molécules quadripolaires. Depuis le début des années 1990, les molécules octupolaires ont attiré l'attention des chercheurs. C'est dans ce contexte que depuis quelques années l'équipe "Chimie pour l'Optique" du laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon (C. Audraud, G. Lemercier) s'intéresse à l'ingénierie moléculaire pour l'optique non linéaire et plus particulièrement à l'absorption à deux photons, certains des édifices moléculaires qu'ils ont développés seront étudiés pour leurs performances en limitation optique.

Une autre voie prometteuse pour la limitation optique est la mise en œuvre de nanotubes de carbone en suspension dans un liquide. Le mécanisme de diffusion non linéaire à l'origine de la limitation optique des nanotubes de carbone en fait l'un des limiteurs optiques les plus performants. À cela s'ajoute une efficacité large bande et une excellente neutralité colorimétrique qui les rendent particulièrement intéressants. De plus leur domaine temporel d'efficacité, s'étendant de la nanoseconde à plusieurs microsecondes, est particulièrement bien adapté aux durées d'im-

pulsion des sources laser utilisées dans les applications militaires, même s'ils sont inefficaces en régime subnanoseconde du fait de leur temps d'activation.

Dans le but de développer des systèmes de protection efficaces contre les agressions laser, diverses stratégies ont été explorées afin d'optimiser les performances des nanotubes pour la limitation optique, grâce à un réseau multidisciplinaire faisant intervenir l'équipe du Service des Molécules Marquées du CEA Saclay (C. Mioskowski, E. Doris) pour la modification chimique des nanotubes, le laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN) de l'Université de Montpellier (E. Anglaret) pour la caractérisation structurale des nanotubes, le laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) de l'École Normale Supérieure de Cachan (J. Delaire) pour les études photophysiques et le département Lasers, Optique et Thermo-optique de la DGA Arcueil pour l'étude de la limitation optique. Cette démarche s'enrichit depuis peu des apports de la fonctionnalisation qui ouvrent la voie à de nouveaux concepts fondés sur la combinaison des propriétés intrinsèques de groupements chimiques fonctionnels et des effets liés à la forme ainsi qu'à l'environnement des molécules. Ainsi, la combinaison des nanotubes et d'absorbeurs à deux photons (ADP) en co-solution s'est avérée particulièrement intéressante pour la protection large bande sur tout le visible.

Le chapitre I positionne le contexte de la problématique rencontrée et décrit à quels besoins le présent travail tente de répondre. Un bref rappel sera fait sur le risque laser, puis nous nous intéresserons à la vulnérabilité des capteurs. Les diverses protections existantes seront ensuite présentées, ainsi que les différents mécanismes de limitation optique.

Les chapitres II et III seront consacrés aux chromophores absorbant à deux photons. Dans le deuxième chapitre, le formalisme de l'optique non-linéaire sera introduit afin de définir correctement ce que nous entendons par "absorption à deux photons". Ceci nous permettra également de nous familiariser avec l'optique non-linéaire et nous aidera à mieux comprendre les mécanismes responsables de la limitation optique dans ces chromophores. Les principes de base de l'ingénierie moléculaire de ces matériaux seront brièvement exposés. Dans le troisième chapitre, nous décrirons les chromophores à base de dérivés fluorènes que nous avons étudiés, en détaillant la stratégie d'optimisation de leurs propriétés optiques qui a guidé les choix de synthèse. Cette stratégie a amené à développer plusieurs familles différentes : Systèmes branchés purement organiques à base de fluorène (molécules octupolaires et en "V", dendrimères) optimisés pour le visible, et complexes organométalliques pour le proche infrarouge. Nous présenterons et discuterons en détail les mesures de limitation optique que nous avons effectuées sur ces chromophores. Enfin, une étude de spectroscopie des états excités, s'appuyant sur des expériences pompe-sonde polychromatiques résolues en temps, approfondira notre compréhension des mécanismes à l'origine de la limitation optique des complexes organométalliques.

Nous présenterons dans le chapitre IV de ce mémoire l'étude des combinaisons de nanotubes de carbones avec d'autres matériaux optiquement non linéaires que nous avons mises en œuvre afin d'induire des effets coopératifs susceptibles d'améliorer les performances de limitation optique. Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur les nanotubes de carbone combinés avec des nano-particules d'or puis dans un second temps nous aborderons l'étude d'un nouveau système hybride nanotube de carbone/fullerène C_{60} . Dans ce dernier système, les chromophores absorbateurs saturables inverses sont directement greffés à la surface des nanotubes. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence un effet coopératif résonnant entre les deux entités, pour lequel nous proposerons une interprétation physique basée sur un mécanisme de recombinaison Auger.

Chapitre 1

La limitation optique

1.1 Introduction

L'apparition du laser dans les années 60 [1, 2] a permis d'accéder à une nouvelle source de lumière aux propriétés uniques, dont la monochromaticité et la grande cohérence permettent d'en concentrer la puissance dans le temps et dans l'espace. La conséquence directe de cette cohérence spatiale hors du commun est l'intensité lumineuse colossale susceptible d'être émise par un laser. En concentrant la puissance lumineuse fournie dans le temps et dans l'espace, celle-ci peut atteindre des valeurs de l'ordre de 1 GW.cm^{-2} [3]. Ceci correspond à une amplitude du champ électrique de $5 \times 10^7 \text{ V.m}^{-1}$ [4, 5]. Cette valeur n'est plus négligeable devant le champ électrique qui lie électrons et noyaux au niveau microscopique ($\sim 5 \times 10^{11} \text{ V.m}^{-1}$) [6]. Les interactions entre onde électromagnétique et matériau diélectrique mènent alors à des comportements complexes et singuliers que sont l'absorption, la réfraction et la diffusion non-linéaires, pour ne citer que les effets les plus connus. C'est de ce type d'effets dont traite l'optique non-linéaire [7, 8, 9].

La recherche de puissances instantanées toujours plus grandes a conduit au développement de sources accordables en longueur d'onde à durées d'impulsion de plus en plus courtes (nanoseconde, picoseconde et même femtoseconde). Dans le cas des lasers à impulsions femtosecondes ou même picosecondes, la densité spatiale de puissance du faisceau peut atteindre des valeurs extrêmement élevées (de l'ordre du TW.cm^{-2}) [10], mais la densité d'énergie véhiculée par une seule impulsion reste relativement faible (inférieure au J.cm^{-2}). Dans ce genre de régime, les effets non-linéaires observés sont principalement liés à des mécanismes électroniques rapides [11]. Si la densité de puissance est suffisamment importante, il est même possible de produire un endommagement de matériaux transparents. Dans le régime nanoseconde, la répartition de puissance peut également atteindre des valeurs très élevées, de l'ordre du GW.cm^{-2} , mais cette forte densité de puissance s'accompagne alors d'une densité spatiale d'énergie également élevée, pouvant atteindre plusieurs centaines de kJ.cm^{-2} . Dans ce cas, les effets non-linéaires ne sont plus simplement issus de mécanismes purement électroniques [12].

Pour tout système d'observation, une source lumineuse intense telle qu'un faisceau laser constitue un danger potentiel, le flux lumineux étant focalisé dans le plan focal objet, d'où non seulement un risque d'éblouissement du détecteur, mais aussi dans certains cas d'endommagement (s'il s'agit d'un capteur optoélectronique) ou de lésion (s'il s'agit de l'œil). Ce dernier cas est le plus grave, dans la mesure où toute lésion rétinienne est irréversible et irrémédiable. Un moyen de limiter ce risque consiste à insérer au sein du système optique un dispositif de protection, ayant pour fonction de limiter le flux incident à partir du seuil de danger, tout en restant

transparent lorsqu'exposé à un flux inférieur à cette limite. Le temps de réponse du système est également un paramètre important : il doit être très rapide pour assurer une bonne protection.

Cette problématique devient d'autant plus cruciale que nous assistons, ces dernières années à une véritable prolifération des lasers à forte énergie et accordables sur une large bande spectrale, d'où un besoin croissant en matière de protection des systèmes de visée. Les protections classiques comme les filtres optiques, éliminant la longueur d'onde du faisceau laser intense pour protéger les dispositifs optiques ne sont plus suffisantes, d'où la nécessité de développer de nouvelles solutions de protection. L'émergence de ce besoin a fait naître le concept de limitation optique, basé sur l'emploi de protections auto-activées faisant appel à des effets optiques non linéaires. La limitation optique et ses mécanismes sont étudiés pratiquement depuis l'apparition du laser [13, 14].

Si la phénoménologie de la limitation est aujourd'hui bien connue, et ce, dans différentes configurations, la compréhension des mécanismes est un sujet qui intéresse de nombreux scientifiques car il reste encore de nombreuses avancées à faire dans ce domaine [15, 16, 17, 18]. Entre autres, nous verrons que l'efficacité de la limitation optique dépend directement des propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques du matériau, mais aussi des caractéristiques de l'onde incidente (longueur d'onde, durée d'impulsion, puissance totale). Par ailleurs, la présence de défauts, d'inhomogénéités ou encore de modification chimiques complique encore les mécanismes non-linéaires et les mécanismes de limitation, et offre des possibilités d'améliorer l'efficacité des dispositifs.

Dans ce contexte, il est intéressant d'étudier un ou plusieurs des mécanismes qui entrent en jeu dans le processus de limitation optique, notamment l'absorption à deux photons et l'absorption saturable inverse en régime nanoseconde où le processus de limitation est très complexe. L'objectif de notre équipe porte sur le développement de nouveaux matériaux à absorption et/ou à diffusion non linéaires capables de couvrir une large bande spectrale, prenant en compte des longueurs d'onde du visible au proche infrarouge, et être efficaces à des échelles temporelles variées, allant du régime continu à des impulsions brèves d'une durée de quelques nanosecondes et de puissances élevées.

1.2 La menace laser

La généralisation de l'emploi des lasers, non seulement dans les applications industrielles mais aussi, de plus en plus, à des fins "domestiques", généralement dans le domaine spectral du visible et du proche infrarouge, pose un important problème de sécurité oculaire : Nombre de ces équipements sont susceptibles de causer à l'œil, et en particulier à les rétines, des lésions irréversibles. La figure 1.1 illustre quelques-unes des applications civiles des lasers.

Dans le domaine militaire, c'est non seulement l'œil mais également les capteurs optroniques qui sont à protéger, ce d'autant plus que des sources laser extrêmement puissantes peuvent être employées. L'éblouissement de capteurs est d'ailleurs une application militaire en soi, nous parlons alors de Contre Mesure Optronique (CMO). La protection de l'observation (par filtrage passif, actif ou limitation optique) est donc une Contre Contre Mesure Optronique (CCMO). Le danger peut être aussi bien intentionnel (provenant soit de CMO, soit d'autres laser détournés de leur fonction première) qu'accidentel.

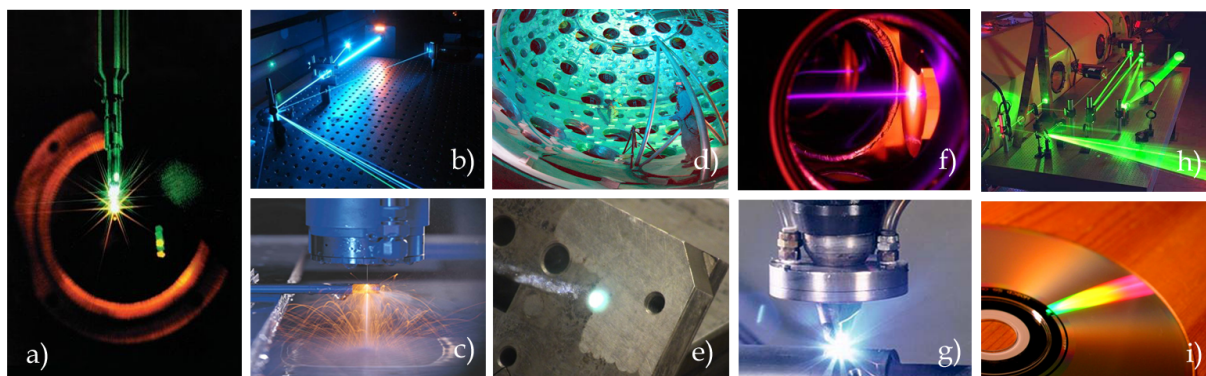


FIGURE 1.1 – Exemples d'applications des lasers : a) - Collimation d'instrument optique. b) - Télécommunications par réseaux de fibres optiques. c) - Découpe laser. d) - Refroidissement d'atomes par laser. e) - Perçage laser. f) - Holographie. g) - Soudure laser. h) - Caractérisation de matériaux. i) - Support optique numérique.

Le spectre de la menace est large, il couvre les trois principales bandes spectrales de transmission atmosphérique, illustrées sur la figure 1.2 :

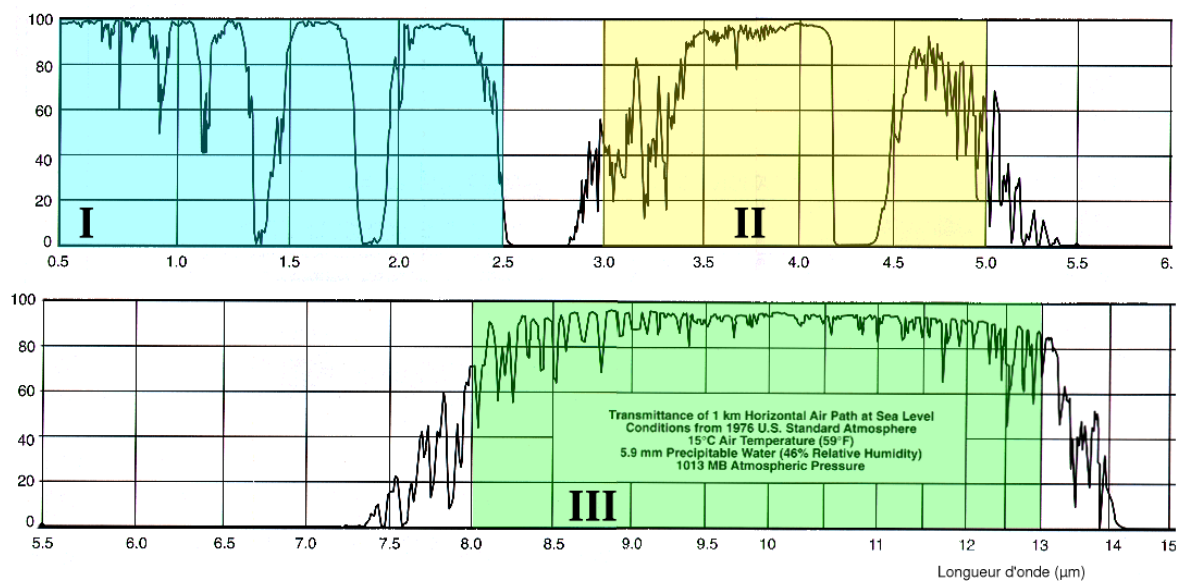


FIGURE 1.2 – Spectre de transmission d'une tranche d'air de 1 km, au niveau de la mer. Atmosphère standard, norme américaine de 1976. Les fenêtres spectrales de propagation sont représentées en bleu, jaune et vert pour les bandes I, II et III respectivement.

- La bande I, entre 400 nm et 2,5 μm de longueur d'onde, concentre la majorité des applications optroniques militaires. La protection concerne l'œil (vulnérabilité la plus grande entre 400 nm et 1400 nm), mais aussi les caméras silicium (0,4-1,1 μm) et InGaAs (0,8-1,7 voire 2,2 μm) et les systèmes de vision nocturne à intensification d'image (0,4-0,9 μm). Pour ce qui est des lasers, outre la CMO, les principales applications dans cette bande sont la télémétrie, la désignation, l'illumination et l'imagerie active laser.
- La bande II, entre 3 μm et 5 μm , concerne l'imagerie thermique de ce que nous pouvons nommer "les zones chaudes" : Tuyères et jets de gaz issus des réacteurs, moteurs, parties

échauffées. La principale application laser émergente dans cette bande est le brouillage (CMO) des autodirecteurs de missiles.

- La bande III, entre $8\ \mu\text{m}$ et $13\ \mu\text{m}$, concerne l'imagerie thermique des scènes à température ambiante. Applications : Observation/décamouflage terrestre, naval ou satellitaire. La principale application laser émergente, là encore, est la CMO. Les applications militaires ne font pas appel aux sources émettant en dehors de ces bandes spectrales, les faisceaux ne pouvant se propager - au mieux - au-delà d'une centaine de mètres.

1.3 Vulnérabilité de l'œil au rayonnement laser

C'est dans le domaine du visible et du proche infrarouge (jusqu'à $1400\ \text{nm}$ de longueur d'onde) que l'œil est le plus vulnérable [19, 20, 21] à un rayonnement lumineux intense. Afin d'appréhender la vulnérabilité de l'œil, il est nécessaire de connaître les seuils d'expositions laser induisant des lésions rétinienne, c'est-à-dire de définir des seuils de lésion. Ces seuils de lésion doivent être déterminés en fonction des divers paramètres des lasers, comme la durée d'impulsion ou d'exposition, la longueur d'onde et le diamètre apparent de la source lumineuse. La détermination de ces divers seuils de lésion n'est pas simple. Les mécanismes d'endommagement de l'œil ne sont pas facilement modélisables. Il est donc nécessaire de déterminer les seuils de lésion par l'expérience, en utilisant des "réacteurs biologiques"¹. La détermination expérimentale des seuils de lésion a conduit à la création d'une norme en 1986, régulièrement amendée depuis (norme NFEN 60 825-1 [22]). Cette norme donne les valeurs des Expositions Maximum Permissibles (EMP), énergie maximale que peut recevoir l'œil sans subir de dommages permanents.

Les EMP sont déterminées à partir des seuils de lésions sur la rétine, couplés à un facteur de sécurité. L'expérimentation a permis de déterminer l'ED50 (Exposure Damage 50 %), qui correspond à la probabilité 0,5 de créer une lésion rétinienne permanente. La valeur de l'EMP, pour les impulsions nanoseconde, est environ dix fois plus faible que la valeur de l'ED50. Ainsi, pour les lasers impulsions nanoseconde dans le domaine visible, l'EMP vaut $0,5\ \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'ouverture maximale de la pupille chez l'adulte en vision nocturne valant $7\ \text{mm}$, cela correspond à une énergie (densité d'énergie déposée pendant la durée de l'impulsion) de l'ordre de $0,2\ \mu\text{J}$ au niveau de la cornée, à l'entrée du système oculaire. La focalisation du faisceau par l'œil augmente cette fluence jusqu'à environ $1\ \text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur la rétine qui sera en conséquence endommagée (Figure 1.3). Les longueurs d'ondes de l'UV et de l'infrarouge plus lointain sont absorbées par les milieux antérieurs (cornée, corps vitré, cristallin, humeur aqueuse) : la fluence incidente n'est pas focalisée par l'œil et le danger est en conséquence nettement moindre.

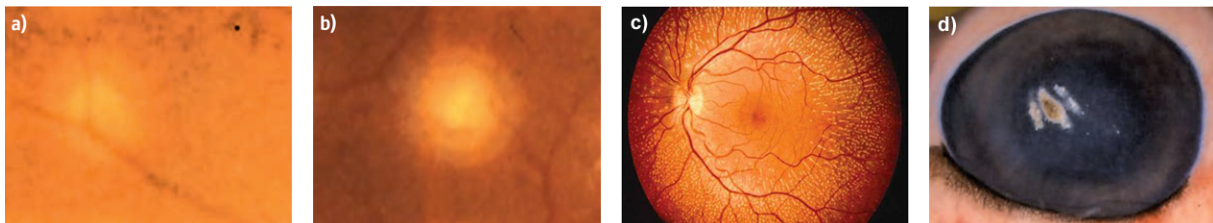


FIGURE 1.3 – Lésions oculaires induites par des lasers sur les lapins : a) - induites par un laser émettant dans le visible ($150\ \mu\text{m}$). b) - Diamètre de la lésion ($\varnothing \sim 500\ \mu\text{m}$). c) - grossissement de l'impact d) - causées par un laser CO_2 .

1. En France, l'utilisation de lapins est privilégiée.

1.4 La protection de l'observation

La protection d'un système d'observation peut être définie comme une action visant à réduire sa vulnérabilité en diminuant le niveau de l'agression laser. De plus, le dispositif de protection utilisé ne devra en aucun cas nuire à l'observation proprement dite à l'intérieur de la plage normale d'utilisation. Son application première consiste à protéger des capteurs optiques sensibles (y compris l'œil) de dommages optiques liés à des agressions laser. Ainsi, un dispositif possédant une grande transmission pour des énergies incidentes faibles, permettant l'observation, et une faible transmission à partir d'un certain seuil caractéristique, limitant l'agression, assurerait une protection efficace. Une protection idéale doit être capable de répondre à l'étendue du risque, en étant efficace vis-à-vis de toutes les sources.

Ainsi, une protection idéale doit :

- être efficace sur une large bande spectrale, sur tout le spectre visible et proche infrarouge, dans le domaine de transparence des milieux oculaires (400 à 1400 nm) ;
- être efficace sur une large bande temporelle, du laser impulsionnel picoseconde au laser continu ;
- posséder une colorimétrie neutre, préservant la vision des couleurs, et posséder une transmission élevée ;
- posséder un seuil de dommage élevé, pour pouvoir jouer son rôle de protection même face à une impulsion laser de forte puissance ;
- être efficace même face à une cadence de tir élevée.

Il existe trois types de protection que nous pouvons classer comme suit : les protections passives, actives et autoactivées. Ces dernières sont les seules à être potentiellement efficaces contre la menace à moyen terme la plus probable, à savoir des lasers accordables fonctionnant en mode pulsé dans le régime nanoseconde. Nous allons donc présenter ces trois types de protection de façon à exposer, dans un premier temps, les limitations inhérentes aux deux premières vis-à-vis du problème posé, pour ensuite s'attacher plus particulièrement à la troisième, objet de notre étude.

1.4.1 Protections passives

Une protection passive est une protection paradoxalement toujours active, pour un certain nombre de raies laser de longueur d'onde fixes. Ce type de protection utilise un élément passif comme un filtre permanent, contenant une ou plusieurs bandes spectrales de réjection capable d'absorber l'onde incidente ou de la réfléchir sélectivement à l'intérieur de cette bande spectrale afin d'en assurer la protection.

Plusieurs sortes de filtres existent :

- *Filtres absorbants* : ces filtres sont principalement constitués de colorants en matrice solide (verre, polycarbonate). Le principe de fonctionnement repose sur l'absorption à un photon. Les bandes de réjection de ce type de filtre sont généralement assez larges.
- *Filtres interférentiels* : ces filtres sont composés d'un empilement de couches d'indices de réfraction alternativement haut et bas. Dans ce cas la largeur du pic de réjection est étroite, de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.
- *Filtres holographiques* : ces filtres possèdent un pic de réjection plus étroit que les filtres interférentiels.

Le principal inconvénient de ces filtres est leur permanence devant le senseur à protéger, ce qui entraîne paradoxalement une baisse de la transmission et une perte de neutralité colorimétrique, préjudiciables à l'ergonomie de l'observation. De plus, ces filtres passifs deviennent rapidement inefficaces face à des sources accordables en longueur d'onde comme les lasers à colorant ou encore les amplificateurs et oscillateurs paramétriques optiques.

1.4.2 Protections actives (déclenchées)

Afin de résoudre le problème de la protection toujours en place devant le senseur, et donc altérant ses performances, il est nécessaire de recourir à des protections dites actives, ne s'établissant qu'en cas de besoin. Un capteur assure la détection de l'impulsion, actionne ensuite la protection dès lors que le niveau détecté atteint un certain seuil, caractéristique d'une agression laser, et la désactive dès lors que le signal issu du détecteur retombe en deçà de ce seuil. La protection elle-même peut être un simple obturateur électromécanique, ou une cellule à cristaux liquides dont la transmission est contrôlée par un champ électrique. Il est même possible de réaliser un asservissement avec certains systèmes à transmission ajustable. Le principal problème de ce type de protection est le temps de réponse. La chaîne de détection et de traitement de l'information prend un temps non négligeable. L'activation de la protection dans le système optique prend également du temps, même avec des valves optiques ultra-rapides. Le temps d'activation classique de la protection est de l'ordre de la milliseconde, mais des modèles plus rapides sont en développement. C'est suffisant pour se protéger d'un laser continu, mais de toute façon inefficace face à un laser impulsionnel nanoseconde.

1.4.3 Protections autodéclenchées

Pour résoudre le problème du temps de réponse de la protection, il est possible d'utiliser des protections autodéclenchées. Dans ce cas, le laser lui-même déclenche la protection, mettant en place le processus de son propre déclin. L'absence de chaîne de détection dans ce type de dispositif permet d'obtenir des systèmes plus simples, et possédant des temps de réponse beaucoup plus courts. Les protections autodéclenchées reposent sur des matériaux non-linéaires qui peuvent de par leurs propriétés intrinsèques s'autoactiver. C'est le cas, entre autres, des nanotubes de carbone et des absorbeurs à deux photons, dont les propriétés seront développées dans les prochains chapitres. Ces dispositifs photoactivables sont appelés limiteurs optiques, car ils présentent la propriété de limiter le flux optique transmis lorsque la fluence incidente augmente, en l'occurrence de maintenir la puissance transmise par le système donné en dessous d'une valeur maximale.

L'avantage de cette protection réside dans le fait que l'activation du matériau est initiée par l'excitation lumineuse incidente elle-même, focalisée dans le milieu. De plus, les temps d'activation des effets non-linéaires mis en jeu sont très courts (de l'ordre de la nanoseconde) et la transition résulte d'un phénomène large bande. La figure 1.4 représente de façon schématique le comportement d'un système limiteur optique. Cette figure présente les deux types de *courbe de limitation* que nous allons rencontrer. La figure de gauche représente l'énergie transmise par le limiteur en fonction de la fluence incidente, tandis que la figure de droite représente la transmission du limiteur en fonction de la fluence incidente. En phase d'observation, le limiteur doit présenter la transmission la plus élevée possible. Lorsque la fluence incidente atteint une certaine valeur, appelée *seuil de limitation*, les effets non linéaires deviennent efficaces, la transmission du limiteur chute; il joue son rôle de protection. La transmission du limiteur va continuer de baisser tant que la fluence incidente augmentera. L'efficacité du limiteur est quantifiée par la *densité optique induite* et l'*énergie maximale transmise*.

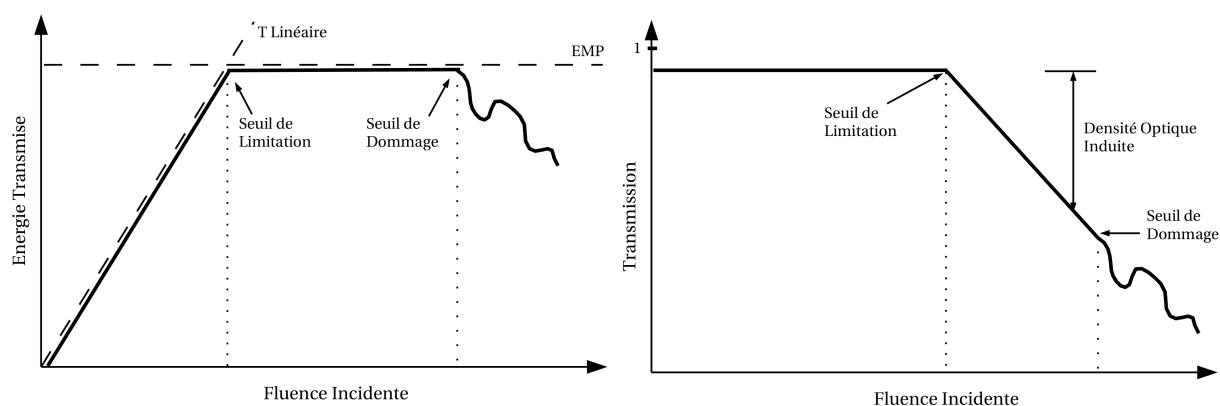


FIGURE 1.4 – Schéma de principe du comportement d'un limiteur optique. Gauche : Énergie transmise en fonction de la fluence incidente. Droite : Transmission en fonction de la fluence incidente.

Idéalement, l'énergie maximale transmise par le limiteur doit être en dessous du seuil de dommage du capteur situé derrière, quelle que soit la fluence incidente. Dans le cas de l'œil, l'énergie transmise doit idéalement rester en deçà de l'EMP (exposition maximale permise). La densité optique induite représente la valeur de protection d'un filtre passif équivalent induit par l'impulsion laser. Un autre paramètre important est le *seuil de dommage* du limiteur, point à partir duquel le faisceau laser incident modifie de façon irréversible les propriétés optiques du limiteur. Lorsque ce seuil est atteint, deux cas de figures sont possibles : le limiteur peut devenir complètement transparent, ou complètement opaque (Nous parlons alors de limiteur "sacrificiel"). Bien entendu, le deuxième cas est préférable pour protéger le capteur se trouvant derrière. Actuellement, le seuil de limitation des protections autodéclenchées est trop élevé pour pouvoir placer les matériaux directement devant le flux laser incident. Il est nécessaire de placer les matériaux au plan focal intermédiaire (PFI) d'un système d'observation, ce qui permet d'augmenter la fluence incidente.

L'efficacité spectrale et temporelle des protections autodéclenchées dépend fortement des mécanismes de limitation optique mis en œuvre. Cette classe de protection s'approche le plus de la protection idéale que nous avons présentée précédemment. Cependant, il est important de noter que dans l'état actuel, aucun limiteur optique ne remplit tous les critères précédemment énumérés qu'une protection doit suivre, encore moins en ce qui concerne la protection de l'observation de l'œil nu, pour laquelle il n'y a pas de plan focal intermédiaire. Les efforts se concentrent, pour l'instant en grande partie, sur la protection de capteurs, comme les caméras CCD, où l'expérimentation est immédiate et surtout moins contraignante.

1.5 Mécanismes physiques pour la limitation optique

Avant d'envisager toute investigation sur une nouvelle protection, une bonne connaissance des propriétés non linéaires, susceptibles de répondre au cahier des charges précédent, s'impose. Nous débuterons cette section par un rappel des différents processus physiques étudiés et généralement proposés pour la limitation optique que sont l'absorption, la réfraction et la diffusion non linéaires, où un effort descriptif particulier sera fait pour l'absorption saturable inverse (ASI) et l'absorption à deux photons (ADP).

1.5.1 Absorption non linéaire

Un des moyens de limiter la puissance transmise est évidemment d'en absorber une certaine quantité (Figure 1.5). L'absorption doit donc augmenter lorsque la puissance incidente augmente. Cette absorption peut se produire de différentes façons suivant les transitions optiques possibles dans certains types de matériaux : les molécules organiques, les semi-conducteurs par exemple.

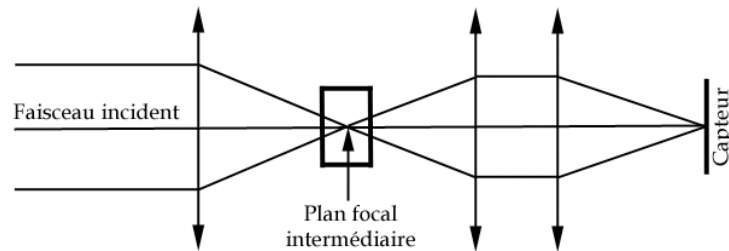


FIGURE 1.5 – Principe de la limitation optique par absorption non linéaire.

L'effet d'absorption non linéaire se produit dans les matériaux pour lesquels la section efficace d'absorption du niveau fondamental est inférieure à celle du ou des états excités peuplés par l'irradiation laser. Les deux mécanismes principaux sont l'absorption saturable inverse (ASI) et l'absorption multiphotonique, en particulier l'absorption à deux photons (ADP). Les travaux de recherche sur l'ADP et l'ASI feront l'objet d'une description plus détaillée dans les chapitres suivants. Nous nous limiterons ici à quelques remarques générales pour les situer dans le contexte des processus d'absorption non linéaire.

1.5.1.1 Absorption à deux photons

L'ADP est un des processus potentiels : c'est un processus non linéaire d'ordre trois qui implique une absorption simultanée de deux photons. Elle a été d'abord étudiée dans les semi-conducteurs [23]. Un semi-conducteur, de largeur de bande interdite donnée, n'absorbera que les photons dont le niveau d'énergie est supérieur à cette largeur de bande interdite. Cependant si la densité de photons est suffisamment importante, deux photons peuvent être absorbés simultanément car leur énergie combinée permet de franchir la marche énergétique de la bande interdite. Afin de tirer parti de l'absorption à deux photons (ADP) pour la limitation optique, il faut choisir un matériau qui montre une faible absorption linéaire (à un photon) mais une forte absorption à deux photons dans la zone spectrale désirée.

De cette façon, la transmission à faible intensité lumineuse peut être très élevée. En augmentant la fluence lumineuse, la probabilité d'absorption simultanée de deux photons sur le même site du matériau augmente et le matériau devient de plus en plus absorbant. Cet effet a ensuite été étudié dans des matériaux organiques. L'inconvénient majeur vient du fait que ce processus dépend de l'intensité crête alors que l'ampleur de la menace pour l'œil ou pour un détecteur dépend plutôt de la fluence incidente. En effet, une des menaces les plus sérieuses est la très forte énergie des impulsions issues de lasers à déclenchement (Q-switched). Pour ces impulsions, l'absorption à deux photons est souvent faible à cause de l'intensité crête relativement modeste comparée aux impulsions plus brèves (mais moins énergétiques) issues de lasers à blocage de modes. Toutefois, de nombreux chromophores organiques sont absorbants à l'état excité, dont la durée de vie est de l'ordre de la nanoseconde, ce qui les rend efficaces face à des impulsions laser nanoseconde.

1.5.1.2 Absorption saturable inverse

L'ASI peut être considérée comme une absorption séquentielle à deux photons. Contrairement au cas précédent, il existe un niveau intermédiaire réel avec une certaine durée de vie. De cette façon, l'absorption de deux photons sur le même site peut s'effectuer via plusieurs niveaux intermédiaires avec différents temps de relaxation. Un matériau, faiblement absorbant dans son état fondamental pour une longueur d'onde donnée, peut être très absorbant à cette même longueur d'onde quand il se trouve dans un état excité. Si ce matériau est éclairé par une faible fluence, la population dans l'état fondamental est beaucoup plus grande que celle dans les états excités. À plus forte fluence, la population dans le premier état excité devient cependant non négligeable. Si maintenant la probabilité d'absorber un photon est plus élevée quand le matériau se trouve dans cet état excité que lorsqu'il se trouve dans l'état fondamental, l'absorption totale du matériau augmente avec la population dans cet état excité, donc avec la fluence incidente.

Pour une durée d'impulsion plus courte que la durée de vie de l'état excité, il s'agit d'un phénomène cumulatif. Le processus a donc l'avantage de dépendre de la fluence, et non de l'intensité crête, et d'avoir de cette façon une valeur seuil pour la fluence relativement modeste. Ceci est aussi valable pour des impulsions de l'ordre de la nanoseconde à la microseconde. L'ASI a en général un temps d'activation rapide. Son inconvénient est l'absorption linéaire (à partir de l'état fondamental) non nulle. En effet, cette absorption linéaire est nécessaire pour amorcer le processus. Cette absorption sur deux niveaux est essentiellement obtenue avec des matériaux organiques [24, 25] qui pour les plus efficaces d'entre eux sont les porphyrines [26], les phtalocyanines [27], les naphthalocyanines [28] ou les fullerènes [29].

1.5.2 Réfraction non linéaire

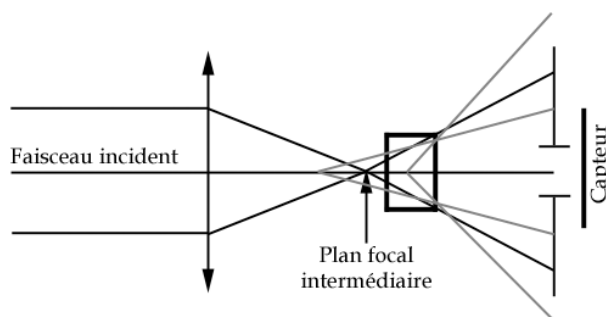


FIGURE 1.6 – Principe de la limitation optique par réfraction non linéaire.

Des relations de Kramers-Kôinig [30], nous savons que tous les matériaux qui présentent une absorption non linéaire, présentent également une réfraction non linéaire. Par réfraction non linéaire, nous désignons toute modification spatiale d'indice d'un matériau sous l'effet d'une irradiation laser intense, quelle que soit son origine physique (électronique, thermique, acoustique ou autre) (Figure 1.6).

L'indice de réfraction non linéaire γ , exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ est défini par la relation suivante :

$$n = n_0 + \gamma I \quad (1.1)$$

avec I l'intensité du faisceau incident, exprimée en $\text{W}^{-1} \cdot \text{m}^2$ et n_0 l'indice linéaire du milieu.

Si la variation de l'indice est positive, alors le faisceau se focalise, si la variation est négative, le faisceau se défocalise (Figure 1.6). Dans les deux cas, le faisceau étant diffracté dans un champ lointain, la densité d'énergie dans le plan focal détecteur (ou sur la rétine de l'œil) s'en trouve diminuée.

L'effet de réfraction non-linéaire modifie la divergence du faisceau transmis, ceci peut être mis en évidence en utilisant la technique Z-scan qui consiste à mesurer les variations de la transmission sur l'axe de l'échantillon en fonction de sa position autour du plan focal d'une lentille de focalisation (Figure 1.7). L'intensité lumineuse plus grande au centre de la tache que sur les bords provoque selon le signe de γ un effet de lentille convergente ou divergente. Un indice de réfraction non-linéaire positif (autofocalisation) entraînera un élargissement du faisceau (baisse de la transmission axiale) lorsque le limiteur est placé avant le point focal de la lentille de focalisation, et au contraire concentre le faisceau si le limiteur est placé après le point focal. Pour un indice non linéaire négatif (autodéfocalisation), nous observerons l'inverse.

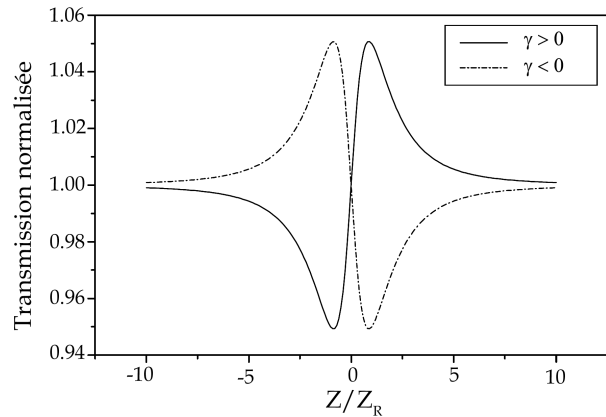


FIGURE 1.7 – Représentation du profil de la transmission en fonction de la position de l'échantillon et du signe de γ .

L'exemple précédent ne doit pas écarter les autres processus susceptibles, eux aussi, d'engendrer de la réfraction non-linéaire, comme la réponse électronique non-résonante, les effets thermiques ou encore la réorientation moléculaire.

1.5.2.1 Réponse électronique non-résonante

L'application d'un champ électrique sur un atome ou une molécule se traduit par une déformation de son nuage électronique. Lorsque ce champ électrique est celui d'une onde optique de faible amplitude, la réponse du matériau suit l'excitation linéairement en amplitude et à la même fréquence (solution au premier ordre d'un problème d'oscillateur harmonique). Lorsque l'amplitude du champ augmente, cette solution n'est plus valable et la réponse du matériau n'est a priori plus linéaire. Cette source de non-linéarité provient donc de la réponse non-linéaire du nuage électronique à une sollicitation de forte amplitude. Cette contribution est relativement faible ($\gamma \approx 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$), mais de par sa nature, elle est présente dans tous les matériaux et répond à des fréquences aussi élevées que les fréquences optiques puisque son temps de réponse est inférieur à la femtoseconde. Ce type de non-linéarité peut être estimé théoriquement en utilisant un modèle d'oscillateur anharmonique ou encore une modélisation quantique dans le cas où la fréquence de l'onde incidente est loin des fréquences de résonance du matériau [31].

1.5.2.2 Effets thermiques

Un autre phénomène mis à profit dans les limiteurs optiques pour obtenir de la réfraction non linéaire est l'effet thermique. En effet, dès lors qu'un matériau est absorbant, une partie de la puissance du faisceau est dissipée sous forme de chaleur. En pratique ceci concerne tous les matériaux. Lorsqu'un milieu absorbant est perturbé par une impulsion lumineuse de forte puissance, cela se traduit par une dilatation locale de ce matériau et donc par une diminution d'indice. Cet effet de lentille thermique est bien connu des spécialistes du laser depuis le début des années soixante et est toujours pris en compte dans la conception des cavités laser à milieux amplificateurs solides ou liquides (lasers à colorant). Sa contribution peut être importante du régime nanoseconde au régime continu.

1.5.2.3 Réorientation moléculaire

Dans le cas des liquides ou des gaz, la réorientation moléculaire est un autre mécanisme possible de variation d'indice de réfraction photo-induite. Sous l'influence d'une onde électromagnétique intense polarisée, des molécules polaires ont tendance à aligner leur moment dipolaire sur les lignes de champ, provoquant une légère déformation de l'ellipsoïde des indices de réfraction. Ce mécanisme peut donner lieu à de très fortes non-linéarités, comme dans le cas de la molécule de disulfure de carbone (CS_2). Son indice de réfraction non-linéaire en régime picoseconde est d'environ $3 \times 10^{18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ à 1064 nm , soit 100 fois plus que la silice amorphe.

De manière générale, un grand nombre de liquides organiques possèdent un fort indice de réfraction non-linéaire, provenant majoritairement de ce type de mécanisme. Par ailleurs, le temps de réponse du mécanisme de réorientation moléculaire est très bref, de l'ordre de 10^{-12} s [32]. Un avantage de la réfraction non-linéaire est de ne pas absorber de grande quantité d'énergie et donc de limiter les problèmes liés aux dommages thermiques. Un inconvénient lié à l'autofocalisation du faisceau est la densité de puissance à l'intérieur du matériau, qui une fois le maximum de puissance incidente atteint, peut l'endommager s'il s'agit d'un solide. La défocalisation utilisant l'effet thermique dans les liquides peut être utilisée dans les limiteurs optiques.

1.5.3 Diffusion non linéaire

Comme nous l'avons vu pour l'absorption, la diffusion permet d'atténuer le faisceau transmis (Figure 1.8). La diffusion est généralement provoquée par l'interaction d'une onde lumineuse avec des centres de petite taille, pouvant être des particules de formes diverses, ou même de simples interfaces entre groupes moléculaires excités et non excités.

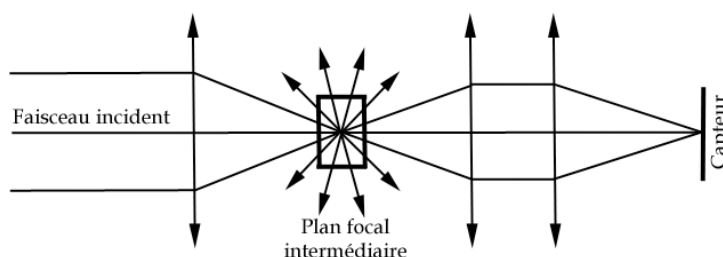


FIGURE 1.8 – Principe de la limitation optique par diffusion non linéaire.

La diffusion non linéaire est possible lorsque l'illumination d'un faisceau laser induit la création de centres de dispersion dans le matériau ou lorsqu'il existe un gradient d'indice entre les centres de dispersion existants et le reste du matériau. L'onde lumineuse incidente voit alors sa transmission sur l'axe diminuer fortement. La diffusion non linéaire peut, en réalité, être obtenue au moyen de deux phénomènes physiques, selon les matériaux : la désadaptation d'indice dans un milieu devenant hétérogène à fort flux et la diffusion non linéaire par changement de phase photoinduit. Un des problèmes que rencontre la limitation par dispersion est le fait que l'échauffement des particules détruit un certain nombre, rendant le système irréversible et donc inefficace face aux impulsions répétitives.

1.5.3.1 Diffusion non linéaire par désadaptation d'indice

Une des solutions pour réaliser un composé efficace dans le domaine est d'utiliser le principe de la désadaptation d'indice à haut flux (Figure 1.9). Le principe repose, dans tous les cas, sur des matériaux composés de centres diffusants (particules, bris de verre, etc. . .) dans une matrice liquide ou solide et constitués de deux milieux, rendus optiquement homogènes à faible énergie

par accord d'indice, et redevenant hétérogènes à fort flux grâce aux propriétés non-linéaires d'un des deux composants. Nous aurons alors, selon la qualité de l'accord d'indice, un matériau partiellement ou alors complètement transparent.

L'onde lumineuse se propageant sans encombre à faible énergie, est alors diffusée par le milieu où apparaissent, aux fortes intensités, de réels centres diffuseurs. La difficulté serait de fabriquer un matériau efficace avec un bon accord d'indice sur une plage de longueurs d'onde suffisamment large.

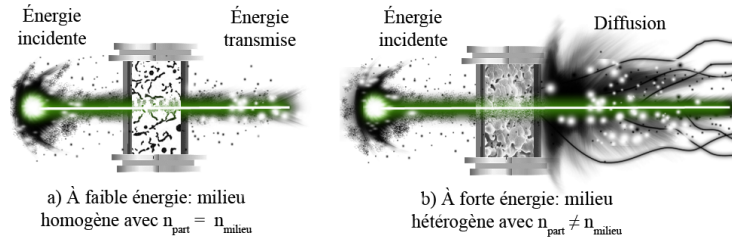


FIGURE 1.9 – Principe de la diffusion non linéaire par désadaptation d'indice.

Le premier à s'être intéressé à ce principe sous forme de structures à diffraction de Bragg est *Sanford A. Asher* [33], qui a testé de nombreux matériaux, à base de particules de silices colloïdales dans un gel, ou des nanoagrégats de CdS, en utilisant ainsi les non linéarités thermiques ou électroniques.

1.5.3.2 Diffusion non linéaire par changement de phase

Le principe de la diffusion non-linéaire par changement de phase consiste à utiliser des matériaux possédant des particules submicrométriques absorbantes petites devant la longueur d'onde et qui de ce fait diffusent peu le rayonnement incident (Figure 1.10).

À faible énergie, la diffusion sur ces centres de petite taille reste faible, laissant au système une transmission tout à fait acceptable de l'ordre de 70-80 %. À forte énergie, un changement de phase des particules et/ou du milieu environnant est créé ce qui augmente fortement les sections efficaces de diffusion et d'absorption du milieu.

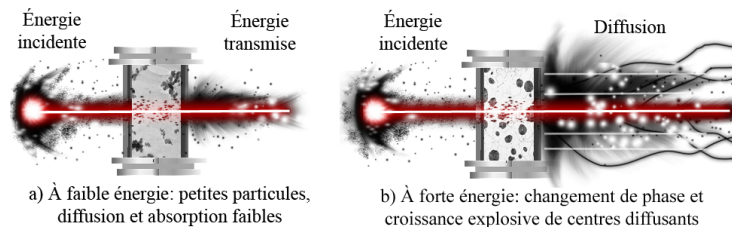


FIGURE 1.10 – Principe de la diffusion non linéaire par changement de phase photoinduit.

Dans un premier temps, la sublimation des particules entraîne une croissance de micro cavités de vapeur chaude ainsi qu'une forte diffusion. Dans un second temps, l'échauffement du liquide (par conduction thermique) et l'ébullition consécutive génèrent des micro bulles fortement diffusantes autour de chaque particule. Cet effet a démontré son efficacité pour la limitation optique dans des suspensions de particules de noir de carbone (CBS) [34], les nano particules métalliques [35] et plus récemment avec les nanotubes de carbone [36].

1.5.4 Autres effets et dispositifs

1.5.4.1 “Beam fanning” photoréfractif

La photoréfractivité a également été étudiée pour la limitation optique dans différentes configurations, utilisant le “beam fanning²”. Cet effet consiste à utiliser l’autofocalisation d’un faisceau laser dans un cristal photoréfractif. En 1985, *Cronin Golomb* [37] fut le premier à présenter des études expérimentales et théoriques sur l’utilisation de la photoréfractivité pour la conception de limiteurs optiques. En effet, dans de nombreux cristaux photoréfractifs, les non linéarités sont si élevées qu’un faisceau laser perd une partie de sa puissance par “fanning”. Un tel phénomène est exploitable pour la limitation optique : il permet la déviation angulaire d’une partie du faisceau laser de sa direction incidente, permettant ainsi de protéger le détecteur. Des expériences préliminaires montrent qu’une déviation de 98-99 % de la lumière incidente est obtenue. La radiation, défléchie et non absorbée dans le cristal, minimise les dommages possibles du limiteur.

Les seuils de dommage élevés dans le $BaTiO_3$ permettent des mesures à des intensités continues de l’ordre de 100 W.cm^{-2} . De plus, ce type de phénomène présente l’avantage d’être large bande dans le visible. Toutefois, cette étude, datant de 1985, n’a jamais permis de réaliser un dispositif suffisamment efficace pour la limitation optique. En 1989, *McCahon et al.* [38] étudiaient l’utilisation du mélange à deux ondes pour la limitation optique. Des mesures réalisées sur un dispositif basé sur un cristal de $BaTiO_3$, mettent en évidence, à cause du mélange d’ondes, l’atténuation d’un faisceau cohérent en présence d’un faisceau signal incohérent, ceci à la fois en régime continu et impulsionnel.

Cette technique présente essentiellement deux inconvénients :

- ces mécanismes s’activent uniquement pour des puissances élevées ;
- le faisceau incident sur le limiteur doit au préalable être divisé et doit se recombinaer dans le matériau.

Ces limiteurs sont très efficaces et répondent sur une large bande spectrale, mais leurs temps de réponse sont très longs (très supérieurs à la microseconde). Ceci tient à la faible vitesse de migration des charges générées par l’effet photoréfractif. Ces matériaux ne présentent d’intérêt que pour la limitation d’impulsions longues ou de faisceaux continus.

1.5.4.2 Autofocalisation photoréfractive

La protection par autofocalisation photoréfractive se fonde sur l’étalement de l’énergie lumineuse du faisceau agresseur sur la rétine de l’oeil ou le capteur d’image, entraînant alors une diminution de la fluence. Le principe ne se fonde pas sur l’absorption de l’énergie du faisceau dans le limiteur mais sur le déplacement du plan focal du faisceau laser dans le système optronique. Le phénomène physique utilisé est l’auto-focalisation du faisceau dans un matériau photoréfractif : Si nous plaçons un milieu non linéaire dans le Plan Focal Intermédiaire d’un système optique de visualisation, les faisceaux en dessous du seuil d’auto-focalisation se propagent linéairement et sont focalisés sur le détecteur afin de former une image, alors que les faisceaux au-dessus du seuil sont autofocalisés dans le milieu non linéaire. Pour ces derniers, la mise au point du système est mise à mal et le faisceau n’est plus focalisé sur le détecteur. Ce dernier est ainsi protégé.

2. Ce terme anglais est délicat à traduire dans notre contexte, c’est pourquoi nous l’utiliserons tel quel. Le verbe “to fan out” signifie en anglais “se déployer en éventail”. Le beam fanning repose sur cette image d’un éventail qui se déploie ; les rayons de fanning s’écartent progressivement du rayon incident pour se diriger dans la direction de l’axe ferroélectrique c du cristal.

Le phénomène d'autofocalisation, lié à la variation d'indice de réfraction photo-induite, peut considérablement aggraver le processus d'endommagement en concentrant la puissance et l'énergie du faisceau sur une zone de plus en plus réduite (Figure 1.11). Même lorsqu'il ne mène pas à un endommagement, ce phénomène dégrade la qualité spatiale du faisceau, pouvant induire des pertes considérables lorsque nous cherchons ensuite à le focaliser.

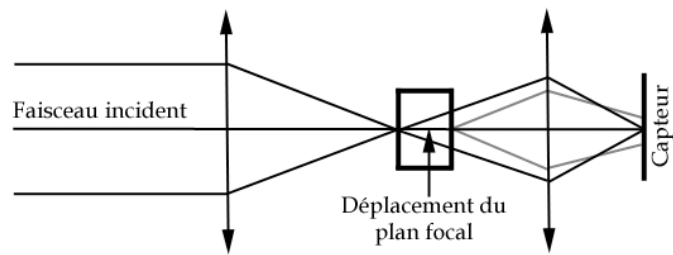


FIGURE 1.11 – Principe de la limitation optique par auto-focalisation.

1.6 Conclusion

L'essor des sources laser dans les dernières années a mené à des sources compactes à différentes longueurs d'ondes qui sont capables de produire facilement des fluences très élevées. En outre, les lasers impulsionsnels de grande puissance se répandent de plus en plus dans de nombreux domaines tels que l'industrie et la médecine. Les systèmes d'observation (capteurs optroniques ou l'œil humain) possèdent des seuils de dommages relativement bas en comparaison avec les énergies pouvant être développées par ces lasers. Pour un laser à longueur d'onde fixe, nous pouvons utiliser des dispositifs simples comme un filtre coloré qui absorbe sélectivement cette longueur d'onde ou un filtre interférentiel qui la réfléchit et protège ainsi un détecteur ou l'œil. Le souci majeur se pose alors avec l'avènement des sources accordables en longueur d'onde comme les lasers à colorant, le laser saphir dopé au titane ou encore les amplificateurs et oscillateurs paramétriques optiques, ces derniers pouvant être accordables sur toute la gamme du visible. L'utilisation de filtres colorés ou interférentiels n'est plus possible et il faut recourir à d'autres solutions.

Il existe donc un besoin réel de disposer d'une protection simple et efficace contre ces sources, à la fois pour l'œil et pour les détecteurs de lumière. Pour cette raison, les matériaux auto-activés à propriétés optiques non linéaires semblent être les meilleurs candidats pour se prémunir contre une agression laser. Dans ces matériaux, différents mécanismes (absorption, réfraction et diffusion non linéaires pour les principaux) sont susceptibles d'être utilisés pour réaliser une bonne protection. Chaque mécanisme présente ses propres avantages et inconvénients. Nous verrons dans les chapitres suivants comment la recherche sur les nouveaux limiteurs a conduit notre équipe vers des structures de chromophores multiphotoniques. C'est dans cette logique qu'a débuté une collaboration avec le groupe de *C. Andraud* et *G. Lemerrier* du laboratoire de chimie de L'École Normale Supérieure de Lyon. L'idée était de mettre en œuvre de nouvelles structures basées sur l'absorption à deux photons possédant des sections efficaces d'absorption importantes afin d'assurer une bonne protection à l'échelle nanoseconde et une absorption non linéaire large bande.

Chapitre 2

Chromophores absorbant à deux photons pour la limitation optique

2.1 Introduction

Les recherches sur le phénomène d'absorption à deux photons (ADP) connaissent actuellement un net regain d'intérêt et d'activité. Cet essor est principalement le fruit de plusieurs années de recherche fondamentale et appliquée dans divers domaines comme la microfabrication en trois dimensions [39, 40], la thérapie photodynamique [41], le stockage de données [42, 43], l'imagerie biomédicale [44] ou la limitation optique [45, 46]. Ces travaux de recherche ont notamment nécessité l'élaboration de nouveaux chromophores possédant des sections efficaces d'ADP importantes. Dans le même temps, pour répondre à la demande croissante en terme d'efficacité des matériaux absorbants, une solution consiste à augmenter les propriétés d'ADP des molécules ou la densité en chromophores sans causer d'agrégation. Ces besoins ont conduit, entre autres, l'équipe de l'ENS Lyon au développement de méthodes de synthèse de chromophores conjugués fonctionnels pour l'optique non linéaire, qui ouvrent la porte à une approche oligomère prometteuse pour exalter l'ADP [47].

L'approche oligomère permet en outre d'obtenir des composés branchés et octupolaires plus conjugués possédant de fortes propriétés d'ONL et d'exploiter les effets de couplage excitonique entre monomères. La stratégie adoptée, dans un premier temps, a été l'étude de ces chromophores branchés afin de tester leurs efficacités d'ADP dans le visible et de mettre en évidence les avantages de cette nouvelle ingénierie moléculaire. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux complexes de coordination à base de ligands dérivés d'oligofluorènes, dont l'efficacité sera plus orientée vers le proche infrarouge. Dans le cadre de ce projet pluridisciplinaire, l'objectif de mon travail de thèse était l'étude et la caractérisation de chromophores conjugués à propriétés non linéaires du troisième ordre, en vue d'une application en limitation optique.

Ce chapitre pose la problématique et définit le contexte dans lequel se sont déroulées les études réalisées au cours de cette thèse. Nous débuterons par le domaine de l'optique non linéaire au travers d'une description des effets et des applications qui y sont associés. Nous verrons, de manière simple, comment des matériaux peuvent acquérir sous l'effet d'un champ une polarisation dépendant de façon non linéaire de l'amplitude de ce champ. Puis, dans une seconde partie, nous décrirons le mécanisme d'absorption à deux photons, phénomène d'optique non linéaire du troisième ordre relié à l'hyperpolarisabilité γ et à la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$. Nous détaillerons dans une troisième partie les applications liées à l'ADP.

2.2 Formalisme de l'optique non linéaire

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, ceci sous l'effet du champ électrique associé à une onde électromagnétique. Le développement de l'optique non linéaire est étroitement lié à celui des lasers. Les premières études non linéaires ont été menées par *Mainan et Collins* [1, 48] dans les années qui suivirent l'invention et le développement de sources laser à forte puissance crête et délivrant des impulsions très courtes. La première observation de phénomènes non linéaires en optique fut réalisée par *Franken et al.* [49] en 1961 juste un an après la mise au point du premier laser. Ils utilisèrent un cristal de quartz pour doubler la fréquence d'un faisceau laser à rubis par génération de son deuxième harmonique (GSH).

Un faisceau laser de longueur d'onde $0,347 \mu\text{m}$ a ainsi été généré à partir d'un autre de longueur d'onde $0,694 \mu\text{m}$. La lumière qui est issue des matériaux non linéaires présente toutes les caractéristiques de la lumière laser, avec l'avantage notable que l'on peut ajuster les fréquences émises à volonté et en atteindre d'autres inaccessibles avec les diodes laser. En 1962 *Armstrong et al.* [50] décrivent théoriquement la plupart des phénomènes physiques liés aux interactions optiques du deuxième ordre. Ensuite, en 1962 c'est la génération de troisième harmonique qui fut observée [51]. Enfin, en 1963 les premières expériences sur l'absorption multiphotonique furent réalisées [52]. Ces débouchés ont motivé la recherche de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire (ONL) et l'amélioration des performances des sources laser.

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. À l'échelle microscopique, nous parlons de déformation du nuage électronique d'une molécule ou d'un atome soumis à un champ électrique. Il en résulte l'apparition d'un moment dipolaire induit μ , comme le décrit l'équation suivante :

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 \dots \quad (2.1)$$

où μ_0 est le moment dipolaire permanent, E est le champ électrique local, α est le tenseur de polarisabilité linéaire, β et γ sont les tenseurs d'hyperpolarisabilités quadratique et cubique.

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

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 \dots \quad (2.2)$$

où P_0 est la polarisation permanente, $\chi^{(1)}$ est le tenseur de susceptibilité linéaire, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont 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). La réponse du matériau est alors proportionnelle au champ appliqué : c'est le domaine de l'optique linéaire. En revanche, 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). 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. La réponse du matériau n'est plus proportionnelle au champ appliqué : c'est le domaine de l'optique non linéaire (ONL). Ces tenseurs sont caractérisés par des composantes liées à la symétrie du milieu. 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^e composante de P s'exprime alors sous la forme suivante :

$$P_i = P_0 + \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j \cdot E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j \cdot E_k \cdot E_l \dots \quad (2.3)$$

où E_j , E_k et E_l sont les différentes composantes du champ. Notons que dans un milieu centrosymétrique les contributions d'ordres impaires sont non nulles. Les 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.

En fonction des grandeurs physiques auxquelles l'ONL est reliée, il est possible de distinguer plusieurs types d'effets en optique non linéaire. Ainsi, l'hyperpolarisabilité quadratique β et la susceptibilité du 2^{ème} ordre sont les grandeurs physiques de base associées aux phénomènes d'optique non linéaire du second ordre ou quadratique, tels que la génération de seconde harmonique ou l'effet électro-optique Pockels. L'optique non linéaire du troisième ordre est reliée à l'hyperpolarisabilité cubique γ et à la susceptibilité du 3^{ème} ordre $\chi^{(3)}$. Ces deux grandeurs physiques reflètent, entre autres, l'activité d'un matériau en génération de troisième harmonique ou en absorption à deux photons, qui est le phénomène auquel nous allons nous intéresser dans la suite de ce travail.

2.3 L'absorption à deux photons

Nous avons vu que les tenseurs de susceptibilité non linéaire décrivent la réponse d'un matériau à un champ électrique et relient ce même champ à la polarisation non linéaire du matériau. Lorsque cette polarisation est proportionnelle au cube du champ électrique, nous parlons d'optique non linéaire cubique décrite par une susceptibilité non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$. Par la suite, nous limiterons notre étude au cas des effets non linéaires associés à l'existence d'une susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$ qui est la susceptibilité non linéaire d'ordre le plus bas apparaissant dans les milieux possédant la symétrie d'inversion. L'existence d'une polarisation cubique en amplitude du champ électrique donne lieu à une très grande variété de phénomènes optiques non linéaires, en particulier l'absorption à deux photons.

2.3.1 Approche phénoménologique

L'absorption à deux photons (ADP) est l'un des premiers phénomènes de l'optique non linéaire ayant été observé expérimentalement, peu après l'avènement des sources laser intenses pulsées. Prédit dès 1931 par *M. Göppert-Mayer* [53] sur la base de la théorie à deux quantas, l'absorption à deux photons (ADP) consiste en une absorption simultanée de deux photons de même fréquence ω ou de fréquences différentes ω_1 et ω_2 , ce qui permet d'atteindre un état excité à deux photons résonnant respectivement à 2ω ou à $\omega_1 + \omega_2$ (Figure 2.1). L'état intermédiaire entre l'état fondamental et l'état excité à deux photons est un état virtuel. Ce n'est que trente ans après la prédiction théorique de ce phénomène que l'ADP a été observée pour la première fois par *Kaiser et Garrett* [54] sur des cristaux de fluorure de calcium dopés à l'euporium qui, pompés par un laser pulsé à rubis, produisent une fluorescence bleue.

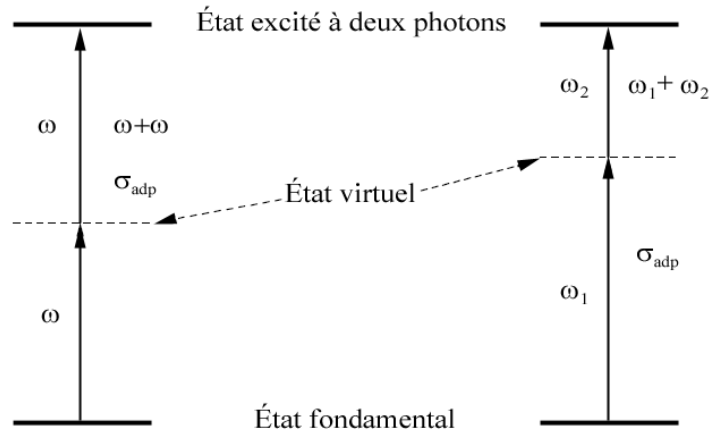


FIGURE 2.1 – Processus d'ADP à un faisceau, à gauche (ADP dégénérée), et à deux faisceaux, à droite (ADP non dégénérée).

L'absorption à deux photons met en jeu des règles de sélection différentes de celles de l'absorption linéaire. Ainsi, dans le cas des molécules centrosymétriques, les transitions permises à deux photons sont interdites à un photon. Pour les molécules non centrosymétriques, certaines transitions permises à un photon sont également permises à deux photons.

La variation d'intensité d'un faisceau, qui traverse un milieu absorbant à deux photons dans la direction z , est décrite par l'équation (1.4) :

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 \quad (2.4)$$

α_1 représente le coefficient d'absorption linéaire (coefficient de Beer-Lambert) et α_2 le coefficient d'absorption à deux photons exprimée en $m \cdot W^{-1}$. Notons que pour un faisceau présentant un profil temporel rectangulaire et un profil spatial gaussien, dans le cas d'un milieu transparent ($\alpha_1 \neq 0$), la résolution de l'équation précédente conduit à l'intensité transmise $I(L)$ suivante :

$$I(L) = \frac{1}{L\alpha_2} [\ln(1 + I_0 L \alpha_2)] \quad (2.5)$$

avec I_0 l'intensité du faisceau incident et L l'épaisseur de l'échantillon traversé. Remarquons que la valeur du coefficient α_2 peut être estimée à partir de l'équation précédente en mesurant l'intensité transmise en fonction de l'intensité incidente pour un échantillon donné.

2.3.2 Section efficace d'ADP

L'ADP est le plus souvent quantifiée en terme de section efficace : σ_{ADP} . Cette section efficace est reliée au coefficient d'ADP, α_2 , par la relation suivante :

$$\sigma_{ADP} = \frac{h\nu}{N_0} \alpha_2 = \frac{h\nu}{N_a d_0 10^{-3}} \alpha_2 \quad (2.6)$$

Avec $h\nu$ l'énergie du photon incident, N_0 la densité moléculaire en m^{-3} , N_a le nombre d'Avogadro et d_0 la concentration en $mol \cdot L^{-1}$.

D'autre part, l'ADP, qui est un phénomène d'ONL du troisième ordre, est régie par la partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre $\Im_m[\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)]$. Le coefficient d'ADP est proportionnel à $\Im_m[\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)]$ selon la relation :

$$\alpha_2 = \frac{3}{2} \frac{\omega}{\epsilon_0 n^2 c^2} f^4 \Im_m[\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)] \quad (2.7)$$

Avec f le facteur de champ local et n l'indice de réfraction du milieu.

De plus, dans le cas de molécules en solution isotrope, la relation entre la seconde hyperpolarisabilité γ et la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$ est :

$$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = \frac{N_0}{5\epsilon_0} \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \quad (2.8)$$

Les équations (2.6), (2.7) et (2.8) permettent d'établir une relation entre la section efficace σ_{ADP} et la seconde hyperpolarisabilité γ :

$$\sigma_{ADP} = \frac{3}{10} \frac{\hbar \omega^2}{\epsilon_0^2 n^2 c^2} f^4 \Im_m[\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)] \quad (2.9)$$

La section efficace d'ADP est exprimée en $m^4.s$ et, pour des raisons pratiques, très souvent en Göppert-Mayer (GM) où $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4.s$.

2.4 Effets et applications de l'absorption à deux photons.

2.4.1 Le laser pompé à deux photons

La volonté de développer des lasers solides bleus de faible coût pour le stockage de données et la communication optique sous-marine a ouvert la voie à de nombreuses études pour obtenir des lasers émettant à une longueur d'onde inférieure à la longueur d'onde de pompage. Dans ce but, l'utilisation de molécules organiques efficaces en ADP présente plusieurs avantages par rapport aux autres approches d'ONL telle que la génération d'harmonique : *(i)* il n'est pas nécessaire d'avoir un accord de phase, *(ii)* le laser peut être utilisé dans des guides d'ondes ou des fibres optiques, *(iii)* la possibilité de modifier aisément les molécules organiques donne accès à toute une gamme de propriétés différentes et *(iv)* le laser obtenu peut être de faible coût si des diodes lasers à semi-conducteurs, disponibles dans le commerce, peuvent être utilisées pour le pompage. Le pompage laser à deux photons possède aussi un avantage sur le pompage organique à un photon, car il permet d'utiliser une radiation de plus grande longueur d'onde à plus basse énergie vis-à-vis desquelles les molécules organiques sont plus stables, ce qui n'est pas le cas dans les régions de l'UV et du visible.

2.4.2 La microscopie par excitation à deux photons

Le besoin de meilleurs outils diagnostiques a entraîné un renouveau dans le développement de l'instrumentation en microscopie optique. La microscopie de fluorescence par excitation à deux photons (TPEF pour two-photon fluorescence microscopy), proposée pour la première fois par *Denk et al.* [55] en 1990, est une technique d'imagerie tridimensionnelle basée sur l'excitation non linéaire des fluorophores. Cette technique d'imagerie beaucoup plus performante que celle effectuée par microscopie confocale tire son avantage du phénomène de l'ADP, surtout de la dépendance quadratique entre la probabilité de l'ADP et l'intensité de la source lumineuse

utilisée [56, 57].

La TPEF présente plusieurs avantages sur les techniques classiques de fluorescence à un photon, qui rendent son utilisation intéressante pour l'imagerie biologique [58] : (i) Tout d'abord, la longueur d'onde d'excitation est située dans l'infra-rouge proche, typiquement vers 800-1000 nm, qui est une plage de grande transparence des tissus biologiques. Les photons infra-rouges sont moins diffusés par le tissu que les photons UV ou visibles utilisés dans les techniques d'excitation à un photon. Le faisceau excitateur pénètre mieux dans le tissu et permet une imagerie des couches plus profondes. (ii) Mais l'avantage de l'excitation biphotonique réside surtout dans le confinement de l'excitation dans le volume focal. Cette résolution tridimensionnelle augmente de manière importante le rapport signal/bruit dans un milieu épais (Figure 2.2).

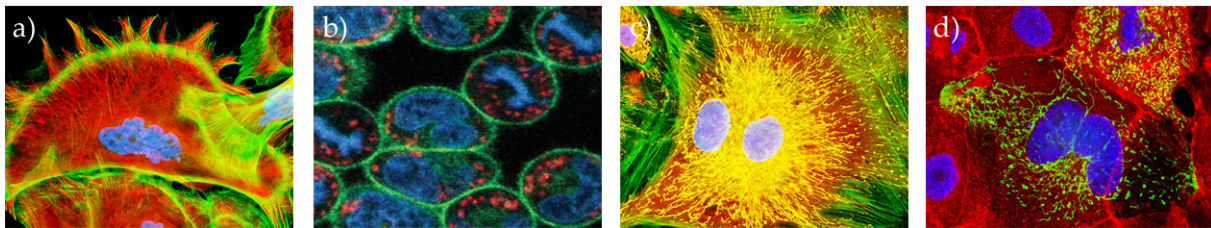


FIGURE 2.2 – Imagerie de fluorescence par excitation à deux photons de cellules (a) - du rein [59] (b) - de rats atteints de leucémie à basophiles [60] (c) - lymphatiques [61] (d) - de la peau [62].

2.4.3 La microfabrication en trois dimensions

La photopolymérisation initiée à deux photons est une technique très prometteuse pour la fabrication de microstructures tridimensionnelles (quelques microns). Plusieurs avantages sont à mettre au bénéfice d'une excitation à deux photons par rapport à une excitation à un photon : comme nous l'avons déjà mentionné, la probabilité d'ADP étant quadratique en fonction de l'intensité, la polymérisation a seulement lieu au point focal, où l'intensité est la plus forte, ce qui permet (i) une plus grande résolution spatiale en trois dimensions (généralement de l'ordre de λ^3 : où λ est la longueur d'onde du laser en μm) : la fabrication de micro-objets avec une précision supérieure à 100 nm peut être obtenue, et (ii) une profondeur de pénétration plus importante. Pour ce dernier point, notons qu'il est aussi possible de créer un objet tridimensionnel couche par couche, cette technique est appelée stéréolithographie. (iii) Enfin, l'initiation par ADP permet de travailler avec des lasers de très faible énergie.

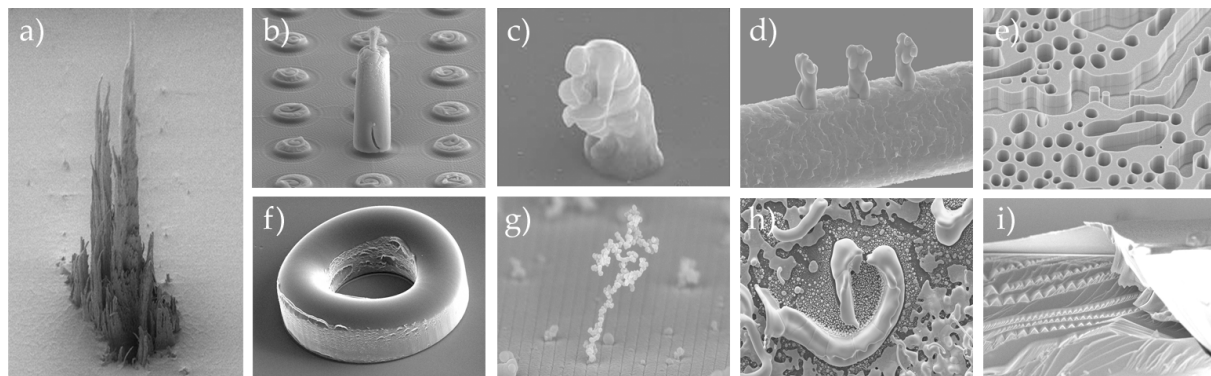


FIGURE 2.3 – Quelques micro-objets fabriqués par photopolymérisation initiée à deux photons.

La première mise en oeuvre de la technique de photopolymérisation initiée par l'ADP ne date que d'une dizaine d'année avec les travaux précurseurs de *Wu et al.* [63] en 1992. Cependant, ce n'est qu'en 1997 que cette méthode a été pleinement exploitée par *Kawata et al.* [64] avec la fabrication d'une hélice tridimensionnelle de $7\ \mu\text{m}$ de diamètre. Depuis, plusieurs équipes de recherche ont élaboré des microstructures artisanales plus ou moins originales pour montrer le potentiel de la photopolymérisation à deux photons. Parmi ces microstructures, au delà des micro taureaux de Kawata mesurant $10\ \mu\text{m}$ de long et possédant une résolution inférieure à $120\ \text{nm}$, dont les photos ont fait le tour du monde en 2001, citons par exemple le micro-penseur de Rodin réalisé par *Lee et al.* [65], la cathédrale de Barcelone réalisée par *Chichkov et al.* [66]. D'autres micro-objets sont représentés sur la figure 2.3.

2.4.4 Le stockage optique en trois dimensions

Avec l'essor rapide des technologies de l'information, les impératifs de stockage de données augmentent. Le stockage optique 3D [67, 68, 69, 70] par excitation biphotonique permet, grâce à sa sélectivité spatiale intrinsèque, d'augmenter la densité de stockage en "empilant" plusieurs couches sur un même disque dur. L'utilisation de molécules d'ADP présente plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications visées : ils permettent (i) un stockage en volume avec une densité de données élevée de plus de $10^{12}\ \text{bits.cm}^{-3}$, (ii) des temps de lecture/écriture très courts et (iii) un accès facile (iv) pour un coût relativement faible.

Le premier prototype de disque de stockage à deux photons a été construit par *Ese-ner et coll.* [71] en 2003, et permet, grâce à sa sélectivité spatiale intrinsèque, d'augmenter la densité de stockage en "empilant" plusieurs couches sur un même disque dur. Le processus d'écriture de données par ADP peut être réalisé en induisant une variation d'indice de réfraction, un photoblanchiment ou du photochromisme. La lecture des données se fait principalement par spectroscopie d'excitation à un ou deux photons (Figure 2.4). Celles-ci sont basées généralement sur la mesure de la fluorescence ou de la transmission des données inscrites.

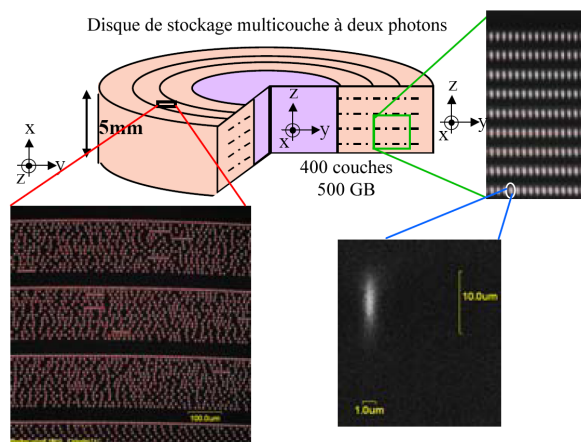


FIGURE 2.4 – Premier disque de stockage par excitation biphotonique.

2.4.5 La thérapie photodynamique

La thérapie photodynamique (PDT pour PhotoDynamic Therapy) antitumorale est une technique utilisée pour le traitement de nombreux cancers, en complément de la chirurgie, radiothérapie ou chimiothérapie, basée sur l'association de molécules photosensibilisantes (Ps) capables de se concentrer dans les cellules tumorales, et d'une lumière focalisée de longueur d'onde appropriée (dépendante du Ps). Cette technique agit par photodestruction sélective de lésions accessibles soit directement (cas de tumeurs cutanées) ou par endoscopie (système digestif, poumon, ORL, vessie). La PDT implique un photosensibilisateur (une prodrogue par exemple) capable de produire une réaction photochimique après excitation lumineuse. L'action

de la lumière (à une longueur d'onde soigneusement sélectionnée) sur le sensibilisateur va entraîner la formation d'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ (de courte durée de vie : environ 0,01-0,004 μs), molécule très réactive vis-à-vis des composants cellulaires et donc très toxique. Celui-ci va se concentrer plus ou moins sélectivement dans le tissu tumoral dont l'irradiation par une lumière laser de longueur d'onde appropriée au colorant utilisé conduit à la l'apoptose¹ ou à la nécrose² des cellules cancéreuse.

Ces dix dernières années, plusieurs études de TPE-PDT aux résultats prometteurs ont été publiées. *Fisher et al.* [72] ont, par exemple, montré l'efficacité du procédé en utilisant des chromophores dérivés du psoralène, pour le traitement des tumeurs du cerveau. Le développement de nouveaux chromophores très efficaces en ADP et possédant un maximum d'excitation à 800 nm, par *Prasad et al.* [73], a permis des avancées significatives en thérapie photodynamique. Dans cette étude, un fluorophore activé à deux photons à 800 nm, dans les tissus, a été utilisé comme photosensibilisateur.

2.4.6 La limitation optique

Nous avons présenté au chapitre précédent les principes de la limitation optique, en mettant l'accent sur le besoin accru d'assurer une protection large bande contre l'éblouissement de matériels sensible dans la région spectrale du visible (400 nm - 650 nm). Dans ce cadre, plusieurs mécanismes impliquant des molécules organiques ont été suggérés et utilisés comme limiteurs optiques passifs. Parmi eux, nous pouvons citer l'absorption saturable inverse, l'absorption multiphotonique et la réfraction non linéaire que nous avons décrites au chapitre I. Les matériaux absorbeurs multiphotoniques (absorbants à deux photons en particulier) ont les caractéristiques avantageuses suivantes : (i) ils sont transparents pour une faible intensité incidente (ce qui permet au détecteur optique de conserver sa visibilité), (ii) ils montrent une réponse instantanée vis-à-vis de la forte intensité incidente, et enfin (iii) le processus d'absorption multiphotonique ne présente pas d'effet de saturation contrairement aux absorbants saturables inverses.

La résolution de l'équation (2.4), dans le cas général d'un faisceau gaussien continu donne l'expression de la transmission T .

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha_1 L)}{\alpha_2 (1 - R) I_0 L_{eff}} \ln [1 + \alpha_2 (1 - R) I_0 L_{eff}] \quad (2.10)$$

Dans cette expression, T représente la transmission définie comme le rapport de l'intensité incidente I à l'intensité transmise I_0 , le paramètre R désigne les pertes par réflexions de Fresnel à l'interface du matériau et L_{eff} la longueur effective définie par l'équation (2.11) et qui permet de prendre en compte les pertes par absorption linéaire du matériau.

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha_1 L)}{\alpha_1} \quad (2.11)$$

Dans cette équation (2.11), L représente la longueur de l'échantillon traversée par le faisceau. En considérant les pertes par réflexion négligeables ($R = 0$) et le matériau totalement transparent ($\alpha_1 = 0$), L_{eff} tend vers L et l'équation (2.10) devient l'équation suivante :

$$T = \frac{\ln(1 + \alpha_2 I_0 L)}{\alpha_2 I_0 L} \quad (2.12)$$

1. Le terme apoptose (ou mort cellulaire programmée, ou suicide cellulaire) désigne le processus par lequel des cellules déclenchent leur auto destruction en réponse à un stress.

2. Le terme nécrose désigne la mort cellulaire ou tissulaire.

Nous constatons donc que :

- pour des faibles intensités I_0 , la transmission T tend vers 1. L'intensité transmise augmente linéairement avec l'intensité incidente ; le matériau n'absorbe pas.
- pour des intensités I_0 fortes, la transmission T tend vers $T_{limite} = \frac{1}{\alpha_2 I_0 L}$ et l'intensité transmise tend vers une valeur limite $I_{limite} = \frac{1}{\alpha_2 L}$; le matériau absorbe.

Nous obtenons alors le comportement caractéristique d'un limiteur optique. L'ADP répond donc parfaitement aux exigences de transparence que doit satisfaire le matériau limiteur aux faibles intensités d'énergie et permet par conséquent aux détecteurs optiques de conserver leur visibilité à faible flux. L'absorption à deux photons présente de nombreux atouts. En effet, elle offre une protection large bande, elle présente également l'avantage d'une réponse instantanée à l'échelle moléculaire ; enfin, elle ne présente pas d'effet de saturation.

Cependant, l'ADP seule ne suffit pas à expliquer l'importance de l'effet limitant photoinduit. Nous avons été amenés à supposer (et les modèles l'ont confirmé [74]) qu'un troisième photon est absorbé par les états excités S_1 ou T_1 produits par ADP. Nous savons que pour des impulsions courtes (fs) l'absorption non linéaire peut être expliquée uniquement par le phénomène d'ADP. Pour des impulsions de durée plus importantes, en régime nanoseconde, il se produit un phénomène supplémentaire. En effet, l'absorption non linéaire peut alors être décrite comme un processus en deux étapes. La première étape correspond à l'absorption simultanée de deux photons depuis l'état fondamental vers l'état excité S_2 suivie d'une relaxation non radiative rapide vers l'état excité S_1 de plus basse énergie. La deuxième étape consiste en une absorption, entre états excités (AEE), à partir de S_1 et/ou à partir de T_1 , si cet état a été peuplé pendant l'impulsion (Figure 2.5).

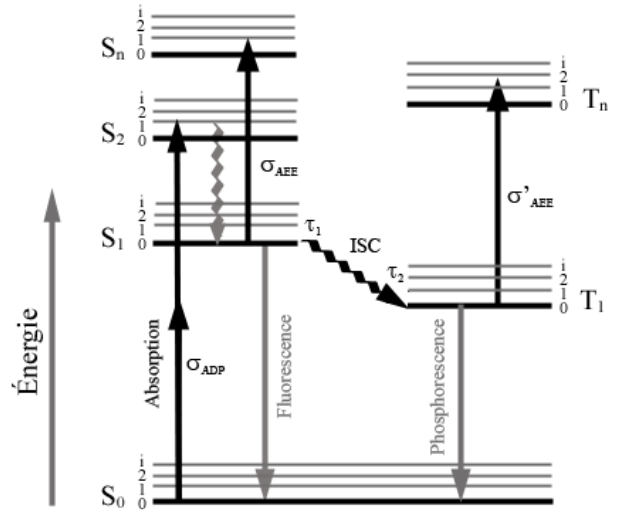


FIGURE 2.5 – Description de l'absorption non linéaire entre états excités par le "modèle à quatre niveaux".

Pour décrire ce phénomène, il faut introduire le coefficient d'absorption à trois photons (ATP) α_3 , défini par l'équation suivante :

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 - \alpha_3 I^3 \quad (2.13)$$

Dans nos conditions de travail ($\alpha_1 = 0$ et $\alpha_3 I^2 \gg \alpha_2 I$), la variation d'intensité suivant l'axe de propagation z est alors donnée par l'expression :

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha_3 I^3 \quad (2.14)$$

Lorsque le temps de vie τ du premier état excité est plus court que la durée de l'impulsion laser, la réponse moléculaire instantanée peut être appliquée et le coefficient d'ATP est donné par :

$$\alpha_3 = \frac{N}{V} \frac{\sigma_{ADP} \cdot \sigma_{AEE} \cdot \tau}{2(\hbar\omega)^2} \quad (2.15)$$

où N/V est la concentration en chromophore, σ_{ADP} et σ_{AEE} sont respectivement les sections efficaces d'ADP et d'AEE dans le solvant et ω est la pulsation laser.

L'optimisation de α_3 requiert l'optimisation simultanée de tous ces paramètres ainsi qu'un important recouvrement entre les spectres d'ADP et d'AEE. Ce paramètre α_3 , exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{GW}^{-2}$, caractérise donc l'absorption non linéaire globale en régime nanoseconde et permet notamment d'évaluer l'efficacité pour la limitation optique des matériaux étudiés.

En principe, l'absorption à deux photons et l'absorption multiphotonique d'ordre supérieur peuvent être utilisées pour la limitation optique. Cependant en augmentant l'ordre de la non linéarité, la probabilité des transitions diminue énormément et il est nécessaire que l'intensité incidente soit plus importante pour induire le processus d'absorption non linéaire. L'essor important des technologies basées sur l'ADP rend primordiale l'obtention de chromophores possédant de fortes sections efficaces d'ADP. De nombreuses recherches ont été reportées pour établir une relation entre la structure et les propriétés d'ADP afin de faciliter la conception et la synthèse de nouvelles molécules plus actives. Dans ce domaine, la littérature concernant les absorbeurs multiphotoniques pour la limitation optique n'est pas extrêmement riche. Quelques composés limiteurs sont décrits mais il est difficile d'accéder à des chromophores qui soient efficaces en limitation tout en restant suffisamment transparents. L'idéal serait d'élargir les gammes de protection temporelle et spectrale de ces chromophores.

Quelques exemples de chromophores organiques, utilisés en limitation optique pour leurs propriétés d'absorption multiphotonique importante, sont présentés sur la figure 2.6.

2.5 Ingénierie moléculaire des chromophores

L'étude des composés organométalliques pour leurs propriétés en ONL constitue un large domaine d'investigation depuis la fin des années 80 [75]. Nombre des travaux menés visent à obtenir des composés absorbant dans le visible, ayant des états électroniques excités de longue durée de vie et présentant de fortes propriétés non-linéaires. Même si la littérature montre très peu d'études en ADP, les composés organométalliques peuvent s'avérer intéressants, comparés aux composés organiques de par leur grande variété de structure moléculaire [76] par modification de la nature du métal [77], du ligand [78] ou de la coordinance [79]. Cette grande modularité permet de varier les propriétés électroniques des molécules et par là même leurs propriétés d'optique linéaire et non linéaire. Le choix du nombre d'oxydation du métal, en particulier, leur confère un pouvoir donneur ou accepteur selon les cas [80]. Ces avantages entraînent que les composés organométalliques peuvent également être de bons candidats pour la limitation optique.

L'objectif de cette thèse était de comprendre les relations structure-propriété d'ADP qui existent entre la couche de coordination à base de ligands dérivés d'oligofluorènes (via les interactions plus ou moins importantes entre les chaînes) et le cœur métallique, paramètre fondamental dans la compréhension des mécanismes de transfert de charge métal-ligand responsable de l'activité optique non linéaire.

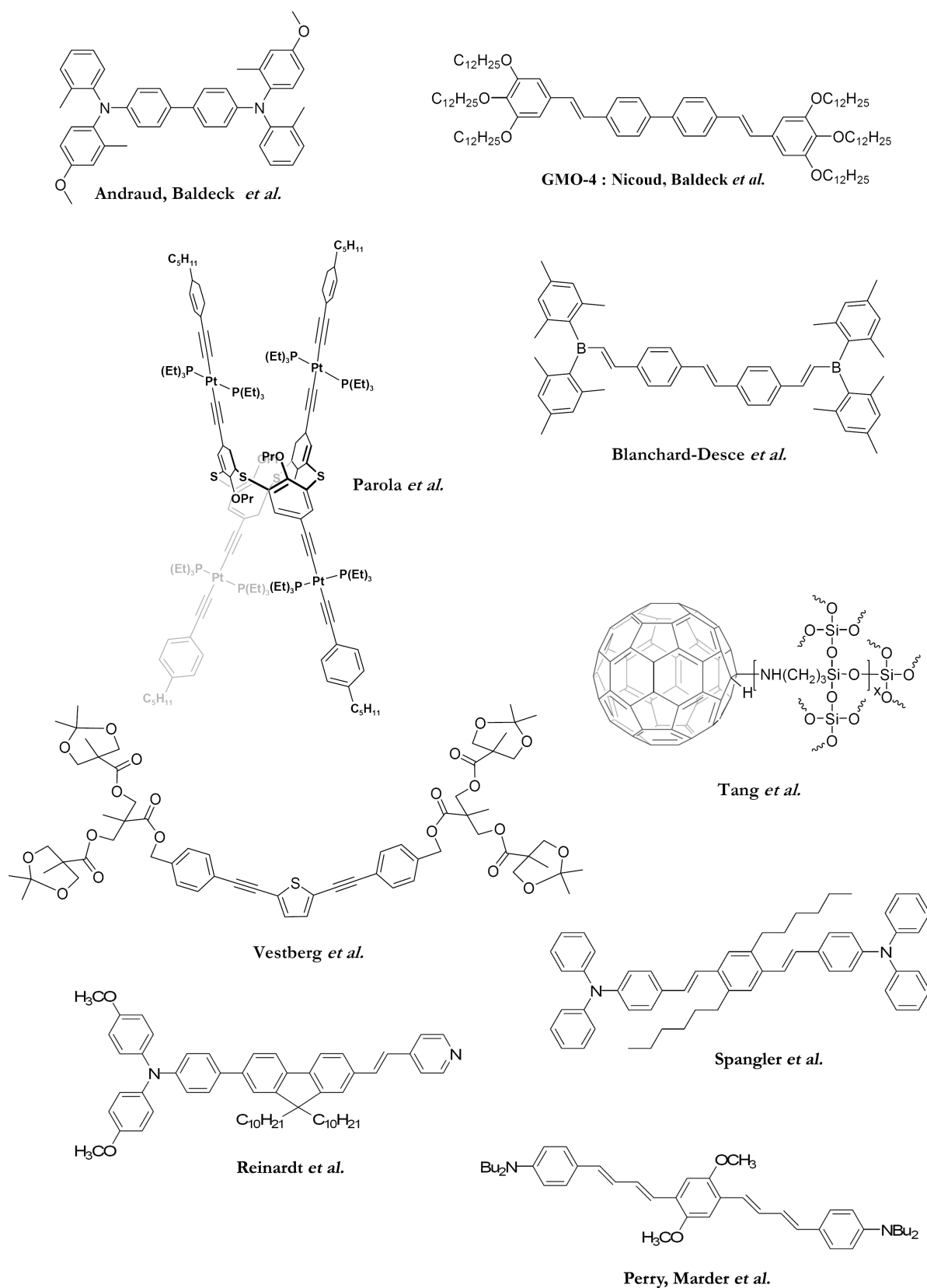


FIGURE 2.6 – Exemples de chromophores utilisés dans les matériaux pour la limitation optique d'après [81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88].

Dans le paragraphe suivant, nous présenterons quelques généralités sur ces chromophores multipolaires en passant en revue les différents types de structure : dipôles, quadripôles, et octupôles. Des exemples marquants tirés de la littérature concernant ces absorbeurs biphotoniques seront rapportés ci-après. Dans le cadre de nos études pour les applications en limitation optique, nous nous intéresserons seulement aux organométalliques octupolaires et dendrimériques.

2.5.1 Les systèmes conjugués linéaires

Nous définissons un système conjugué comme un système présentant une alternance de liaisons carbone-carbone simples (σ) et doubles ($\sigma + \pi$). Si nous parlons en termes d'orbitales atomiques, c'est le recouvrement des orbitales $2p_z$ du carbone (perpendiculaires à la liaison plane σ) qui forme la liaison π . Les électrons π jouent un rôle majeur dans les systèmes conjugués puisque leur excitation et leur ionisation (éjection ou capture des électrons) sont aisées.

Au niveau moléculaire, les électrons peuvent être éjectés des plus hauts niveaux électroniques (π) occupés de la molécule (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) ou capturés dans les plus bas niveaux électroniques (π^*) inoccupés (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

La mesure par électrochimie des potentiels d'oxydation et de réduction de la molécule donne la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO. Ces positions sont aussi accessibles par modélisation moléculaire (Gaussian). La différence d'énergie HOMO-LUMO (ΔE) correspond aussi à la première transition optique λ_{0-0} de plus basse énergie pour la molécule. Cette donnée est aisément accessible sur le spectre d'absorption de la molécule en solution.

La délocalisation des électrons π confère au système des propriétés de polarisabilité et une rigidité augmentant avec la conjugaison. En effet, au fur et à mesure de l'allongement de la molécule, l'écart entre chacun des niveaux π (ou π^*) diminue, et la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO diminue aussi. Cela explique le déplacement du maximum d'absorption vers le rouge lors de l'augmentation de la conjugaison. À la limite de la chaîne infinie, les orbitales sont si proches qu'elles forment une bande d'énergie (Figure 2.7).

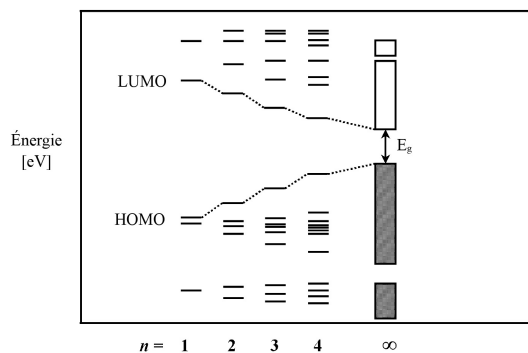


FIGURE 2.7 – Formation de bandes durant la polymérisation d'un monomère en un polymère π conjugué.

Nous parlons alors de bande de conduction (BC, ensemble des orbitales π^*) et de bande de valence (BV, ensemble des orbitales π) séparées par une bande interdite d'énergie E_g . Le modèle des bandes permet alors d'expliquer les propriétés originales des systèmes conjugués en phase solide. Bien que les termes de HOMO et LUMO caractérisent la molécule isolée, il est pourtant d'usage d'employer ces termes en phase solide. Ainsi, même pour un solide, nous appellerons niveau HOMO, le niveau haut de la bande de valence et LUMO, le niveau bas de la bande de conduction. La bande interdite du matériau, E_g , est l'énergie nécessaire pour former une paire électron-trou et sépare ces deux niveaux. La mesure du gap optique du matériau est un moyen d'estimer la largeur de cette bande interdite.

2.5.2 Molécules dipolaires (“push-pull”)

Les composés de type dipolaire sont des molécules conjuguées à transfert de charge intramoléculaire, composées de groupements moléculaires donneur et accepteur d'électrons reliés par un système π conjugué, illustré figure 2.8. Ces molécules peuvent être purement organiques ou organométalliques, généralement notées D- π -A, où D et A sont respectivement des groupements électrodonneurs et électroaccepteurs et π le système conjugué central. Comme nous l'avons vu dans le début 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 β_{ijk} .

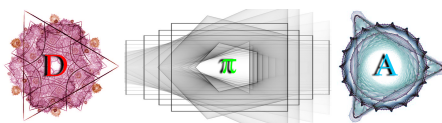


FIGURE 2.8 – Représentation schématique d'un dipole, constitué de deux groupements donneur (D) et accepteur (A) d'électrons aux extrémités, qui sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'un système π conjugué.

L'hyperpolarisabilité résulte en première approximation de l'aptitude des substituants à capter ou céder des électrons, ainsi que celle du système conjugué à transmettre les électrons du donneur (D) vers l'accepteur (A). Cette aptitude dépend de la nature des liaisons, faisant intervenir des effets inducteurs et mésomères, et du caractère aromatique des unités qui composent le système π conjugué [89]. L'effet inducteur, qui généralement contrôle le pouvoir accepteur des substituants sur l'unité (A), résulte d'une attraction d'électrons par un ou plusieurs atomes liés entre eux suivant l'échelle d'électronégativité. L'effet mésomère est, quant à lui rencontré lorsque des doubles liaisons π se succèdent de manière alternée et à travers lesquelles les électrons sont délocalisables sur de longues distances. Du fait de la localisation des charges entre D et A, la molécule adopte un moment dipolaire intrinsèque.

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 [90]. Le modèle simplifié proposé par *Oudar et Chemla* [91], 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 de cette dernière (Figure 2.9). Ce modèle à deux niveaux ne prend en compte que la composante axiale du transfert de charge et ne considère que la transition électronique de l'orbitale la plus haute occupée et la plus basse vacante (transition HO/BV).

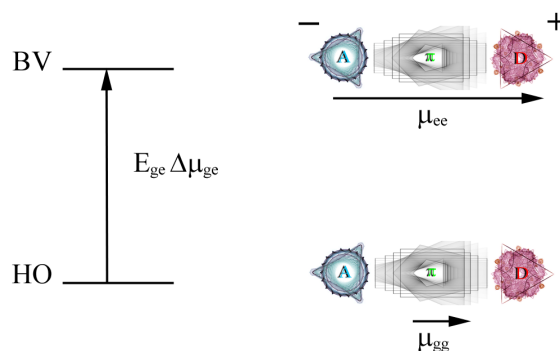


FIGURE 2.9 – Illustration du modèle à deux niveaux d'Oudar et Chemla.

Dans ce modèle, l'hyperpolarisabilité quadratique s'exprime de la manière suivante [91] :

$$\beta \propto \frac{(\mu_{gg} - \mu_{ee}) \Delta\mu_{ge}^2}{E_{ge}^2} \quad (2.16)$$

où μ_{gg} et μ_{ee} correspondent respectivement aux moments dipolaires de l'état fondamental et de l'état excité. Leur différence correspond au moment dipolaire induit et caractérise la variation de distribution électronique entre l'état fondamental et l'état excité. $\Delta\mu_{ge}^2$ représente, quant à lui, la probabilité de transition d'un état à l'autre et est lié aux fonctions d'ondes associées aux états. En effet, plus le recouvrement entre ces deux fonctions est important, plus la molécule va facilement passer d'un état à l'autre. Enfin, E_{ge}^2 représente le carré de la différence d'énergie entre les deux états et dépend principalement de la force de l'accepteur et du donneur d'électrons.

En tenant compte de ces effets, nous comprenons aisément qu'une succession de liaisons simples (σ) et doubles (π) dans une molécule est très favorable à la délocalisation des charges. C'est le cas par exemple des molécules aromatiques et azoïques (N=N) qui sont largement utilisées dans la formulation des systèmes conjugués π . Les substituants sont souvent composés de molécules azotées [92]. Les groupements attracteurs d'électrons les plus utilisées sont par exemple les fonctions nitro (NO₂), cyano (CN) et les groupements donneurs d'électrons sont le plus souvent des fonctions amines (NR₂).

Ces composés dipolaires connus pour présenter des valeurs de première hyperpolarisabilité (β) importantes, ont fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales. Ces recherches ont permis de mettre en évidence des critères d'ingénierie moléculaire pour l'optimisation de la section efficace d'ADP. Les principaux fragments utilisés lors de ces études sont représentés dans le Tableau 2.1.

Substituant électrodonneur D-	Système conjugué central - π -	Substituant électroattracteur -A	λ_{max} nm	λ_{ADP} nm	σ_{ADP} GM
			390	800	30 ^a [93]
			388	610	1530 ^b [94]
		-NO ₂	490	1064	102 ^c [95]
		-NO ₂	450	1064	200 ^c [96]

TABLE 2.1 – Propriétés d'ADP des composés dipolaires (λ_{max} : longueur d'onde maximale d'absorption linéaire dans le THF ; λ_{ADP} : longueur d'onde de mesure de la section efficace d'ADP ; σ_{ADP} : section efficace d'ADP mesurée à λ_{ADP} dans le THF ; 1 GM = 10⁻⁵⁰ cm⁴.s.photon⁻¹ ; mesurée en régime ^afemtoseconde, ^bnanoseconde, ^cpicoseconde.)

La conclusion principale qui découle de l'étude de cette série de composés "push-pull" aux structures variées est que les éléments de structure qui augmentent la longueur de conjugaison

et la polarisabilité de la molécule conduisent à une augmentation de la section efficace d'ADP. De plus, notons que les valeurs de σ_{ADP} des dipôles rapportées ci-dessus sont très élevées, rappelons nous que ce sont des valeurs effectives qui englobent des composantes d'absorption de l'état excité (AEE) du fait du régime impulsionnel employé (nanoseconde).

L'étude systématique consacrée à ce type de molécules a conduit également aux critères d'optimisation suivant :

- le cœur de la molécule doit être plan ;
- l'ADP est favorisée par la présence de longues chaînes hydrocarbonées car l'encombrement stérique empêche la formation d'agrégats et facilite la solubilisation dans les solvants organiques usuels ;
- l'augmentation de la densité électronique sur le groupement donneur est aussi globalement favorable, il faut cependant faire attention aux combinaisons de fonctions dans la molécule qui peuvent être délétères (comme par exemple la présence de fonctions alcool pouvant créer des liaisons hydrogène avec les groupements pyridine)
- l'addition d'une double liaison améliore également les performances.

Cependant, l'optimisation des propriétés d'ADP des molécules dipolaires conduit à un double problème : d'une part à un déplacement bathochrome des bandes d'absorption, ce qui est rédhibitoire pour une étude dans le domaine du visible et d'autre part, les règles de sélections associées à ce type de molécules conduisent au recouvrement partiel des spectres d'absorption linéaire et à deux photons.

2.5.3 Molécules quadripolaires

Cette famille de molécules symétriques est constituée d'un cœur d'électrons délocalisés substitué à chaque extrémité par des groupements donneurs (D- π -D) ou accepteurs (A- π -A) identiques. Cette nouvelle approche a été introduite par *Albota et al.* [81] à la fin des années 1990. Ces composés quadripolaires présentent un fort transfert de charge intramoléculaire du centre vers la périphérie du système moléculaire (pour les composés de type A- π -A ou A- π -D- π -A), ou réciproquement de la périphérie vers l'intérieur (pour les composés de type D- π -D ou D- π -A- π -D). Cela conduit à une forte exaltation de la section efficace d'absorption à deux photons. Leur structure est schématisée sur la figure 2.10.

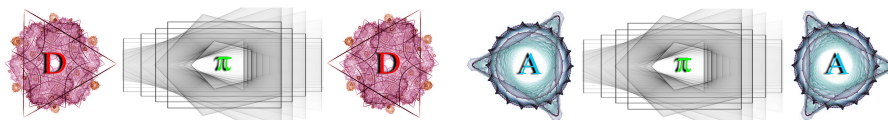


FIGURE 2.10 – Représentation schématique d'un quadripôle, constitué de groupements donneurs (D) ou accepteurs (A) d'électrons aux extrémités, qui sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'un système π conjugué.

Une très large gamme de molécules (Figure 2.11) possédant cette structure a été étudiée en faisant varier d'une part les groupements donneurs et accepteurs et d'autre part le système conjugué central qui peut être à base de motif biphényl [97, 98], fluorène [99, 100, 101, 102, 103], stilbène [104], dithiényothiophène [105], bis(styryl)benzène [106], bis(styryl)-9,10-dihydrophénanthrène [107], anthracène [108] ou diacétylène [109].

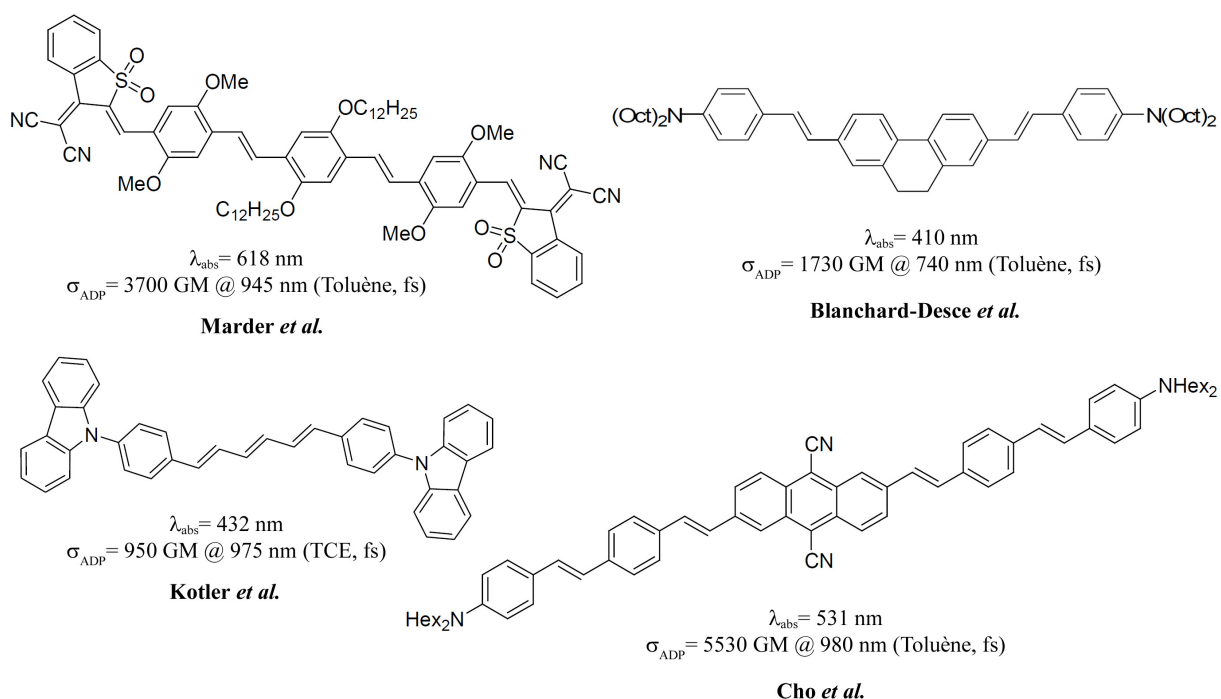


FIGURE 2.11 – Composés quadripolaires comportant des groupements donneur et accepteur incorporés dans divers systèmes conjugués d'après [97, 106, 107, 108].

2.5.4 Molécules octupolaires

Une molécule octupolaire correspond, de manière schématique (Figure 2.12), à la conjugaison de trois dipôles :

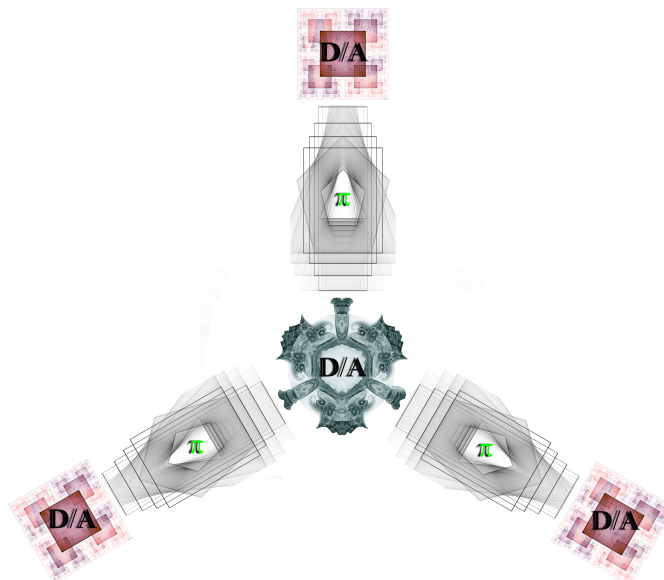


FIGURE 2.12 – Représentation schématique d'un octupole.

Le récent attrait suscité par les molécules octupolaires ou multibranchées provient de la structure particulière de ces molécules en étoile, qui pourrait permettre des phénomènes d'in-

teractions entre les différentes branches de l'édifice et ainsi induire une exaltation de l'ADP. Les recherches actuelles qui tentent d'établir une relation structure moléculaire-propriétés d'ADP visent donc à mettre en évidence une telle interaction (Figure 2.13).

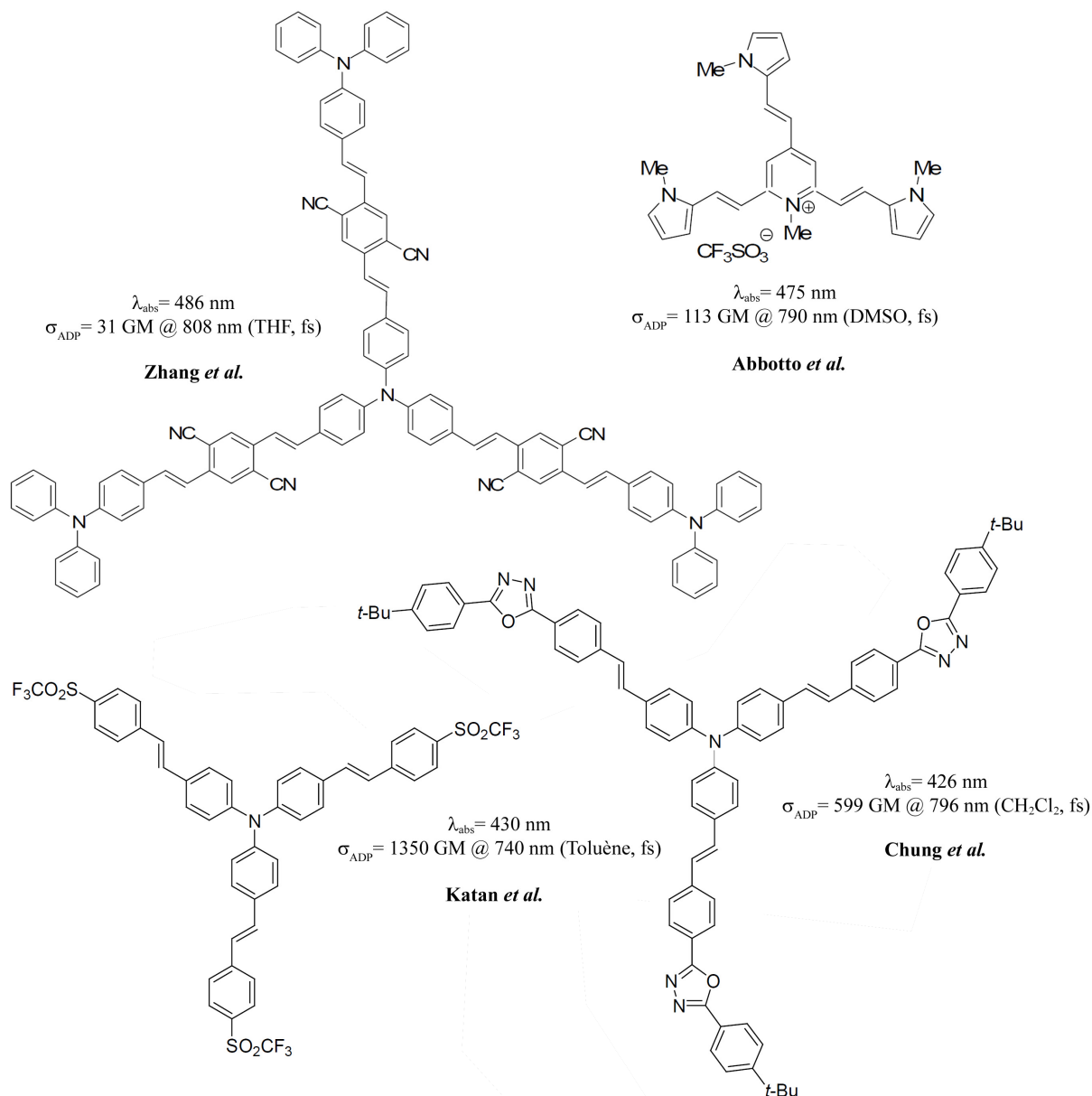


FIGURE 2.13 – Composés octupolaires comportant des groupements donneur et accepteur incorporés dans divers systèmes conjugués d'après [110, 111, 112, 113].

2.6 Conclusion

Les potentialités des absorbeurs à deux photons pour la limitation optique ont été démontrées dès le milieu des années 1990. Dès lors, diverses familles de molécules ont été examinées et des efforts considérables ont été dévoués à la conception et à la recherche de chromophores possédant des sections efficaces d'ADP importantes, en explorant, en particulier les structures dipolaires et quadripolaires. Plus récemment, une attention particulière a été portée sur les structures multi-

polaires et branchées telles que les dendrimères, qui feront l'objet d'une étude approfondie dans le chapitre suivant. En fonction de l'application pour laquelle ils sont dévolus, les chromophores absorbant à deux photons doivent satisfaire différents types de contraintes.

L'élaboration de systèmes pour la limitation optique à base d'absorbants multiphotoniques efficaces exige que ceux-ci présentent des propriétés d'ADP très élevées, cela sur la plus large gamme spectrale possible. En effet, plus la valeur de σ_{ADP} sera élevée, plus le seuil de limitation sera faible et les détecteurs seront alors mieux protégés. Toutefois, un certain nombre de facteurs influence l'amplitude de l'ADP, parmi lesquels nous pouvons citer les phénomènes de délocalisation électronique et de transfert de charge intramoléculaire. L'optimisation pour la limitation optique nécessite également :

- Une forte section efficace d'absorption de l'état excité (AEE),
- un bon recouvrement spectral entre l'ADP et l'AEE,
- une durée de vie de l'état excité la plus longue possible,
- la meilleure solubilité possible, afin de pouvoir atteindre de fortes concentrations en chromophores (typiquement 100 g.L^{-1}).

En outre, nous devons veiller à préserver la transmission du système en régime linéaire. Dans le domaine du visible, la préservation de la neutralité colorimétrique est également un critère important.

Nous détaillerons au chapitre suivant, l'approche développée par nos collaborateurs de l'ENS Lyon sur la préparation de nouveaux limiteurs optiques, en tentant de respecter ces différents critères. De manière très simplifiée, l'idée a été de mettre en œuvre une démarche par étapes, dans un premier temps, nous débuterons notre étude sur des chromophores branchés et molécules purement organiques à base de dérivés fluorène efficaces, optimisés pour la région du visible, dont l'efficacité d'absorption multiphotonique repose sur un mécanisme concerté de couplage excitonique entre monomères.

Dans un second temps, nous nous intéresserons à des chromophores un peu plus complexes, et dont l'efficacité sera plus orientée vers le rouge-proche IR, associant un cœur métallique pour lesquels l'absorption sera alors améliorée par un transfert de charge métal-ligand. Nous verrons que, pour une partie des chromophores étudiés, les performances de limitation résultent d'une combinaison/superposition de plusieurs phénomènes (absorption à deux photons, absorption de l'état excité).

Chapitre 3

Mise en œuvre et caractérisations de dérivés fluorènes

3.1 Introduction

Cette partie de notre travail de thèse est axée principalement sur l'étude de l'effet des interactions électroniques et de limitation optique au sein des systèmes dendritiques et organométalliques. Dans cette partie, nous allons présenter les caractérisations photophysiques à un et deux photons de ces chromophores. Les valeurs élevées de leurs rendement quantique de fluorescence ainsi que de leur section efficace d'absorption à deux photons (σ_{ADP}) ont conduit à des applications optiques en particulier la limitation optique. Pour rendre l'interprétation de cette étude plus aisée, nous avons divisé ces chromophores en deux grandes classes : les dendrimères et molécules en "V" optimisés pour la limitation optique dans le visible d'une part (protection de l'oeil), et les complexes de ruthénium orientés vers le proche infrarouge d'autre part (protection des moyens de vision nocturne).

Dans ces systèmes, nous mettrons en évidence les mécanismes d'interaction entre complexes de ruthénium photoactivés et les ligands d'oligofluorène. Nous verrons qu'à partir de l'analyse des données photophysiques l'interprétation des résultats de limitation n'est pas si aisée et que des études pompe sonde résolues en temps seront nécessaires. En effet, des informations sur la dynamique du processus physiques à trois photons peuvent être obtenues à partir de l'étude de l'absorption transitoire induite par une excitation laser. Les résultats de cette section mettront en avant le couplage excitonique entre le cœur métallique et les ligands des complexes étudiés.

3.2 L'approche oligomère de fluorène

Bien avant 2005, une nouvelle stratégie d'ingénierie moléculaire a été envisagée : l'approche oligomère. L'intérêt principal de cette stratégie, issue du laboratoire de chimie de l'ENS Lyon [114], est de développer des chromophores efficaces en ADP qui soient incolores ($\lambda_{coupure} \leq 420$ nm) pour une application en limitation optique. Cette approche cherche à exploiter les effets de couplage cohérent entre monomères, qui peuvent induire une augmentation des moments dipolaires de transition $\mu_{ij}^{(N)}$. Celle-ci, déjà observée pour les agrégats linéaires, s'exprime sous la forme de l'équation 3.1, dans laquelle N représente le nombre de molécules couplées et $\alpha = 0,5$ dans le cas des agrégats linéaires.

$$\mu_{ij}^{(N)} = N^\alpha \mu_{ij}^{(1)} \quad (3.1)$$

En introduisant cette expression de $\mu_{ij}^{(N)}$ dans les relations qui donnent l'expression simplifiée de σ_{adp} en fonction du produit des carrés des moments dipolaires de transition, nous obtenons la relation 3.2 qui exprime la section efficace d'ADP selon une loi de puissance. Ceci reflète la forte exaltation de la section efficace d'ADP permise par cette approche.

$$\sigma_{ADP}^{(N)} = N^\alpha \sigma_{ADP}^{(1)} \quad (3.2)$$

avec $\sigma_{ADP}^{(N)}$: la section efficace d'ADP de l'oligomère de N unités monomères.

Cette démarche, vérifiée de façon théorique pour différentes familles d'oligomères, a conduit à l'obtention de réponses d'ADP particulièrement efficaces dans le cas des oligofluorènes, conformément au modèle excitonique. Une série d'oligomères monodisperses a été synthétisée pour $n = 2$ à 8 par des réactions de couplage de type Suzuki et Yamamoto, ainsi que quelques polymères à la polydispersité très fine autour de 16, 25, 56 et 60 unités. Des valeurs de section efficace d'ADP très élevées ont été obtenues pour des molécules transparentes dans le visible. Par exemple pour $n = 8$, $\sigma_{ADP} = 2800$ GM. Cependant, un effet de saturation pour la section efficace d'ADP est observé à partir de $n = 10$ (Figure 3.1)

n	$\lambda_{abs}(nm)^a$	$\lambda_{ADP,MAX}(nm)^b$	$\sigma_{ADP}(GM)^c$	N^d	$\sigma_{ADP}/N(GM)^{c,d}$
1	266	-	-	1	-
2	330	525	76	2	38
3	352	575	315	3	105
4	364	601	760	4	190
5	370	602	1250	5	250
6	375	604	1560	6	260
7	377	610	2170	7	310
8	-	610	2800	8	350
56	-	610	22960	56	410

TABLE 3.1 – Étude d'une série d'oligomères de fluorènes en solution dans le dichlorométhane, avec $^a\lambda_{abs}$: longueur d'onde maximale d'absorption linéaire ; $^b\lambda_{ADP,MAX}$: longueur d'onde du maximum de l'ADP expérimental (théorique) ; $^c\sigma_{ADP}$: section efficace d'ADP mesurée à λ_{ADP} en régime femtoseconde ; $1\text{ GM} = 10^{-50}\text{ cm}^4\cdot\text{s}\cdot\text{photon}^{-1}$; dN : nombre de fluorènes.

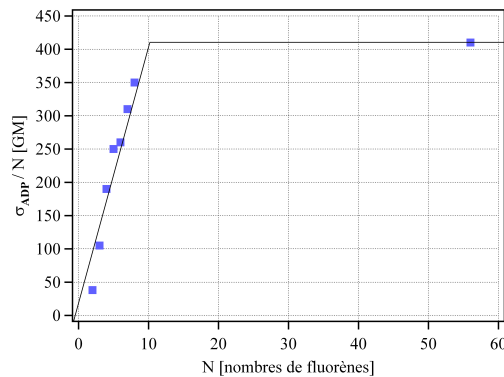


FIGURE 3.1 – Section efficace d'adsorption à deux photons σ_{ADP} par monomère de fluorène.

Cette ingénierie moléculaire, qui est basée non plus sur l'expansion du transfert de charge intramoléculaire, mais sur des couplages excitoniques entre monomères, ouvre de nouvelles perspectives. Il est, en effet, tout à fait envisageable d'obtenir des couplages excitoniques entre monomères au sein de structures bidimensionnelles ou tridimensionnelles. L'objectif de notre travail de collaboration était de tenter de comprendre l'origine des fortes propriétés d'ADP observées chez les oligomères et les dendrimères de fluorène. Le but final de ces études était d'ouvrir la porte à l'ingénierie moléculaire de ces nouveaux composés, c'est-à-dire de déterminer de quelle manière il est nécessaire de les modifier pour en changer les propriétés optiques de manière contrôlée, comme cela est déjà possible pour les composés de type "push-pull".

Les études ont montré qu'il existe un couplage excitonique entre les différentes unités monomères dans les entités moléculaires. Il a été montré que ce couplage conduit à une augmentation de l'ADP [115, 116]. Dans cette approche, les couplages cohérents induisent une exaltation des moments dipolaires de transition conduisant à une augmentation des sections efficaces d'ADP. Un traitement perturbatif a été mené sur l'influence de la géométrie, en particulier, sur les oligomères de fluorènes en "V" et les octupôles réticulées par des noyaux benzènes (Figure 3.2).

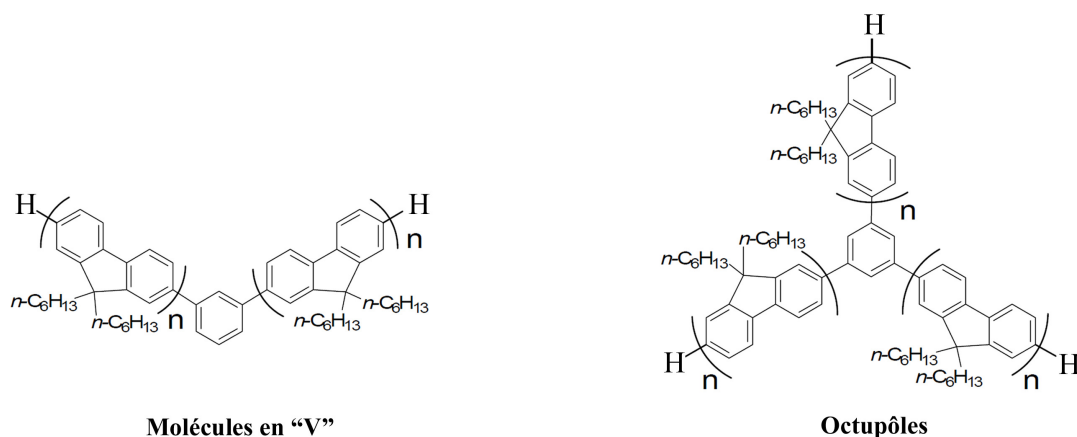


FIGURE 3.2 – Structure des molécules en "V" et des octupôles à base de 9,9-dihexylfluorène.

Octupôles à base d'oligomères de fluorène

L'étude de la relation structure-propriétés [117] a montré des différences entre les oligofluorènes octupolaires et dipolaires (Figure 3.3). Les résultats du tableau 3.2 indiquent que la longueur de conjugaison influence de manière significative les valeurs de sections efficaces d'ADP. Le maximum de la section efficace d'ADP augmente en proportion de N^α , où $N = 2$ à 6 est le nombre d'unités fluorène dans les molécules dipolaires et sur chaque branche des octupôles analogues. C'est à cause du faible couplage entre les différentes branches de l'octupôle que l'exaltation d'un facteur inférieur à 3 de la section efficace d'ADP des molécules octupolaires par rapport aux molécules dipolaires a été obtenue.

$$\sigma_{ADP}^{(N)} \propto N^\alpha \sigma_{ADP}^{(1)} \quad (3.3)$$

$$\text{avec } \alpha = \begin{cases} 3,16 & \text{en moyenne pour les dipôles} \\ 2,77 & \text{en moyenne pour les octupôles} \end{cases}$$

Dans les molécules octupolaires, l'ADP augmente moins vite en fonction de la longueur des chaînes de fluorène que dans les oligomères. À partir de $n=5$, les octupôles absorbent à des

longueurs d'onde plus courtes que les oligomères, ce qui se traduit par une meilleure transparence et une meilleure neutralité colorimétrique, d'où un meilleur compromis entre propriétés optiques linéaires et non linéaires.

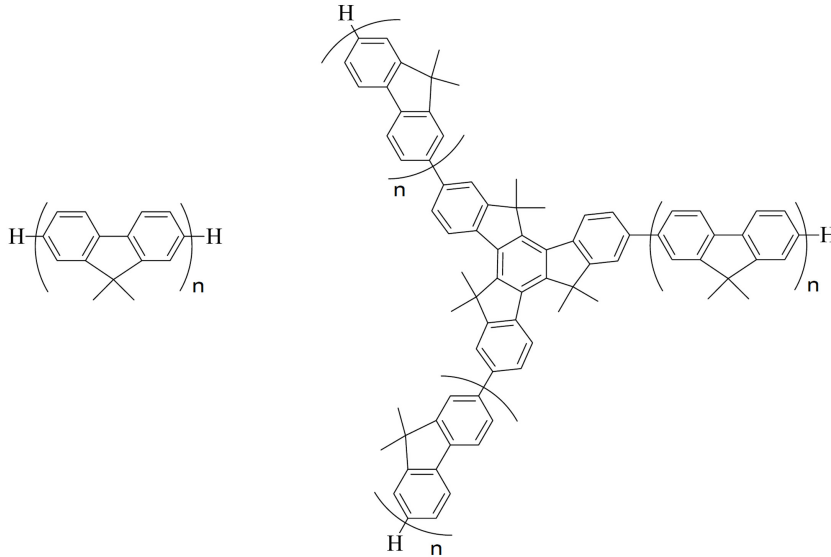


FIGURE 3.3 – Oligomères et octupôles de fluorènes.

Oligomère	$\lambda_{abs}(nm)^a$	$\lambda_{ADP,MAX}(nm)^b$	$\sigma_{ADP}(GM)^c$	$\sigma_{ADP}/N(GM)^{c,d}$
n = 1	265	450	30	30
n = 2	330	522	379	190
n = 3	358	545	1781	594
n = 4	369	538	4213	1053
n = 5	372	526	7048	1410
n = 6	375	522	10249	1708
n = 7	378	520	12450	1779

Octupôle	$\lambda_{abs}(nm)^a$	$\lambda_{ADP,MAX}(nm)^b$	$\sigma_{ADP}(GM)^c$	N^d	$\sigma_{ADP}/N(GM)^{c,d}$
n = 0	274	450	59	3	20
n = 1	340	478	1636	6	545
n = 2	360	493	3632	9	404
n = 3	369	507	7739	12	645
n = 4	372	508	11633	15	775
n = 5	368	502	12037	18	719
n = 6	362	496	15669	21	746

TABLE 3.2 – Étude d'octupôles à base d'oligomères de fluorène avec $^a\lambda_{abs}$: longueur d'onde maximale d'absorption linéaire ; $^b\lambda_{ADP,MAX}$: longueur d'onde du maximum de l'ADP expérimental (théorique) ; $^c\sigma_{ADP}$: section efficace d'ADP mesurée à λ_{ADP} en régime femtoseconde dans le dichlorométhane ; 1 GM = 10^{-50} cm⁴.s.photon⁻¹ ; dN : nombre de fluorènes.

3.3 Dendrimères et molécules en “V” à base de 9,9-dihexylfluorène

Dans cette section, nous présentons les mesures de limitation optique effectuées sur les dendrimères et les molécules en “V” que nous avons étudiés. Nous présentons quelques données générales sur les dendrimères et leurs différentes méthodes de synthèse. Après l'étude de l'absorption linéaire, les mesures d'absorption à deux photons seront présentées pour mettre en évidence l'existence de couplages excitoniques. L'absorption à trois photons et l'absorption entre états excités sont ensuite décrites, pour une partie des molécules. Dans ce chapitre, pour une molécule donnée, nous noterons N le nombre total d'unités fluorènes contenues dans la molécule, n_b le nombre de branches et n (ou parfois N') le nombre de fluorènes par branche.

3.3.1 Les dendrimères

Les dendrimères (du grecque : dendron = arbre, meros = partie) sont des molécules fractales aussi appelées arbres moléculaires, arborols ou molécules cascades [118]. Il s'agit d'une toute nouvelle famille de molécules géantes et hyperbranchées constituées d'un cœur central multivalent, de branches, de cavités internes résultant de l'encombrement des ramifications et de fonctions terminales. Ils sont synthétisés par la répétition d'une même séquence de réactions jusqu'à l'obtention, à la fin de chaque cycle réactionnel, d'une nouvelle génération et d'un nombre croissant de branches identiques. Chaque génération est délimitée par des points de jonction. Après quelques générations, le dendrimère prend généralement une forme sphérique, hautement ramifiée et multifonctionnelle grâce aux nombreux groupes présents en périphérie [119] (Figure 3.4).

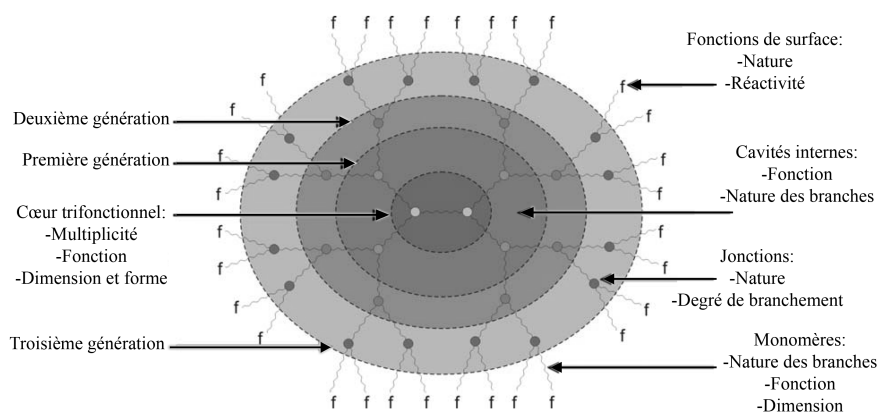


FIGURE 3.4 – Architecture dendritique.

Contrairement aux polymères conventionnels, les dendrimères sont des systèmes bien définis structuralement par leur symétrie, la haute régularité de leurs branches et leur caractère multifonctionnel strictement contrôlé. Ils possèdent un indice de polydispersité très faible ou peuvent même être totalement monodispersés [120]. Cependant, la croissance des dendrimères n'est pas infinie et est limitée par des phénomènes de congestion stérique décrits théoriquement par de Gennes [121].

3.3.2 Architecture des dendrimères

Les dendrimères, structures multifonctionnelles, grâce à la possibilité de variations des cœurs et groupes terminaux existants, se différencient les uns des autres par l'architecture et, en conséquence, par les propriétés physico-chimiques [122]. Aujourd'hui, la création de nouvelles

solutions structurales n'est pas seulement liée à un succès synthétique, mais a aussi pour but de développer des matériaux utiles. Pour cette raison, nous pouvons maintenant distinguer plusieurs stratégies pour obtenir des dendrimères. Si le critère de classification de l'architecture est la nature polyfonctionnelle, nous pouvons spécifier cinq types de structures dendritiques [123] représentés sur la figure 3.5.

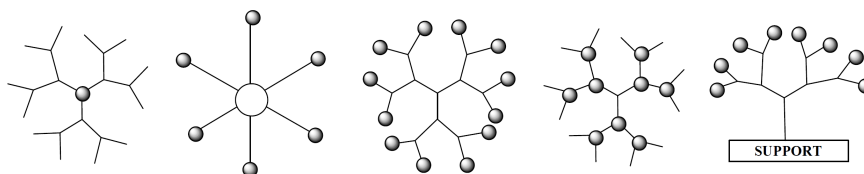


FIGURE 3.5 – Représentations schématiques des différents motifs dendritiques.

Dans la première approche, le groupe actif est encapsulé au centre de la molécule, permettant de suivre l'influence du cœur et de l'enveloppe dendritique sur les propriétés. Une autre alternative propose de décorer la surface de la molécule, soit par une unité, soit par plusieurs d'entre elles formant une coquille. Ces deux cas induisent un comportement spécifique provoqué seulement par un secteur de la surface ou par la multifonctionnalité de la périphérie. Il est possible, finalement, d'introduire des groupes fonctionnels à l'intérieur ainsi qu'à la surface de la structure. Ce qui permet, avec de telles constructions variables, d'avoir les opportunités d'obtenir ou de modifier les propriétés des petites unités branchées. La confirmation du rôle de ces motifs est présentée, par exemple, par Stoddart et al. [124] dans ses recherches sur les glycodendrimères à base d'oligosaccharides (Figure 3.6).

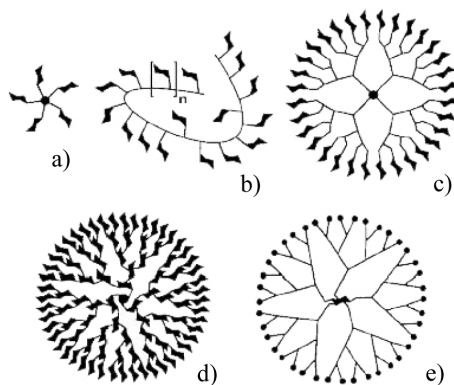


FIGURE 3.6 – Schéma des structures de polymères hyperbranchés neoglycoconjugués.

En raison de leur structure macromoléculaire bien définie, les dendrimères sont des édifices moléculaires pouvant servir de support à une grande variété d'applications de haute technologie. Leur architecture globulaire donne naissance à nombre de propriétés intéressantes, qui contrastent avec celles des polymères linéaires de poids moléculaires analogues. Comparés à leurs analogues linéaires, les dendrimères montrent :

- une solubilité élevée et facilement réglable par les modifications des groupes terminaux ;
- une viscosité intrinsèque qui n'augmente pas linéairement avec la masse molaire, mais qui change paraboliquement avec le nombre de générations ;
- une forme finale prédictible en fonction des générations ;
- une température de transition vitreuse basse.

D'autre part, en fonction de la position, du caractère et du nombre de groupes fonctionnels, les dendrimères peuvent posséder des propriétés électrochimiques [125], photochimiques [126] et d'absorption à deux photons [127] utiles dans de nombreux domaines : transport de matériel biochimique vers des cibles biologiques pour la thérapie, imagerie médicale par RMN, catalyse, reconnaissance moléculaire, micelles, transfert résonnant d'énergie, fabrication de matériaux électro-optiques et photoréfractifs, génération de second harmonique, ONL du troisième ordre et en ce qui nous concerne, la limitation optique. Quelques exemples de dendrimères sont représentés sur la figure 3.7.

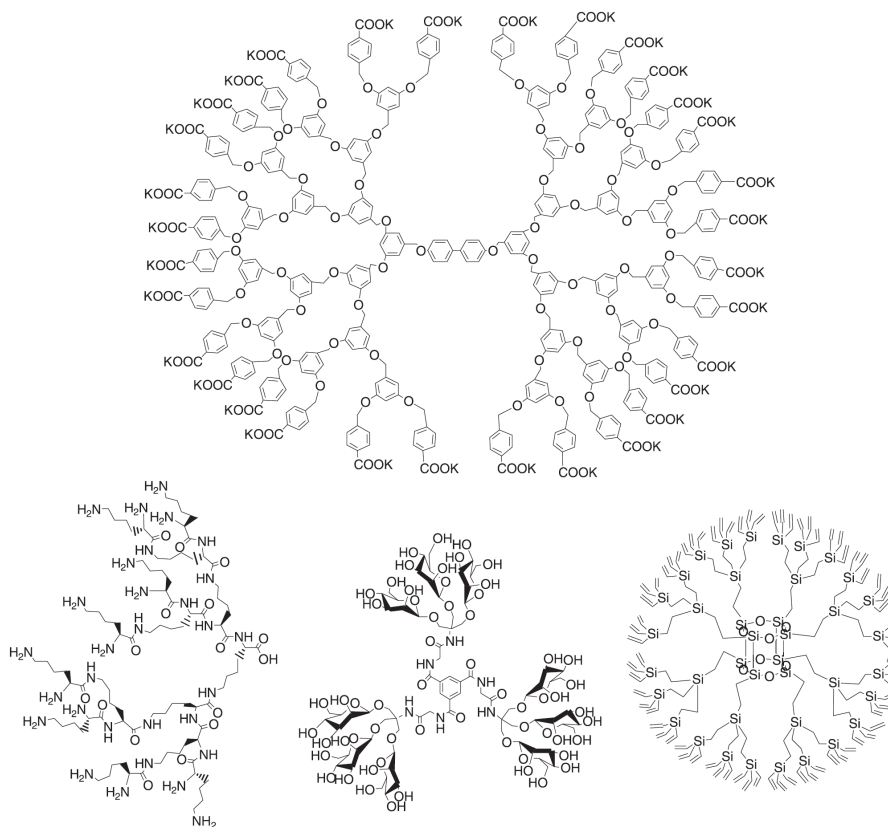


FIGURE 3.7 – Dendrimères de type Fréchet (Haut), Dendron (Bas en partant de la gauche), glycodendrimères et dendrimères à base de silicone.

Les architectures moléculaires élaborées par les chimistes sont de plus en plus complexes. Il existe en effet un besoin croissant de disposer de matériaux structurés et (multi)fonctionnels qui peuvent conduire à la réalisation de systèmes modèles ou encore à l'élaboration de matériaux à propriétés spécifiques en vue d'applications dans le domaine de la limitation optique. Un intérêt particulier se porte depuis maintenant une vingtaine d'années sur les systèmes à architecture dendritique [128, 129]. Dans ce domaine, les dendrimères constituent la classe de matériaux la plus étudiée aujourd'hui ; ils sont définis par une structure arborescente parfaitement régulière émanant d'un cœur central. C'est dans ce cadre particulier des dendrimères fonctionnels que se situe notre travail. Afin de mieux comprendre les facteurs influençant les effets dendritiques et plus particulièrement ceux permettant d'obtenir un effet positif sur la limitation optique, nous nous intéresserons à une série de molécules linéaires, molécules en “V” et dendrimères de plusieurs générations optimisés pour le visible, qui présentent des propriétés d'ADP élevées et dont la périphérie est fonctionnalisée par des ligands de fluorène.

3.3.3 Dendrimères de type X-DHF(DY) et molécules C2V(n=X)

Une série de dendrimères de première et deuxième génération à base du chromophore fluorène a été synthétisée par l'équipe de l'ENS Lyon [130] pour la limitation optique. Ces dendrimères sont notés **X-DHF(GY)**, où **X** désigne le nombre d'unités fluorène sur chaque branche du dendrimère, **DHF** indique que ce sont des dérivés du 9,9-di-n-hexylfluorène (par analogie avec le poly(di-hexyl)fluorène désigné traditionnellement par **PDHF**) et **GY** signifie génération Y. Par analogie, les dendrimères à base de 9,9-diéthylfluorène seront notés **X-DEF(GY)**, où **DEF** signifie que ce sont des dérivés du 9,9-diéthylfluorène. Sept dendrimères à base de **DHF** ont été synthétisés (Figure 3.8) : (i) Cinq de première génération : **X-DHF(G1)** ; **X = 1, 2, 3, 4, 5**. et (ii) Deux de deuxième génération : **X-DHF(G2)** ; **X = 1, 2**. Une deuxième série de molécules en "V" a aussi été caractérisée. Ces molécules sont notées **C2V(n=X)**, où **X** désigne le nombre d'unités **DHF** sur chacune des deux branches. Quatre molécules ont été synthétisées : **C2V(n=X)** ; **X = 1, 2, 3, 4**.

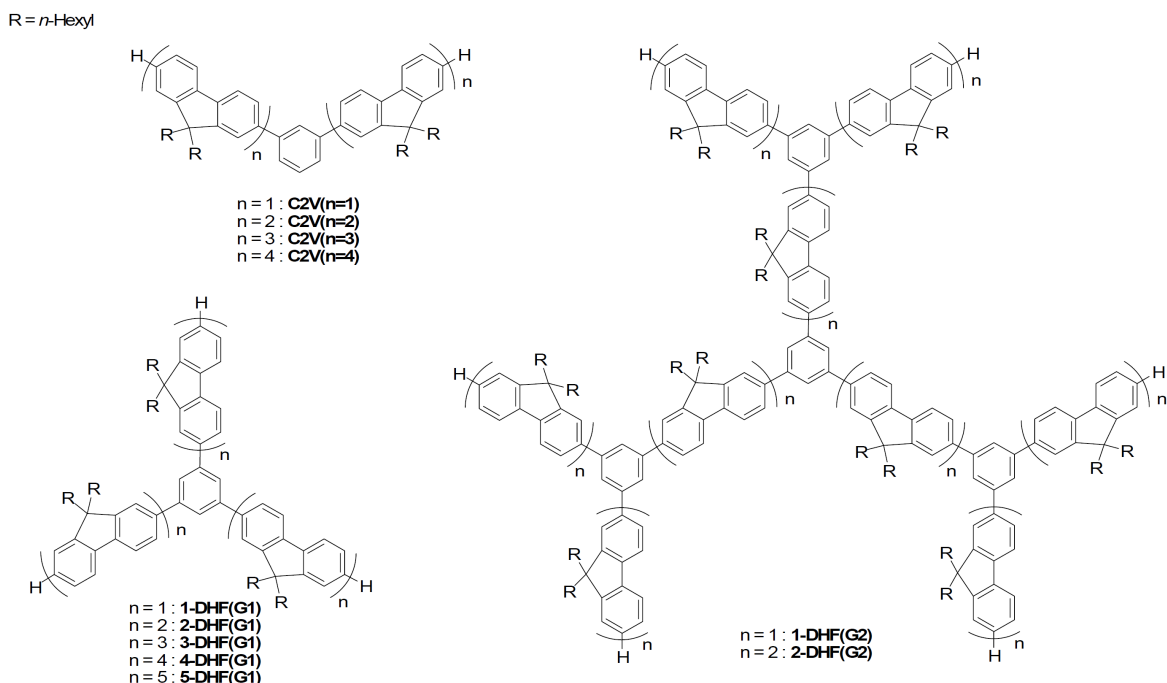


FIGURE 3.8 – Dendrimères et molécules en "V" à base de 9,9-dihexylfluorène (DHF) synthétisées par C. Barsu de l'ENS Lyon [130].

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux performances des dendrimères et molécules en "V" synthétisées à base de 9,9-dihexylfluorène (**DHF**) en tant que limiteurs optiques. Nous avons ainsi étudié une première série de dendrimères de première et de deuxième génération à base de monofluorène de type **X-DHF(G1)** avec **X = 2, 5** et de **X-DHF(G2)** avec **X=1**. Nous avons ensuite prolongé l'étude avec sur une deuxième série de molécules en "V" notées **C2V(n=X)** avec **X = 4**. L'étude comparative entre les solutions de **2-DHF(G1)** et **5-DHF(G1)** permettra de tester l'influence du nombre d'unités fluorène de chaque branche du dendrimère sur les propriétés de limitation optique. La comparaison entre **2-DHF(G1)** et **1-DHF(G2)** donnera des informations complémentaires sur l'influence de la génération mais également l'efficacité de **C2V(n=1)** par rapport à l'oligofluorène. La dernière comparaison entre **C2V(n=4)** et **5-DHF(G1)** nous renseignera sur l'efficacité de l'octupôle par rapport à la molécule en "V", bien que dans ce cas, le nombre d'unités fluorène diffère d'une unité.

3.3.4 Résultats expérimentaux à un photon

Les propriétés d'absorption linéaire des dendrimères et des molécules en “V” obtenues par C. Barsu lors de son travail de thèse [130] sont reportées dans le Tableau 3.3. Les spectres d'absorption linéaire des molécules à base de **DHF** ont été enregistrés dans le chloroforme, à une concentration de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} mol.L $^{-1}$.

Molécule	$\lambda_{MAX}(nm)^{a,e}$	$E_{MAX}(eV)^{b,e}$	$\epsilon(mol.L^{-1}.cm^{-1})^{c,e}$	N^d	$\epsilon/N(GM)^{c,d,e}$
2-DHF(G1)	349	3,55	224120	6	37350
5-DHF(G1)	375	3,31	519000	15	34600
1-DHF(G2)	324	3,83	343450	9	38160
C2V(n=4)	370	3,35	235870	8	29480

TABLE 3.3 – Absorption linéaire des molécules à base de DHF avec $^a\lambda_{MAX}$: longueur d'onde du maximum de l'absorption linéaire ; $^bE_{MAX}$: énergie correspondant au maximum de l'absorption linéaire ; $^c\epsilon$: coefficient d'absorption linéaire ; dN : nombre total d'unités fluorènes de la molécule ; e dans le chloroforme.

Nous remarquons que la longueur d'onde du maximum d'absorption la plus élevée est celle de **5-DHF(G1)** à 375 nm. Pour les dendrimères de première génération, le passage de **2-DHF(G1)** à **5-DHF(G1)** entraîne un déplacement du maximum d'absorption dans le rouge avec respectivement $\lambda_{MAX}=349$ nm et $\lambda_{MAX}=375$ nm. La tendance s'inverse lorsque nous comparons **2-DHF(G1)** et **1-DHF(G2)**, nous observons un déplacement du maximum d'absorption dans le bleu avec respectivement $\lambda_{MAX}=349$ nm et $\lambda_{MAX}=324$ nm. La dernière comparaison entre **C2V(n=4)** et **5-DHF(G1)** semble attester d'un déplacement relativement faible en passant de $\lambda_{MAX}=375$ nm à $\lambda_{MAX}=370$ nm.

3.3.5 Résultats expérimentaux à deux photons

La section efficace d'ADP σ_{ADP} des composés a été déterminée de manière indirecte par des mesures de fluorescence excitée à deux photons. Cette méthode reste en effet la méthode de choix pour la détermination de section efficace d'ADP dans le cas de molécules fluorescentes. Un banc optique permettant de mesurer le spectre d'excitation de la fluorescence pompée à deux photons σ_{ADP} a été développée par Y. Morel et P. Baldeck au laboratoire de Spectrométrie Physique (LSP) - Université J. Fourier - Grenoble I. Les mesures d'absorption à deux photons des molécules à base de **DHF** ont été enregistrés dans le chloroforme, à une concentration de l'ordre de 10^{-4} mol.L $^{-1}$. Les propriétés d'ADP des dendrimères et des molécules en “V” sont reportées dans le Tableau 3.4 ; elles reprennent les résultats de C. Barsu [130].

Molécule	$\lambda_{ADP}(nm)^a$	$\sigma_{ADP}(GM)^b$	n_b^c	$\sigma_{ADP}/n_b (GM)^{b,c}$	N^d	$\sigma_{ADP}/N(GM)^{b,d}$
2-DHF(G1)	560	390	3	130	6	65
5-DHF(G1)	610	3450	3	1150	15	230
1-DHF(G2)	520	540	9	60	9	60
C2V(n=4)	605	1680	2	840	8	210

TABLE 3.4 – Propriétés d'ADP des dendrimères et molécules en “V” à base de DHF avec $^a\lambda_{ADP}$: longueur d'onde maximale de l'ADP ; $^b\sigma_{ADP}$: section efficace d'ADP mesurée à λ_{ADP} en régime nanoseconde dans le chloroforme ; $1 GM = 10^{-50} cm^4.s.photon^{-1}$; cn_b : nombre de branches ; dN : nombre de fluorènes.

Nous observons que la molécule qui présente la plus grande longueur d'onde d'ADP est celle de **5-DHF(G1)**. Pour les dendrimères, les bandes sont déplacées vers le rouge par augmentation de la longueur de branche. Cela est vrai pour les dérivés de première génération : avec $\lambda_{ADP} = 560$ et 610 nm pour **X-DHF(G1)** avec respectivement $X = 2, 5$. Pour les dendrimères de deuxième génération, le passage de la première à la deuxième génération entraîne un déplacement vers le bleu : avec $\lambda_{ADP} = 560$ et 520 nm pour **X-DHF(GY)** avec respectivement $X = 2, 1$ et $Y = 1, 2$. Concernant les molécules en "V", la comparaison entre **C2V(n=4)** et **5-DHF(G1)** montre que la longueur d'onde d'ADP est légèrement décalée dans le rouge avec $\lambda_{ADP} = 605$ et 610 nm. Dans le cas de la section efficace d'absorption, l'augmentation de la longueur de branche au sein d'une même génération entraîne une augmentation des sections efficaces d'ADP, par exemple pour les dérivés de **X-DHF(G1)**, $\sigma_{ADP} = 390$ et 3450 GM pour les dendrimères **X-DHF(G1)** avec respectivement $X = 2$ et 5 . La même chose est constatée pour le passage de la première à la deuxième génération avec $\sigma_{ADP} = 390$ et 540 nm pour **X-DHF(GY)** avec respectivement X et $Y = 1, 2$. Une évolution similaire est à noter lorsque nous comparons **C2V(n=4)** et **5-DHF(G1)** avec respectivement $\sigma_{ADP} = 1680$ et 3450 GM.

Ces deux données montrent que, comme dans le cas des chromophores dérivés de DHF de même génération, l'augmentation de la délocalisation des électrons π et de la longueur effective de conjugaison sur l'ensemble de la molécule, par ajout d'unités fluorènes supplémentaires, entraîne un déplacement continu vers le rouge du maximum du spectre d'ADP. Lorsque nous comparons les dendrimères et les molécules en "V" les bandes sont déplacées vers le rouge. Une nouvelle fois, ces données traduisent le fait qu'il existe une conjugaison à travers le noyau phényle central.

3.3.6 Transmission linéaire

La comparaison des performances de limitation optique a été effectuée sur quatre molécules à base de DHF en solution dans le chloroforme : des dendrimères de première et de deuxième génération à base de monofluorène de type **X-DHF(G1)** avec $X = 2, 5$ et de **X-DHF(G2)** avec $X=1$ ainsi que les molécules en "V" notées **C2V(n=X)** avec $X = 4$. Tous ces matériaux ont été disposés dans des cuves de 1mm d'épaisseur interne. Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 50 g.L^{-1} . La figure 3.9 représente les spectres de transmission linéaire des différents échantillons testés.

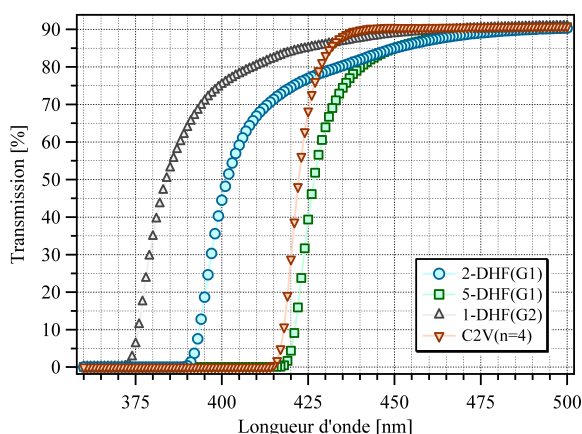


FIGURE 3.9 – Transmission linéaire des complexes **C2V(n=X)** avec $X = 4$, **X-DHF(G1)** avec $X = 2, 5$ et **X-DHF(G2)** avec $X = 1$ dans le chloroforme pour des longueurs d'onde de 360 à 560 nm. Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 50 g.L^{-1} .

Toutes les molécules sont transparentes dans le domaine du visible : en effet, la longueur d'onde de coupure est toujours inférieure à 420 nm. Pour une génération donnée, l'augmentation de la longueur de chaque branche entraîne un déplacement vers le rouge. Pour les dendrimères de première génération **X-DHF(G1)** avec respectivement $X = 2, 5$, nous observons

un déplacement du seuil d’absorption (en passant de 375 nm à 420 nm); ceci est vrai quand le nombre d’unités fluorène de chaque branche augmente. Lorsque nous comparons les dendrimères et les molécules en “V” par rapport aux oligomères linéaires dont ils dérivent, les bandes sont déplacées légèrement vers le rouge dans le cas des molécules branchées. En effet, pour les dérivés du tétrafluorène, le passage de la molécule **C2V**($n=4$) à **5-DHF**(**G1**) n’entraîne qu’un faible déplacement malgré la réticulation supplémentaire dans le cas de **5-DHF**(**G1**). L’augmentation de la génération entraîne un déplacement vers le bleu (passant de 390 nm à 375 nm) pour respectivement **2-DHF**(**G1**) et **1-DHF**(**G2**). Le déplacement bathochrome moins important des molécules ramifiées, par rapport aux oligomères linéaires, par augmentation de la longueur des branches, permet de conserver la transparence de ces molécules dans le domaine du visible pour un nombre d’unités fluorènes total plus important, ce qui est très avantageux pour la limitation optique.

3.3.7 Limitation optique

L’objet de ce paragraphe est la caractérisation en régime non linéaire des dendrimères de type **X-DHF**(**DY**) et molécules **C2V**($n=X$) dans le chloroforme. La première étape se veut a priori des plus classiques, puisqu’elle sollicite les techniques habituelles dans la détermination des propriétés non linéaires apparaissant aux fortes intensités. Ainsi, la configuration expérimentale choisie permet la réalisation d’expériences simples en limitation optique, dont l’analyse rend possible la discrimination des propriétés comme l’absorption, la réfraction ou la diffusion non linéaire. Décrivons maintenant chacune des étapes qui ont été suivies pour la caractérisation en limitation optique. La première concerne la réalisation d’un banc expérimental permettant de se placer dans les conditions d’une agression laser. Bien entendu, dans pareil cas, les caractéristiques du faisceau laser incident doivent être parfaitement connues pour une meilleure appréhension des phénomènes mis en jeu.

Description du banc expérimental utilisé en limitation optique

Les expériences en limitation optique sont effectuées sur un banc de mesure à grande ouverture. La figure 3.10 présente le montage expérimental.

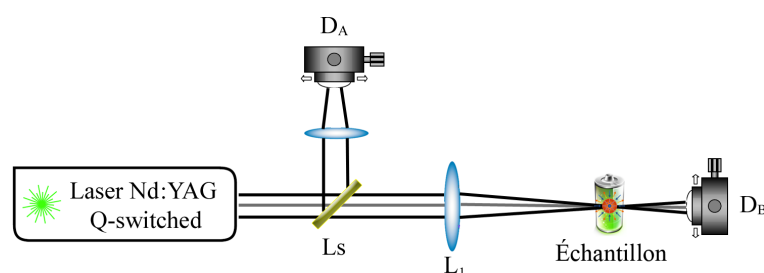


FIGURE 3.10 – Montage expérimental grande ouverture. L_1 : Doublet de focale F_1 250. D_A et D_B : détecteurs silicium.

Pour ces expérimentations sur banc grande ouverture, nous avons utilisé comme source laser accordable un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO) pompé par un laser Nd :YAG triplé en fréquence, émettant de 440 à 690 nm dans sa composite signal et de 730 à $\gg 1000$ nm en complémentaire, avec une durée d’impulsion de 3 ns. Le faisceau est focalisé dans l’échantillon au moyen d’un doublet L_1 de 250 mm de distance focale, et l’énergie transmise est collectée par le détecteur D_B . Dans ces conditions, le rayon du col mesure varie suivant la longueur d’onde

entre 80 et 100 μm . Dans l'infrarouge, l'énergie disponible étant plus faible et la qualité de faisceau moins bonne, des doublets de distances focales plus courtes sont utilisés (80-120 mm), afin de pouvoir atteindre des fluences supérieures à $10 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dans tous les cas, la longueur de Rayleigh est nettement supérieure à l'épaisseur de l'échantillon, ce qui permet de mesurer les propriétés de limitation optique intrinsèques aux matériaux étudiés en s'affranchissant des effets dus à la géométrie du dispositif. Une partie de l'impulsion laser incidente est prélevée en amont du banc par une lame séparatrice, et envoyée sur le détecteur D_A , qui sert de référence pour la mesure de l'énergie incidente sur l'échantillon.

Expériences en limitation optique

Nous avons réalisé des expériences de limitation optique en fonction de la longueur d'onde sur ces mêmes échantillons, grâce au banc grande ouverture décrit précédemment. Les courbes de la figure 3.11 présentent les résultats de 440 à 690 nm pour les molécules **X-DHF(G1)** avec $\mathbf{X} = 2, 5$, **X-DHF(G2)** avec $\mathbf{X}=1$ et **C2V(n=X)** avec $\mathbf{X} = 4$ dans le chloroforme.

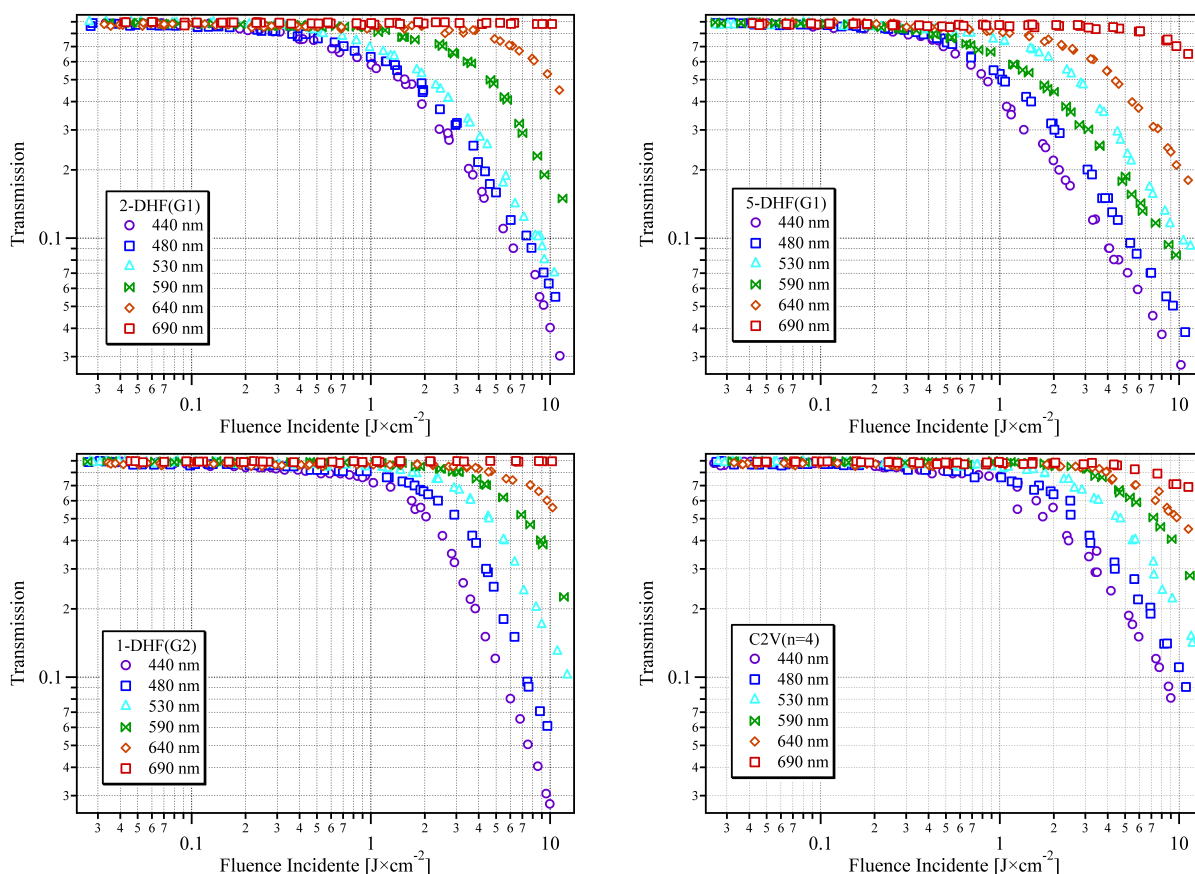


FIGURE 3.11 – Courbes de limitation optique des composés **2-DHF(G1)**, **5-DHF(G1)**, **1-DHF(G2)** et **C2V(n=4)** dans le chloroforme pour des longueurs d'onde de 440 à 690 nm. Montage en grande ouverture, durée d'impulsion 3 ns (OPO). Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

La limitation de ces chromophores est effective pour tout le domaine visible, une nette amélioration en terme de performance est observée lorsque le nombre d'unités fluorène \mathbf{X} augmente (parallèlement aux valeurs d'ADP). Notons qu'à partir de $\mathbf{X} = 5$, la limitation s'étend

vers le rouge. Cette large bande spectrale d'efficacité qui s'étend bien au-delà du seuil d'absorption linéaire est l'avantage principal de ces absorbeurs à deux photons.

Influence de la longueur des branches pour une génération donnée de dendrimère

Nous avons ensuite comparé les propriétés de limitation optique des molécules **2-DHF(G1)** et **5-DHF(G1)** pour la même concentration massique de composés (Figure 3.12).

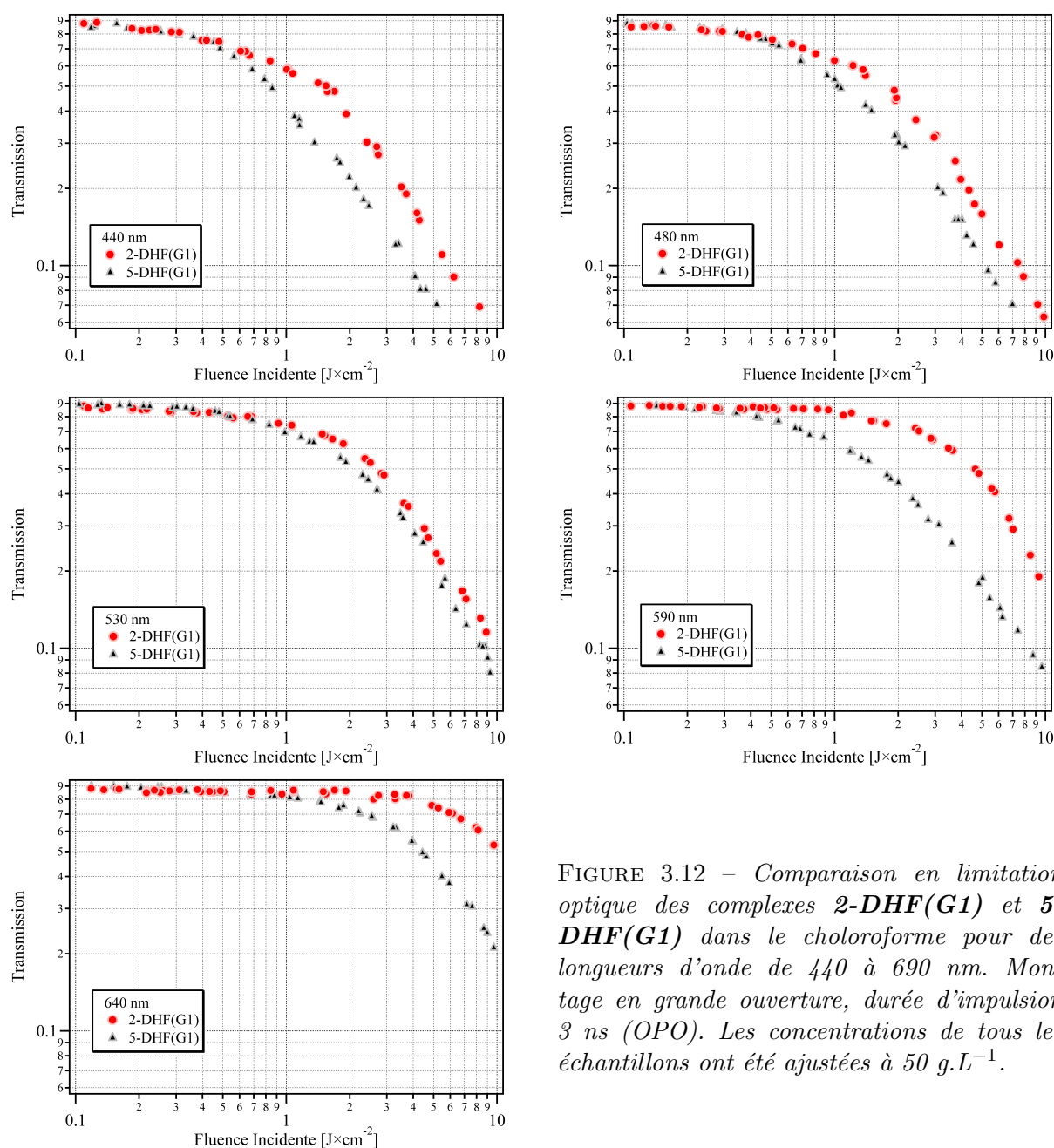


FIGURE 3.12 – Comparaison en limitation optique des complexes **2-DHF(G1)** et **5-DHF(G1)** dans le chloroforme pour des longueurs d'onde de 440 à 690 nm. Montage en grande ouverture, durée d'impulsion 3 ns (OPO). Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 50 g.L⁻¹.

Les courbes de limitation montrent nettement que lorsque les branches sont plus longues la limitation est plus forte. Ainsi, le passage de $X = 2$ à $X = 5$ fluorènes entraîne une forte amélioration au sein d'une même génération, cette amélioration étant plus marquée dans le rouge.

Influence de l'effet dendrimère pour deux générations données

La comparaison suivante concerne les composés **2-DHF(G1)** et **1-DHF(G2)**, ce qui revient à comparer indirectement **C2V(n=1)** par rapport à l'oligomère linéaire **2-DHF** dont ils dérivent (Figure 3.13).

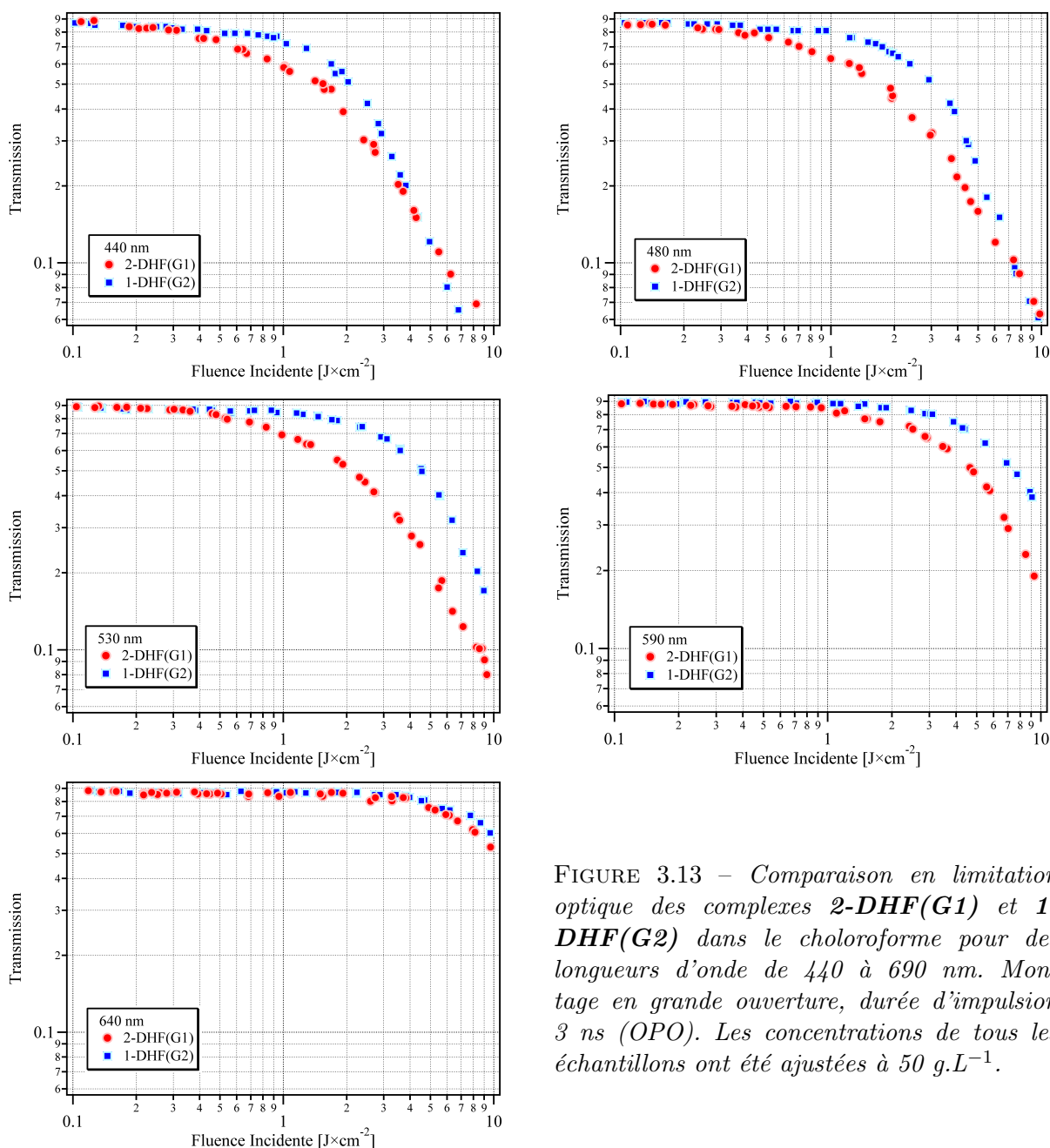


FIGURE 3.13 – Comparaison en limitation optique des complexes **2-DHF(G1)** et **1-DHF(G2)** dans le chloroforme pour des longueurs d'onde de 440 à 690 nm. Montage en grande ouverture, durée d'impulsion 3 ns (OPO). Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les courbes de limitation montrent que les dendrimères **2-DHF(G1)** présentent un comportement limiteur optique dans le visible bien meilleur que **1-DHF(G2)**. La forte délocalisation des électrons π à travers le cœur entre les différentes branches ainsi qu'une section efficace d'absorption plus élevée dans le cas de **2-DHF(G1)** permet d'obtenir une plus grande capacité en limitation par rapport à son homologue **1-DHF(G2)**.

Comparaison des dendrimères et des molécules en “V”

La dernière comparaison concerne les molécules **C2V(n=4)** à **5-DHF(G1)** (Figure 3.14).

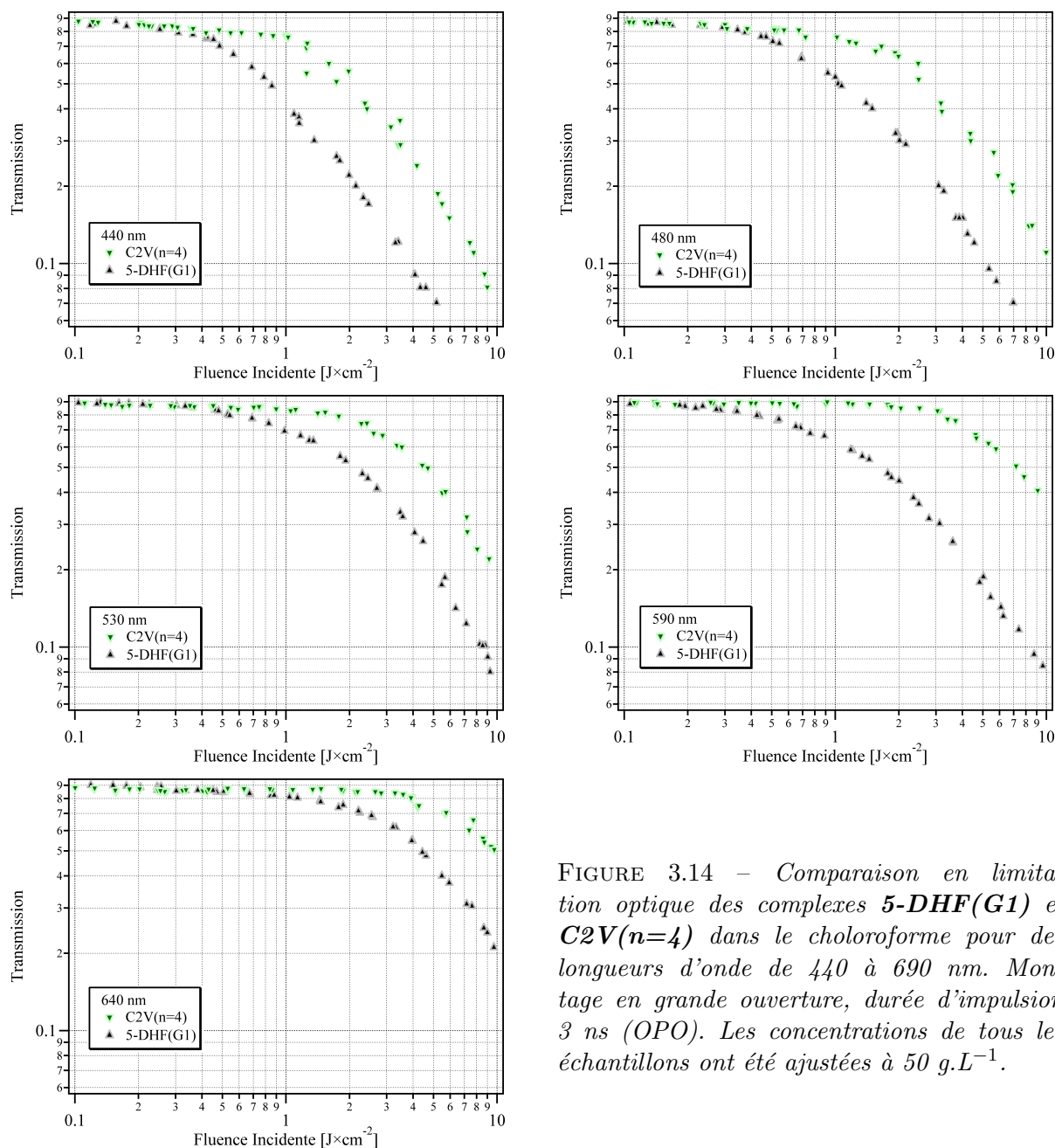


FIGURE 3.14 – *Comparaison en limitation optique des complexes 5-DHF(G1) et C2V(n=4) dans le chloroforme pour des longueurs d’onde de 440 à 690 nm. Montage en grande ouverture, durée d’impulsion 3 ns (OPO). Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 50 g.L⁻¹.*

Les courbes de limitation démontrent la supériorité de **5-DHF(G1)** par rapport à la molécule **C2V(n=4)**. Ces données traduisent globalement le fait qu’il existe une conjugaison à travers le noyau phényle central plus importante dans les dendrimères de type **X-DHF(GY)** que dans les molécules **C2V(n=X)**. Cependant, la comparaison entre les deux composés est à modérer puisque le dendrimère est constitué d’une unité d’oligofluorène supplémentaire et présente une plus grande valeur de section efficace d’ADP par rapport à la molécule en “V”.

Nous avons maintenant en main un large éventail de dérivés oligofluorènes : molécules linéaires, molécules en “V” et dendrimères de plusieurs générations très prometteurs en terme de section efficace d’ADP et d’absorption non linéaire pour des applications en limitation optique dans le domaine du visible. D’autre part, la neutralité colorimétrique de ces chromophores est satisfaisante pour préserver l’ergonomie de l’observation. Dans un premier temps, nous avons observé que pour une génération donnée, l’augmentation de la longueur de chaque branche entraîne une amélioration sur les résultats de limitation optique. Dans un second temps, des performances similaires sont constatées lors de l’augmentation de génération au sein de ces dendrimères. Dans un troisième temps, la comparaison entre le dendrimère et la molécule en “V” semble montrer la supériorité du dendrimère mais est à tempérer, du fait de la différence de la longueur de branche au sein de la molécule **C2V(n=4)**. De plus, la synthèse de la molécule **C2V(n=5)** permettra de compléter la série des molécules en “V” et d’atteindre la même longueur de branche maximum que les octupôles (5 unités pour **5-DHF(G1)**). De manière générale, les systèmes dendrimériques à base de **DHF** sont photostables et solubles dans la plupart des solvants organiques ; ils présentent également des seuils de limitation bas dans la gamme spectrale étudiée : cela démontre le comportement limiteur large bande de ce type de composés dans le domaine du visible.

3.4 Composés organométalliques à ligands de type 5-oligofluorène-phénanthroline

Nous aborderons dans cette section l’étude de chromophores octupolaires efficaces en limitation optique dans le domaine du proche infraouge (700-900 nm). La stratégie d’ingénierie moléculaire adoptée par l’équipe de *C. Andraud et G. Lemercier*, dans un premier temps, a été de synthétiser une famille de ligands les plus simples de structure 5-oligofluorène-phénanthroline ($P-(F)_n$) possédant une unité fluorène ou bifluorène en position 5 sur la phénanthroline afin de voir l’influence du nombre n d’entités fluorène. Dans un second temps, l’insertion de la liaison alcyne entre la phénanthroline et le fluorène a permis d’élaborer une nouvelle famille de composés ($P-\equiv F_n$) tout en augmentant la conjugaison des composés, ce qui devrait améliorer le transfert de charge métal-ligand, et en conséquent les propriétés de limitation. La figure 3.15 représente la structure du ligand étudié.

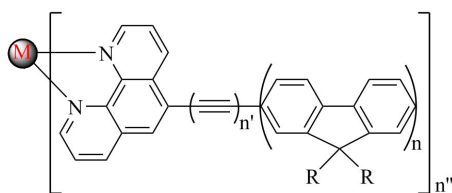


FIGURE 3.15 – Représentation schématique de la structure du complexe cible avec n le nombre d’entités fluorène $\in [1,2,\dots]$, n' qui représente le nombre d’atomes de carbone séparant la phénanthroline et l’oligomère de fluorène de façon à moduler la conjugaison entre des deux entités $\in [0,1,\dots]$, n'' nombre de coordination permettant de modifier la densité de chromophores organiques organisés spatialement autour de l’ion métallique $M \in [2,3,\dots]$ et les chaînes alkyles $R = C_6H_{13}$ permettant de solubiliser l’oligomère.

3.4.1 Structure de l’oligo(9,9-dihexylfluorène)

Un monomère de fluorène est constitué d’une unité biphenyl, plane et rigidifiée dans laquelle les deux phényles sont reliés par un atome de carbone en position 9. Deux chaînes alkyles, de lon-

gueur variable ($R=(CH_2)_n$), sont généralement greffées sur ce carbone. Elles permettent de solubiliser l'oligomère. L'avantage du fluorène est que l'ajout de substituants n'a aucune conséquence sur la structure électronique de chacune des chaînes prises individuellement, puisque le carbone en position 9 n'intervient pas dans la double conjugaison. Aussi, il est possible de modifier les interactions entre chaînes voisines à l'état solide, en greffant par exemple des groupements de fort encombrement stérique. En effet, il est important de préciser que la position de ces substituants se répartit de part et d'autre du plan de la chaîne conjuguée, comme le montre la figure 3.16. Par conséquent, une simple chaîne alkyle, même courte, peut gêner la proximité des chaînes, et donc l'empilement des cycles aromatiques. Le transport interchaîne s'en trouve donc fortement affecté.

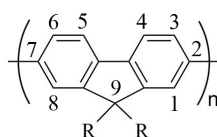


FIGURE 3.16 – Représentation schématique de la structure de l'oligo(9,9-dihexylfluorène).

3.4.2 Structure de la 1,10-phénanthroline

La pince moléculaire choisie, pour permettre la complexation, est la 1,10-phénanthroline. Les dérivés de la phénanthroline, dont la chimie est bien moins développée que celles des dérivés de la bipyridine, sont de très bons ligands chélatants. La phénanthroline est un composé organique hétérocyclique mono-hétéroatomique, avec des noyaux de six atomes, ayant comme hétéroatome l'azote. Souvent abrégée "phen", elle forme des complexes forts avec la plupart des ions métalliques. Elle se comporte à la fois comme un ligand σ -donneur et π -accepteur. En terme de propriétés de coordination, la phénanthroline est semblable au ligand aromatique 2,2' bipyridine. Le doublet libre de chaque atome d'azote peut former une liaison σ avec un atome central, alors que le système aromatique peut participer à des interactions $\pi - \pi$. Ce ligand coordine facilement les ions métalliques, tout particulièrement les métaux de transition avec différents degrés d'oxydation. Notons que pour ne pas risquer une possible gêne stérique due à l'oligofluorène, il a été choisi de fonctionnaliser la 1,10-phénanthroline en position 5 (Figure 3.17).

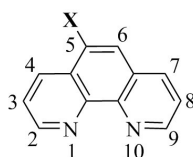


FIGURE 3.17 – Représentation schématique de la structure de la 1,10-phénanthroline fonctionnalisée en position 5.

3.4.3 Structure du 5-oligofluorène-phénanthroline

La nature du ligand a été systématiquement changée (Figure 3.18), en modifiant d'abord le nombre d'entités fluorène puis en lui rajoutant une liaison alcyne afin de déterminer son influence sur la spectroscopie de cette famille de composés dans diverses configurations. Le but recherché ici, est de sélectionner les meilleurs ligands pour une étude approfondie en limitation optique.

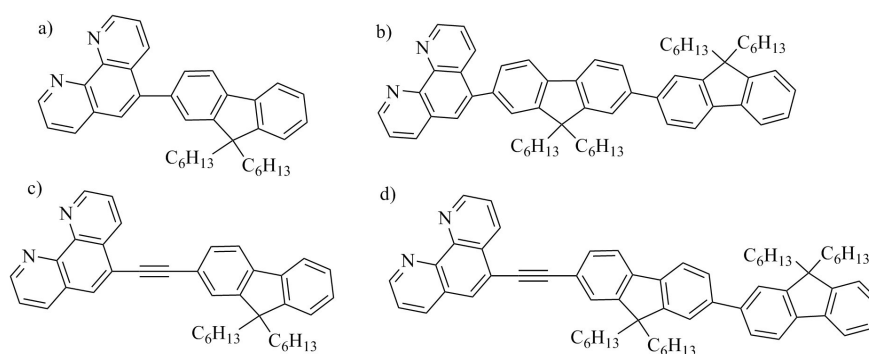


FIGURE 3.18 – Représentation schématique des structures de type 5-oligofluorène-1,10-phénanthroline (a) P-F (b) P-F-F (c) P≡-F et (d) P≡-F-F.

3.4.4 Structure des complexes à ligands dérivés de la phénanthroline

Au cours de cette étude, C. Girardot de l'équipe de Lyon [131] est parvenue à synthétiser des complexes à ligands dérivés de la phénanthroline, comportant au moins une unité de type 5-oligofluorène-phénanthroline reliée de manière covalente à un ion central de cuivre, ruthénium, zinc ou europium (Figure 3.19). La liaison covalente entre ces unités permet d'associer à la fois les propriétés photorédox remarquables du ligand 5-oligofluorène-phénanthroline (P-(F)_n) ou (P≡-(F)_n) avec les propriétés d'accepteur ou de donneur d'électron de l'ion métallique lié, tout en conservant les caractéristiques physicochimiques propres à chaque unité. L'effet recherché est ici une amélioration des interactions entre le centre métallique et les chromophores.

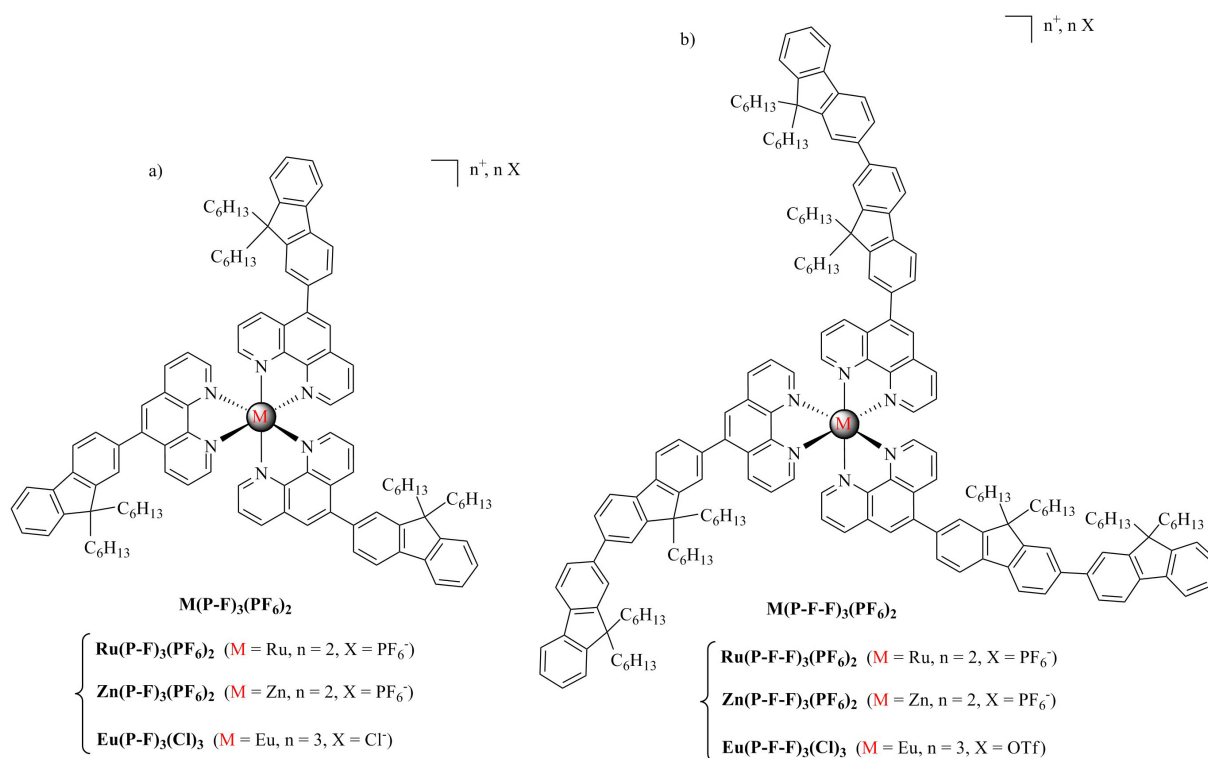


FIGURE 3.19 – Représentation schématique des complexes (a) $M(P-F)_3(PF_6)_2$ (b) $M(P-F-F)_3(PF_6)_2$.

Les complexes de zinc et de ruthénium, déjà étudiés en optique non linéaire, semblent être des composés de coordination prometteurs. Du fait d'un fort transfert de charge métal-ligand (MLCT), le ruthénium engendre des complexes très colorés (Figure 3.20). De plus, ceux-ci présentent l'avantage d'être stables et inertes. Le zinc, quant à lui, permet l'obtention de composés de coordination incolores avec des ligands peu conjugués. Cette propriété se retrouve également avec l'euprium, qui est très étudié pour ses propriétés de luminescence.

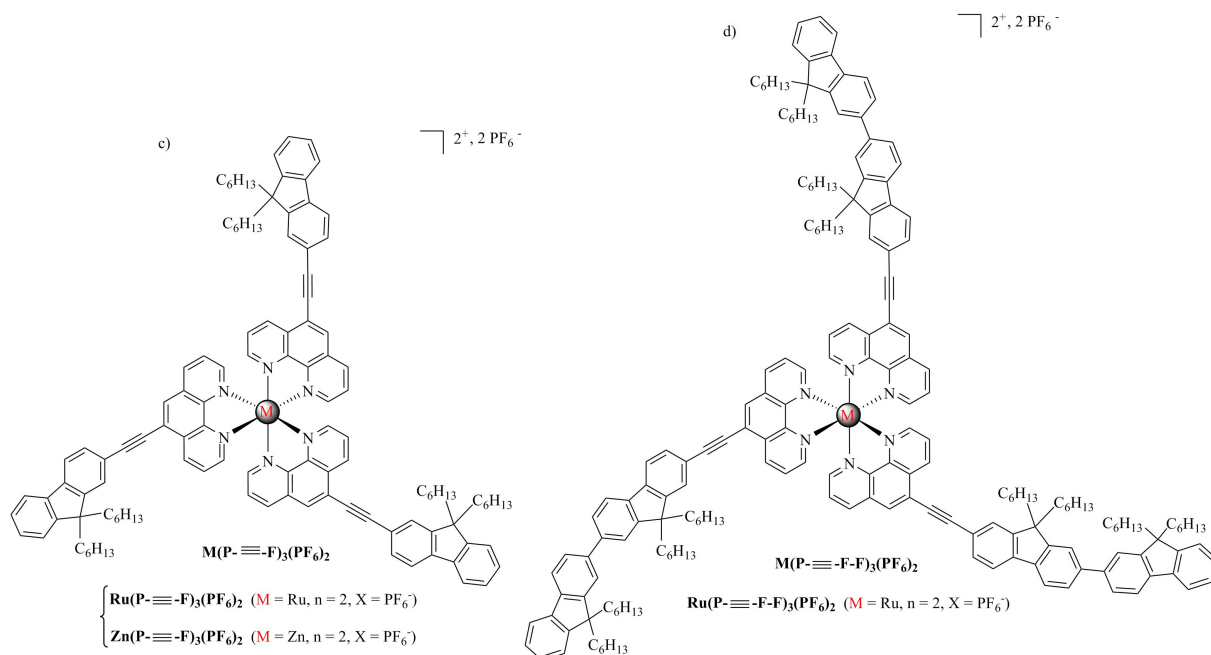


FIGURE 3.20 – Représentation schématique des complexes (c) $M(P\equiv F)_3(PF_6)_2$ (d) $M(P\equiv F)_3(PF_6)_2$.

Études photophysiques et caractérisation optique des complexes de ruthénium (II)

Différentes séries de ligands et de complexes possédant un monomère de fluorène ou un dimère de fluorène ont été synthétisées par *Camille Girardot* dans le cadre de sa thèse (ENS Lyon) [131]. Les études photophysiques et de limitation optique présentées dans les paragraphes suivants permettront de déterminer la stabilité de ces nouveaux complexes. Il sera donc possible de voir l'influence de l'oligomère de fluorène sur les propriétés spectroscopiques des complexes obtenus. En particulier, nous verrons que les complexes de Ruthénium à base de ligand d'oligofluorène possèdent un comportement original comparé à tous les organométalliques de zinc et d'euprium. Dans ces composés, il existe en effet une forte conjugaison entre le fluorène et la phénanthroline. Il en résulte une stabilisation importante de l'état triplet 3LC centré sur les ligands d'oligofluorène. Dans les complexes de ruthénium substitués, la section efficace en est augmentée, parfois très fortement, ce qui en fait des bons candidats pour la limitation optique.

3.4.5 Les états électroniques des complexes ruthénium (II)

Le ruthénium est un élément de transition situé dans la 8^{ème} colonne à la période 5 appartenant au même groupe périodique que le fer et l'osmium [132]. Cet élément présente une configuration électronique à l'état fondamental $[Kr]4d^75s^1$ qui favorise les états d'oxydation : +I, +II et +III. La chimie de coordination du Ru(II) est directement liée à sa configuration

électronique d^6 produisant une répartition symétrique de la charge électronique [133]. Cette situation favorise une disposition octaédrique autour du centre métallique de sorte à localiser les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique [134] (Figure 3.21).

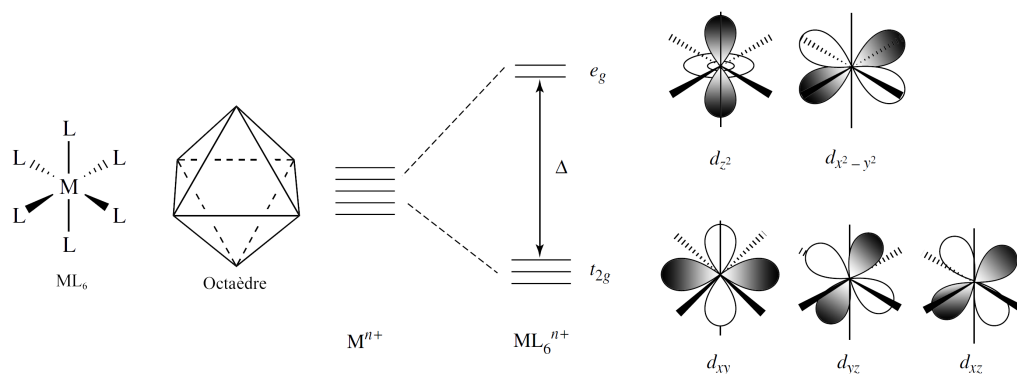


FIGURE 3.21 – Structure octaédrique ML_6 composé d'un cœur métallique et de ses six ligands et diagramme énergétique en champ octaédrique correspondant.

Les complexes de Ru(II) présentent des propriétés photochimiques et photophysiques remarquables. En effet, ils possèdent des états excités qui se différencient par les orbitales mises en jeu et dont les principaux sont les suivants :

- les états excités centrés sur le ligand LC : $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$;
- les états excités de champ de ligand $d-d$ ou centrés sur le métal MC, de nature dissociante : $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)^*$;
- les états excités de transfert de charge MLCT du métal vers les ligands π -accepteurs : $d(t_{2g}) \rightarrow \pi^*$

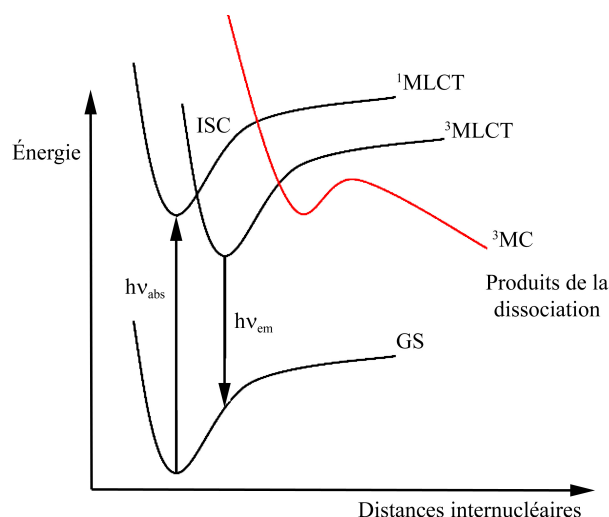


FIGURE 3.22 – Diagramme d'énergie des états excités dans un complexe de Ru(II).

La figure 3.22 illustre les énergies potentielles de l'état fondamental (GS) et des états excités MLCT et MC en fonction des distances internucléaires entre le métal et les ligands dans un complexe de Ru(II). L'absorption d'un photon par le complexe engendre une transition électronique

de l'état fondamental vers l'état excité MLCT de nature singulet et de courte durée de vie. Un croisement intersystème, autorisé par la présence d'un atome lourd comme le Ru(II), conduit à l'état triplet de plus basse énergie et de durée de vie relativement longue, l'état $^3\text{MLCT}$.

Il peut alors intervenir :

1. la désactivation de l'état $^3\text{MLCT}$ par un processus radiatif ou non radiatif pour revenir à son état fondamental ;
2. des réactions d'inhibition par transfert d'électron oxydant ou réducteur ou par transfert d'énergie ;
3. la conversion de l'état $^3\text{MLCT}$ par activation thermique en l'état excité ^3MC , fortement dissociant et responsable de l'éjection des ligands. Les états MC se désactivent rapidement de façon non radiative et leur énergie dépend du champ de ligand.

La chimie des complexes Ru(II)-phénanthroline (phen) (Figure 3.23) est relativement similaire à celles des complexes de la 2,2'-bipyridine [135]. Cependant, la phénanthroline étant plus rigide, des différences au niveau du comportement des deux composés sont observées. Ces complexes sont utilisés depuis peu pour leurs propriétés en optique non linéaire [136] et d'absorption à deux photons [137].

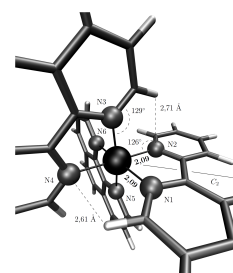


FIGURE 3.23 – Représentation schématique du complexe organométallique $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$.

3.4.6 Absorption des complexes $\text{Ru}(\text{Phen})_3(\text{PF}_6)_2$

L'état fondamental, tout comme les états excités des complexes Ru(II) dérivés de la phénanthroline font appel aux orbitales liantes π et antiliantes π^* localisées sur les ligands de la 1,10-phénanthroline, ainsi qu'aux niveaux t_{2g} et e_g , provenant des orbitales d centrées sur le ruthénium. À l'état fondamental, il n'y a que les orbitales liantes π et les orbitales t_{2g} qui sont peuplées. Lorsque ces composés sont excités par la lumière, nous pouvons observer trois transitions principales (voir la Figure 3.24 ci-dessous : le spectre d'absorption de $[\text{Ru}(\text{Phen})_3(\text{PF}_6)_2]$ a été choisi comme exemple) :

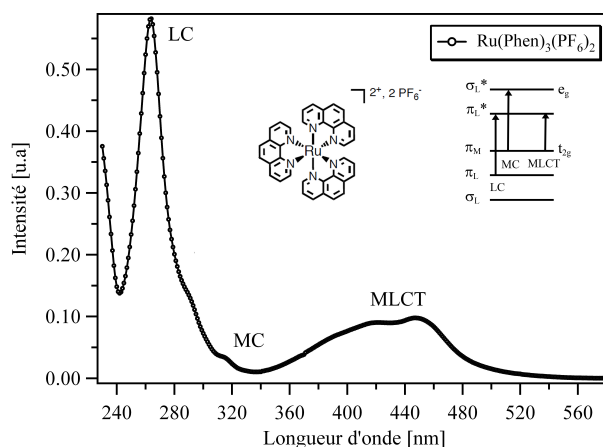


FIGURE 3.24 – Spectre d'absorption de $\text{Ru}(\text{Phen})_3(\text{PF}_6)_2$ enregistré dans le chloroforme.

1. Dans la région UV, nous trouvons les transitions $\pi - \pi^*$ (LC) centrées sur les ligands de phénanthroline ;
2. Les transitions de t_{2g} à e_g , ou encore transitions $d - d$ (MC), qui sont des transitions interdites (règle de Laporte) d'où de faibles sections efficaces d'absorption ;
3. Dans la région visible, nous trouvons les transitions de transfert de charge métal-ligand (MLCT), dans lesquelles un électron de l'orbitale t_{2g} du métal est excité et passe à une orbitale π^* antiliante sur un ligand de phénanthroline.

3.4.7 États excités des complexes $\text{Ru}(\text{Phen})_3(\text{PF}_6)_2$

L'excitation de ces complexes entraîne une transition électronique de l'état fondamental vers les niveaux d'énergie vibrationnels excités de l'état $^1\text{MLCT}$. Par un phénomène complexe de relaxation vibrationnelle, l'électron retombe rapidement vers le niveau vibrationnel le plus bas en énergie de l'état excité $^1\text{MLCT}$ ($k_{rel} = 10^{11}$ à 10^{14} s^{-1}). Le ruthénium (atome lourd) est responsable d'un croisement intersystème très rapide ($\sim 100 \text{ fs}$), amenant la molécule à l'état excité $^3\text{MLCT}$ (Figure 3.25), ce avec un rendement quantique très élevé (proche de l'unité).

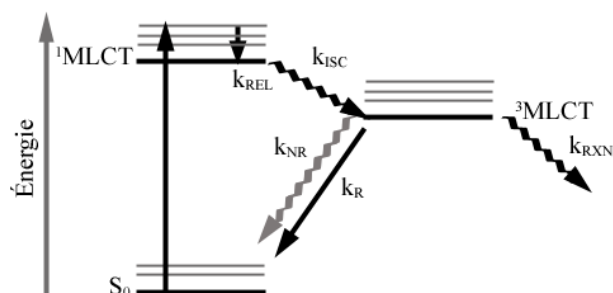


FIGURE 3.25 – Diagramme simplifié de Jablonski. k_{rel} , k_{isc} , k_r , k_{nr} , k_{rxn} , représentent respectivement les constantes de vitesse relaxation vers l'état $^1\text{MLCT}$ (k_{rel}), de croisement intersystème (k_{isc}), de la désactivation radiative (k_r), de la désactivation non-radiative (k_{nr}), et de la vitesse de transfert d'énergie ou d'électrons (k_{rxn}).

À partir de l'état $^3\text{MLCT}$, le complexe peut revenir à l'état fondamental de manière radiative (k_r), ou non radiative (k_{nr}). La désactivation radiative est appelée phosphorescence. Lorsque le complexe se désactive uniquement par ces deux mécanismes, deux notions importantes se définissent :

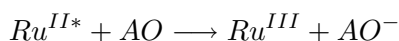
- le rendement quantique d'émission Φ , où Φ est le nombre de photons émis/nombre de photons absorbés : $\Phi = k_r / (k_r + k_{nr})$;
- la durée de vie de l'état excité $\tau = 1 / (k_r + k_{nr})$.

Lorsque la durée du triplet est assez longue, des réactions d'extinction de luminescence bimoléculaire par transfert d'électron ou des réactions de transfert d'énergie peuvent avoir lieu à partir de l'état $^3\text{MLCT}$ (k_{rxn}). Dans le cas du transfert d'électrons (Figure 3.26), lorsque l'état excité peut accepter un électron ou donner un électron, nous parlons alors d'une inhibition de luminescence par un processus respectivement réducteur ou oxydant. Nous pouvons noter que les complexes Ru-Phénanthroline (comme toutes les molécules aromatiques) sont meilleurs oxydants et réducteurs dans leur état excité que dans leur état fondamental.

Un transfert d'énergie du complexe à l'état excité Ru^* vers une autre molécule Q entraîne le retour à l'état fondamental du complexe. Q se retrouve ainsi à l'état excité :



Un transfert d'électron avec un agent oxydant (AO), entraîne l'apparition de la forme oxydée du complexe :



Un transfert d'électron avec un agent réducteur (AR), entraîne l'apparition de la forme réduite du complexe.



Enfin, dans certains cas, l'état excité 3MC est accessible à partir de l'état 3MLCT . Cet état 3MC se désactive très rapidement de façon non radiative (k'_{nr}). L'état 3MC est fortement dissociant et peut être responsable de la décooordination des ligands.

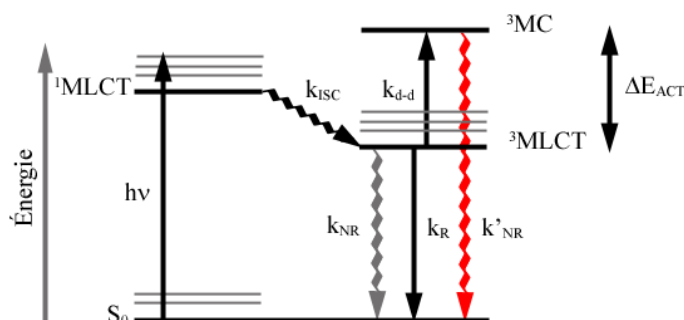


FIGURE 3.26 – Diagramme simplifié de Jalonbski lorsque l'état 3MC est accessible. ΔE_{act} représente la barrière d'activation pour la population de l'état 3MC . k_{d-d} correspond à la constante de vitesse de population de l'état 3MC à partir de l'état 3MLCT et k'_{nr} représente la constante de désactivation non radiative à partir de l'état 3MC .

3.4.8 Les complexes $Ru(P-(F)_n)_3(PF_6)_2$

Une approche très convaincante pour augmenter la durée de vie de l'état triplet 3MLCT a consisté à coupler au cœur métallique un chromophore organique possédant un état excité triplet (3LC) proche en énergie de l'état 3MLCT . Il apparaît alors, pour des raisons énergétiques et de recouvrement orbitalaire, qu'un équilibre entre 3MLCT et l'état 3LC soit possible, ayant pour effet l'augmentation de la durée de vie de l'état excité du complexe. Des complexes organométalliques dérivés d'oligofluorène $Ru(P-(F)_n)_3(PF_6)_2$, obtenus par Camille Girardot durant sa thèse, sont représentés ci-dessous. Dans le premier exemple, le fluorène est substitué à une phénanthroline par l'intermédiaire d'une liaison simple (Figure 3.27). Les mesures dans l'acétonitrile dégazé ont montré que lorsque $n = 1$, le système résultant émettait à une longueur d'onde de 575 nm et possédait une durée de vie de l'état 3MLCT égale à 1700 ns. Nous observons une augmentation significative de la durée de vie par rapport à son homologue $Ru(Phen)_3(PF_6)_2$ qui est égale à 890 ns dans les mêmes conditions.

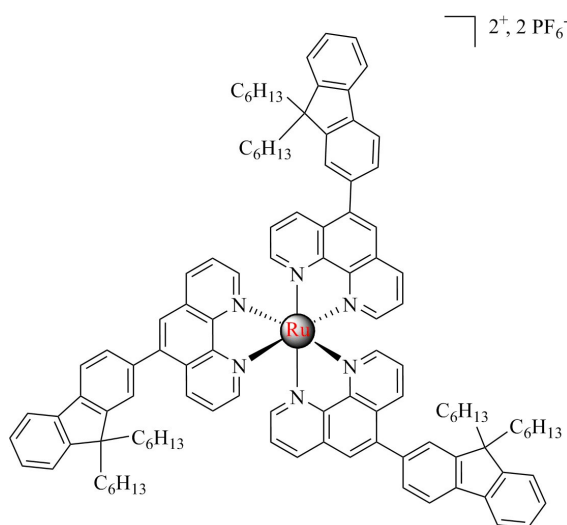


FIGURE 3.27 – Représentation schématique du complexe $Ru(P-F)_3(PF_6)_2$ synthétisé par Camille Girardot (ENS Lyon) [131].

De plus, lorsque les ligands du complexe de Ru sont composés de dimères de fluorène, nous obtenons dans les mêmes conditions pour $Ru(P-F-F)_3(PF_6)_2$ avec $n = 2$ et $\lambda_{em} = 579$ nm, la durée de vie de l'état excité du complexe est égale à 2560 ns. L'augmentation de la durée de vie de l'état 3MLCT dans ces complexes est due à une délocalisation électronique importante le long de l'orbitale moléculaire π^* du ligand pontant. Le nombre de fluorènes a une influence sur la durée de vie des complexes : plus il y a de fluorènes, plus la durée de vie de l'état émetteur 3MLCT est augmentée. Les études photophysiques ont abouti aux principales observations suivantes :

1. Le spectre d'absorption du complexe correspond à la superposition du fragment ruthénium-phen et du fragment fluorène. Le spectre ne fait pas apparaître d'interactions significatives entre les deux parties ;
2. L'excitation du complexe à 450 nm entraîne la formation de l'état excité 1MLCT . Par croisement intersystème l'état 3MLCT est très rapidement peuplé. Apparaît ensuite un transfert d'énergie très rapide entre l'état triplet 3MLCT et l'état triplet centré sur le fluorène (3LC). Les deux états étant très proches en énergie, ce transfert d'énergie est en équilibre et rapide comparé aux processus de relaxation désactivant le système, rallongeant ainsi la durée de vie de l'état 3MLCT (Figure 3.28).

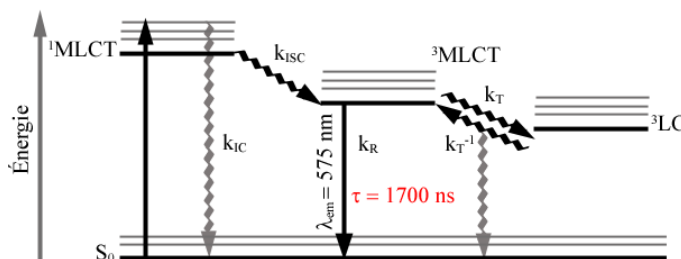


FIGURE 3.28 – Diagramme d'énergie décrivant les processus photophysiques dans le $Ru(II)$ -5-oligofluorène-1,10-phénanthroline. k_T représente la constante de transfert d'énergie de 3MLCT vers 3LC . k_T^{-1} représente le procédé inverse.

3.4.9 Les complexes $Ru(P\equiv(F)_n)_3(PF_6)_2$

Dans le second exemple, le fluorène est désormais relié à une phénanthroline par l'intermédiaire d'une liaison triple (Figure 3.29). Dans ces systèmes nous retrouvons toujours une émission de l'état excité 3MLCT due à un transfert d'énergie rapide entre l'état excité triplet du fluorène 3LC et l'état triplet 3MLCT . Les complexes $Ru(P\equiv F)_3(PF_6)_2$ possèdent quant à eux un comportement photophysique totalement différent des complexes modèles.

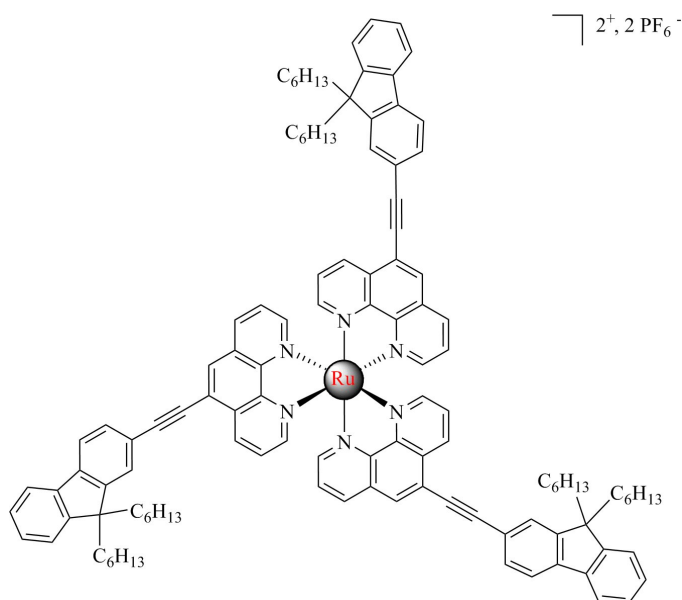


FIGURE 3.29 – Représentation schématique du complexe $Ru(P\equiv F)_3(PF_6)_2$ synthétisé par Camille Girardot (ENS Lyon).

L'ajout de la liaison alcyne diminue la durée de vie de l'état excité du complexe à 395 ns dans l'acétonitrile dégazé, avec une émission légèrement décalée vers les basses énergies, à 583 nm. L'ajout de cette liaison a en réalité entraîné une délocalisation supplémentaire au niveau du ligand et a pour effet, non seulement une modification de l'état émetteur mais également une diminution de la durée de vie du complexe. Cela a entraîné le peuplement de l'état 3LC centré sur le ligand et a augmenté la vitesse de désactivation. Alors que les complexes $Ru(P-F)_3(PF_6)_2$ et $Ru(P-F-F)_3(PF_6)_2$ possèdent tout deux un rendement quantique d'émission proche de 0.05, les complexes de $Ru(P\equiv F)_3(PF_6)_2$ et $Ru(P\equiv F-F)_3(PF_6)_2$ quant à eux, présentent dans les mêmes conditions un rendement respectivement de 0.03 et 0.02.

3.4.10 Résultats expérimentaux à un photon

Les ligands $P-(F)_n$ et $P\equiv(F)_n$

Les spectres d'absorption et d'émission des ligands P-F, P-F-F et P≡F-F obtenus par C. Girardot dans le cadre de sa thèse (ENS Lyon) [131] sont représentés sur la figure 3.30. Tous les spectres d'absorption ont été enregistrés dans le chloroforme et ceux d'émission dans le dichlorométhane. Une bande d'absorption, se situant à une longueur d'onde proche de la bande d'absorption $\pi - \pi^*$ de la phénanthroline ($\lambda = 264$ nm), est observée pour tous les ligands. Le maximum d'absorption de cette bande est localisé à 272 nm pour P-F, 268 nm pour P-F-F et 273 nm pour P≡F-F.

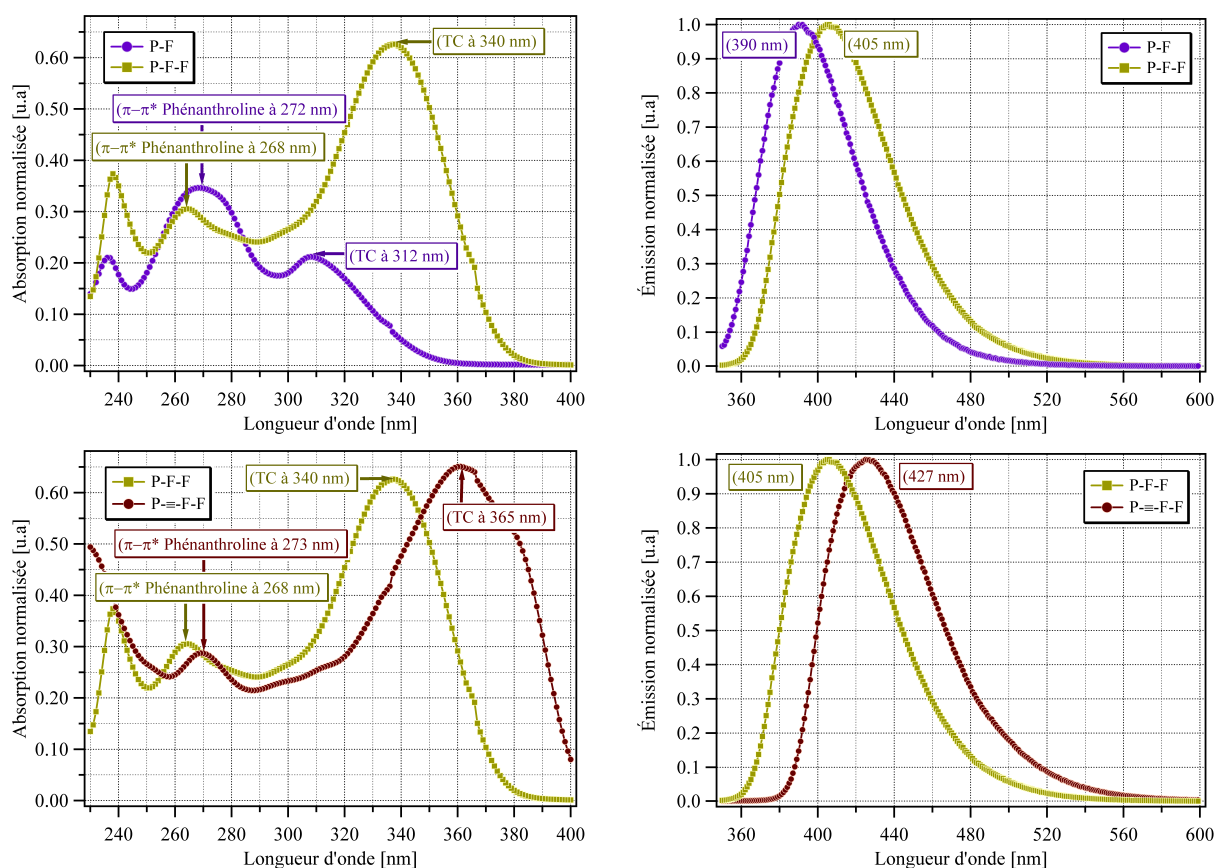


FIGURE 3.30 – Spectres normalisés d'absorption UV-visible dans le chloroforme et d'émission dans le dichlorométhane ($\lambda_{ex} = 320$ nm) des ligands (P-F), (P-F-F) et (P≡-F-F).

L'analyse des données spectroscopiques linéaires (Tab 3.5) des ligands met également en évidence l'influence du nombre de fluorènes sur les propriétés de luminescence. En effet, son augmentation induit un déplacement vers le rouge de la bande d'émission. Ce déplacement, qui est de 15 nm lors du passage de P-F à P-F-F et de 22 nm lors du passage de P-F-F à P≡-F-F, suggère une stabilisation de l'état excité. On constate également un déplacement bathochrome lorsque la liaison simple entre la phénanthroline et l'unité fluorène est remplacée par une triple. Ce décalage est de 7 nm pour le ligand P≡-F par rapport à P-F et de 22 nm pour P≡-F-F par rapport à P-F-F.

L'augmentation de la conjugaison, par l'introduction du pont alcyne, induit une forte diminution de la valeur du déplacement de Stokes. La valeur du déplacement de Stokes passe, en effet, de 6410 cm^{-1} pour P-F à 1985 cm^{-1} pour P≡-F. Bien que plus faible, cette diminution est aussi présente pour le passage de P-F-F (4720 cm^{-1}) à P≡-F-F (3978 cm^{-1}). Le ligand P≡-F, très conjugué, possède moins de possibilités de réarrangement à l'état excité que dans le cas du ligand P-F. C'est vraisemblablement pourquoi, les énergies des maxima d'émission et d'absorption du ligand P≡-F sont plus proches que dans le cas du ligand P-F. En revanche, pour le ligand P≡-F-F, l'apport d'un fluorène introduit une liaison C-C et donc une libre rotation supplémentaire qui induit une possibilité de réorganisation à l'état excité et par conséquent augmente la valeur du déplacement de Stokes. La valeur de celui-ci est en effet d'environ 2000 cm^{-1} supérieure à la valeur associée au ligand P≡-F.

Molécules	λ_{abs} (nm)	Attribution	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	Déplacement de Stokes (cm^{-1})	Φ	τ (ns)
P	264	$\pi - \pi^*$ phénanthroline					
F	300	$\pi - \pi^*$ fluorène					
F-F	330	$\pi - \pi^*$ fluorène	370		3276	1	1,0
P-F	272 312	$\pi - \pi^*$ phénanthroline TC	390 315	280	6410	0,93	1,4
P-F-F	268 340	$\pi - \pi^*$ phénanthroline TC	405 345	270	4720	0,3	1,5
P-≡-F	278 347 368	$\pi - \pi^*$ phénanthroline TC TC	397	290 350 365	1985	1	1,6
P-≡-F-F	273 365	$\pi - \pi^*$ phénanthroline TC	427	275 365	3978	0,92	1,6

TABLE 3.5 – Données spectroscopiques linéaires des ligands. λ_{abs} : longueur d'onde maximale d'absorption linéaire; λ_{em} : longueur d'onde maximale d'émission (excitation à 320 nm); λ_{exc} : longueur d'onde maximale du spectre d'excitation; Φ : rendement quantique mesuré en solution dans du dichlorométhane par rapport au p-bis-(o-méthylstyryl)benzène (MSB) ($\Phi^{ref} = 1$); τ : durée de vie mesurée en solution dans l'acétonitrile; TC : transition de type transfert de charge

Les complexes $\text{Ru}(\text{P}(\text{F})_n)_3(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(\text{P}-\equiv(\text{F})_n)_3(\text{PF}_6)_2$

Les spectres d'absorption et d'émission des complexes $\text{Ru}(\text{P-F})_3(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ sont représentés sur la figure 3.31. Tous les spectres d'absorption ont été enregistrés dans le chloroforme et ceux d'émission dans le dichlorométhane. La partie visible contient les transitions MLCT à 454 nm et 458 nm, mais également les transitions LC centrées sur les ligands P-F à 278 nm et P-F-F à 264 nm, respectivement, pour les complexes $\text{Ru}(\text{P-F})_3(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$. Les transitions MLCT comprennent les transitions d $\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{Phen})$, d $\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{P-F})$ pour le complexe $\text{Ru}(\text{P-F})_3(\text{PF}_6)_2$, et les transitions d $\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{Phen})$, d $\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{P-F-F})$ pour le complexe $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$.

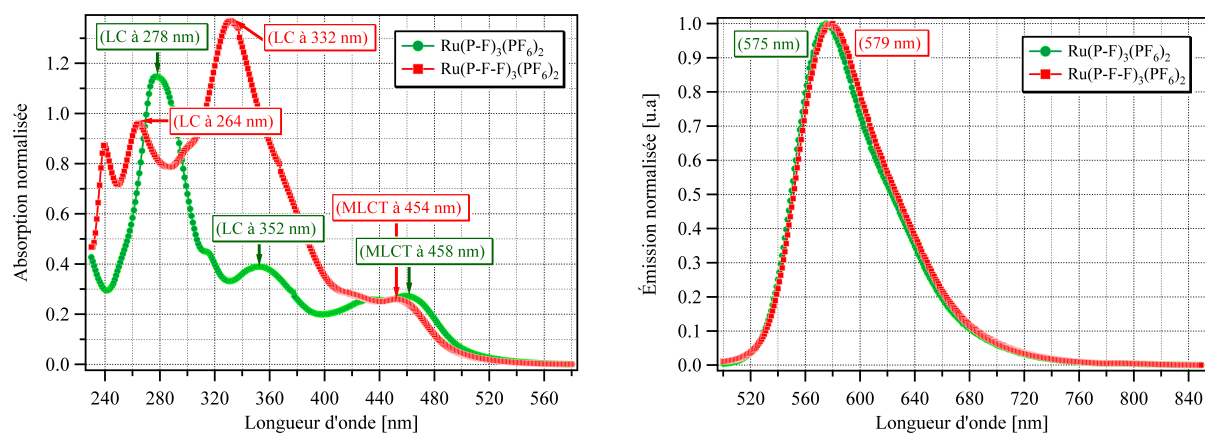


FIGURE 3.31 – Spectres normalisés d'absorption UV-visible dans le chloroforme et d'émission dans le dichlorométhane ($\lambda_{ex} = 450$ nm) des complexes $\text{Ru}(\text{P-F})_3(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$

Nous pouvons observer pour le complexe $\text{Ru}(\text{P-F})_3(\text{PF}_6)_2$ un léger déplacement de la bande d'émission vers le rouge ($\lambda_{em} = 575 \text{ nm}$) par rapport à $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ ($\lambda_{em} = 579 \text{ nm}$). Par ailleurs, cet effet, déjà observé lors du passage des ligands P-F à P-F-F, peut être expliqué par une extension des électrons π sur un plus grand nombre de cycles fluorènes.

Les spectres d'absorption et d'émission des deux complexes $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(\text{P}\equiv\text{F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ sont représentés figure 3.32.

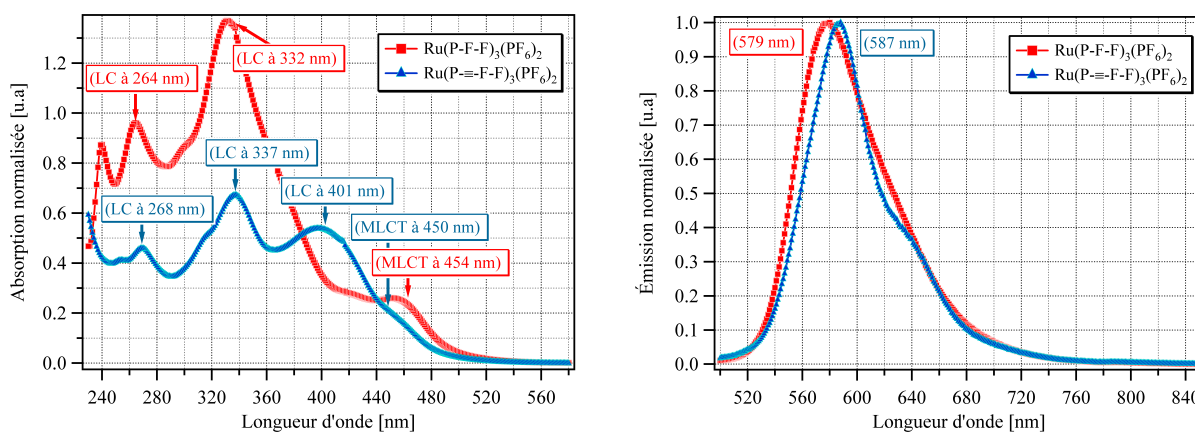


FIGURE 3.32 – Spectres normalisés d'absorption UV-visible dans le chloroforme et d'émission dans le dichlorométhane ($\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$) des complexes $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(\text{P}\equiv\text{F-F})_3(\text{PF}_6)_2$

Nous pouvons remarquer un déplacement bathochrome des bandes d'absorption, en particulier la bande LC de $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ ($\lambda = 332 \text{ nm}$) par rapport à celles de $\text{Ru}(\text{P}\equiv\text{F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ ($\lambda = 337 \text{ nm}$). Ce phénomène est lié à une plus grande conjugaison de l'ensemble des fragments constituant le complexe $\text{Ru}(\text{P}\equiv\text{F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ due à la présence d'un pont alcyne supplémentaire entre la phénanthroline et le fluorène. Dans la partie UV du spectre d'absorption nous pouvons retrouver les transitions $\pi - \pi^*$ centrées sur les ligands LC à 264 nm et 268 nm. La partie visible contient les transitions MLCT, c'est-à-dire les transitions d $\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{Phen})$ ainsi que les transitions d $\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{P}\equiv\text{F-F})$. Ces dernières sont recouvertes par les transitions $\pi - \pi^*$ les plus basses en énergie du ligand (P \equiv F-F).

Lorsque le ligand se coordine au Ru(II) via une liaison alcyne conjuguée, un déplacement bathochrome des transitions $\pi - \pi^*$ est observé. Ceci peut s'expliquer à nouveau par le fait que la coordination au métal entraîne une planarisation du ligand, augmentant ainsi la conjugaison le long de son axe. Les transitions MLCT les plus basses en énergie se situent ainsi autour de 450 nm. Pour augmenter la conjugaison d'un ligand donné en présence de nucléophiles, il faut que ce ligand induise dans le complexe un champ de ligand bas et accessible en énergie, de façon à ce qu'une interconversion de l'état $^3\text{MLCT}$ vers l'état ^3MC soit possible thermiquement. Étant donné sa configuration électronique d^6 , l'état MC, une fois formé peut subir une dissociation d'une liaison Ru-ligand. Il est donc important de contrôler les facteurs déterminant les énergies relatives des états excités $^3\text{MLCT}$ et ^3MC .

Sachant que la nature électronique et géométrique des ligands utilisés est responsable en partie de ces niveaux d'énergie, le choix des ligands est essentiel pour conduire à une photostabilisation. En général, la photosubstitution d'un ligand dans un complexe de géométrie

octaédrique s'effectue sur l'axe possédant le champ de ligand le plus faible : un intermédiaire pentacoordiné est formé. Il peut se coordiner soit avec le ligand de départ soit avec un autre ligand nucléophile. Un autre moyen pour aboutir à une photodissociation est d'augmenter le niveau énergétique de l'état $^3\text{MLCT}$ pour le rapprocher du ^3MC . Par exemple, les ligands P-F et P-F-F ont un caractère σ -donneur nettement inférieur à celui de P- \equiv -F-F. Ainsi, la combinaison des effets σ et π (déstabilisation des états $^3\text{MLCT}$ et stabilisation des états ^3MC par rapport à l'état fondamental) conduit à une diminution de la différence d'énergie entre les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC , ce qui favorise la photodissociation

Les données spectroscopiques relatives aux complexes de ruthénium sont résumées par le tableau 3.6.

Molécules	λ_{abs} (nm)	Attribution	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	Φ	τ (ns)
Ru(Phen)₃(PF₆)₂			587	450	0,03	890
Ru(P-F)₃(PF₆)₂	458	MLCT	575	450	0,05	1700 ^{a,c}
	432	MLCT				
	352	LC				
	316					
	278	LC				
Ru(P-F-F)₃(PF₆)₂	454	MLCT	579	450	0,05	2560 ^{a,c}
	332	LC				
	264	LC				
	240					
Ru(P-\equiv-F)₃(PF₆)₂	452	MLCT	583	450	0,03	395 ^{b,c}
	383	LC				
	319	LC				
	218					
Ru(P-\equiv-F-F)₃(PF₆)₂	450	MLCT	587	450	0,02	708 ^{b,c}
	401	LC				
	337	LC				
	268	LC				
	231					

TABLE 3.6 – Données spectroscopiques linéaires des ligands. λ_{abs} : longueur d'onde maximale d'absorption linéaire ; λ_{em} : longueur d'onde maximale d'émission (excitation à 320 nm) ; λ_{exc} : longueur d'onde maximale du spectre d'excitation ; Φ : rendement quantique mesuré en solution dans du dichlorométhane par rapport à Ru(bpy)₃(PF₆)₂ (MSB) ($\Phi^{ref} = 0,062$) ; τ : durée de vie mesurée en solution dans ^al'acétonitrile, ^btoluène et ^cmesurée sous N₂ ; MLCT : transfert de charge du métal vers le ligand ; LC : transfert de charge centré sur le ligand.

3.4.11 Résultats expérimentaux à deux photons

La mesure de la section efficace d'ADP σ_{ADP} des composés a été déterminée de la même manière que décrite précédemment (cf. 3.3.5). L'influence des effets de la longueur de la chaîne et l'effet de la conjugaison sur l'absorption à deux photons des ligands puis sur des complexes de ruthénium dérivés de la famille 5-oligofluorène-1,10-phénanthroline, a été étudiée. Pour ce faire, une série de trois ligands dérivés de fluorène a été étudiée dans différentes configurations, étendue par la suite à trois autres chromophores possédant un cœur ruthénium (Tab 3.7). Comme pour

les dendrimères et des molécules en “V” (cf 3.3.5), les mesures ont été effectués au laboratoire de Spectrométrie Physique (LSP) de l’université J. Fourier à Grenoble en collaboration avec P. Baldeck [131].

Ligands	λ_{ADP} (nm)	σ_{ADP} (GM)	Solvant de mesure
P-F	530	6	CHCl ₃ (AcN)
P-F-F	560	200	CHCl ₃ (AcN)
P-≡-F-F	600	400	CHCl ₃ (AcN)
	520	650	
	490	390	

TABLE 3.7 – Données spectroscopiques de l’ADP des ligands dérivés de fluorène (λ_{ADP} : longueur d’onde maximale d’ADP ; σ_{ADP} : section efficace d’ADP mesurée à λ_{ADP}).

Nous observons que le ligand qui présente la plus grande section efficace d’absorption est P-≡-F-F ($\sigma_{ADP} = 650$ GM). La comparaison de ces données montre que les bandes d’ADP possèdent un comportement similaire aux bandes d’absorption à un photon vis à vis de l’augmentation du nombre de fluorènes et de l’introduction de la liaison alcyne. En effet, le passage du ligand P-F ($\sigma_{ADP} = 6$ GM) au ligand P-F-F ($\sigma_{ADP} = 200$ GM) s’accompagne d’une augmentation de la valeur de σ_{ADP} ; de même l’introduction d’une liaison alcyne induit une forte augmentation de la valeur σ_{ADP} , nous passons de ($\sigma_{ADP} = 200$ GM) à ($\sigma_{ADP} = 400$ GM), ainsi qu’un déplacement bathochrome des bandes (en passant de $\lambda_{ADP} = 560$ nm à $\lambda_{ADP} = 600$ nm) respectivement pour les ligands P-F-F et P-≡-F-F.

De manière générale, nous avons maintenant une large palette de ligands : P-F, P-F-F et P-≡-F-F qui présentent une forte absorption dans le domaine du visible et utiles pour la limitation optique. Comme nous l’avons déjà observé dans les propriétés photophysiques de ces ligands par excitation à un photon, le nombre d’unités fluorène et la conjugaison dans ces systèmes affectent significativement les propriétés d’absorption à deux photons.

Les études précédentes sur les ligands d’oligofluorène ont permis de confirmer qu’une augmentation de la conjugaison engendre une section efficace plus importante. Ces études ont été ensuite étendues aux complexes de ruthénium (Tab 3.8).

Composés	λ_{ADP} (nm)	σ_{ADP} (GM)	Solvant de mesure
Ru(P-F)₃(PF₆)₂	740	42	CHCl ₃ (AcN)
	870	10	
	920	13	
Ru(P-F-F)₃(PF₆)₂	750	89	CHCl ₃ (AcN)
	870	11	
	930	16	
Ru(P-≡-F-F)₃(PF₆)₂	750	225	Dichlorométhane
	800	215	
	870	38	

TABLE 3.8 – Données spectroscopiques de l’ADP des complexes de ruthénium (λ_{ADP} : longueur d’onde maximale d’ADP ; σ_{ADP} : section efficace d’ADP mesurée à λ_{ADP}).

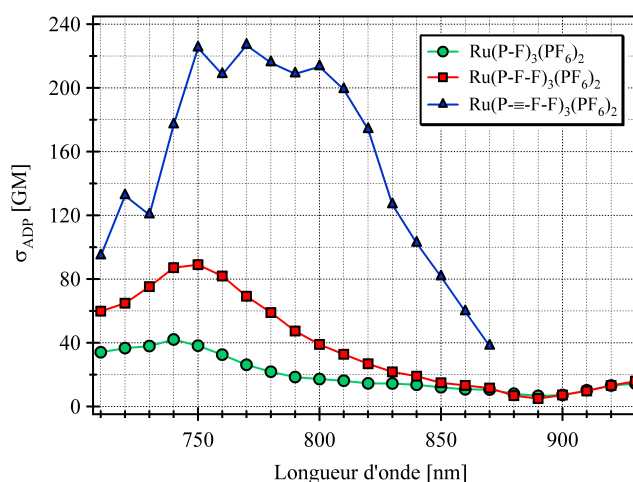


FIGURE 3.33 – Spectre d'absorption à deux photons des complexes $Ru(P-F)_3(PF_6)_2$, $Ru(P-F-F)_3(PF_6)_2$ et $Ru(P\equiv F)_3(PF_6)_2$ dans le chloroforme.

Nous observons que le complexe qui présente la plus grande section efficace d'absorption est $Ru(P\equiv F)_3(PF_6)_2$. Les résultats expérimentaux de la figure 3.33 indiquent clairement une augmentation superlinéaire de la section efficace en fonction du nombre d'unités fluorène constituantes. Ceci est vrai pour le passage des dérivés de monofluorène $Ru(P-F)_3(PF_6)_2$ ($\sigma_{ADP} = 42$ GM) aux dérivés de difluorène $Ru(P-F-F)_3(PF_6)_2$ ($\sigma_{ADP} = 89$ GM) avec une augmentation de la section efficace et un déplacement du maximum d'absorption vers le rouge. La différence est beaucoup plus marquante avec l'ajout de la liaison alcyne, ainsi le passage de $Ru(P-F-F)_3(PF_6)_2$ ($\sigma_{ADP} = 89$ GM) à $Ru(P\equiv F)_3(PF_6)_2$ ($\sigma_{ADP} = 225$ GM) entraîne une section efficace plus de trois fois supérieure à celle de son homologue. Cet supériorité est le résultat par la présence de la liaison triple dans le complexe de $Ru(P\equiv F-F)_3(PF_6)_2$ et est liée à la conjugaison effective π , plus forte entre les différentes unités fluorène.

Ces observations peuvent se révéler importantes par la suite pour l'étude en limitation optique dans le domaine du proche infrarouge, car la condition requise pour l'ADP dans la bande spectrale (700-900 nm) est d'abord une forte absorption linéaire dans le visible (350-500 nm). En effet, les résultats expérimentaux à un photon (cf. 3.4.5.6) ont montré que les maxima d'absorption des transitions MLCT des complexes de ruthénium se situent tous dans le visible. Nous avons vu que l'efficacité de la limitation optique par ADP résulte d'une combinaison/superposition deux phénomènes : Absorption consécutive de deux photons simultanés (ADP), puis de un photon à partir de l'état excité (AEE) (cf 2.2.4). D'autre part, l'étude à deux photons indique des sections efficaces élevées dans le proche infrarouge et laisse espérer que ces composés seront efficaces en limitation optique.

3.4.12 Transmission linéaire

La comparaison des performances de limitation optique a été effectué sur des ligands de type 5-oligofluorène-phénanthroline puis sur des complexes de ruthénium. Tous ces matériaux ont été disposés dans des cuves de 1mm d'épaisseur interne. Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 50 g.L^{-1} dans le chloroforme. Les figures 3.34 et 3.35 représentent les spectres de transmissions linéaires des différents échantillons testés.

Les ligands P-F, P-F-F et P≡-F-F

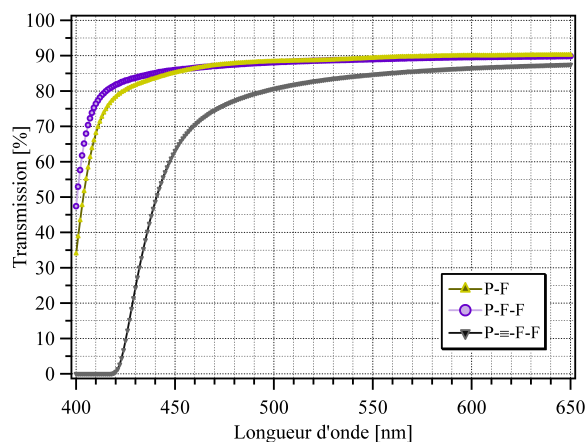


FIGURE 3.34 – Transmission linéaire des ligands P-F, P-F-F et P≡-F-F pour des longueurs d'onde de 400 à 700 nm. Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 50 g.L^{-1} dans le chloroforme.

Les courbes de transmission ci-dessus sont en accord avec les spectres d'absorption à un photon (cf Figure 3.30). Ainsi, le passage de (P-F) à (P-F-F) par ajout d'une unité fluorène supplémentaire entraîne une augmentation en transmission. En revanche, nous remarquons que le fait d'ajouter une triple liaison au ligand (P-F-F) (pour former le ligand plus conjugué P≡-F-F) conduit à une perte en transmission, la longueur d'onde de coupure est déplacée vers le rouge.

Les complexes $\text{Ru}(\text{P-F})_3(\text{PF}_6)_2$, $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(\text{P}\equiv\text{F})_3(\text{PF}_6)_2$

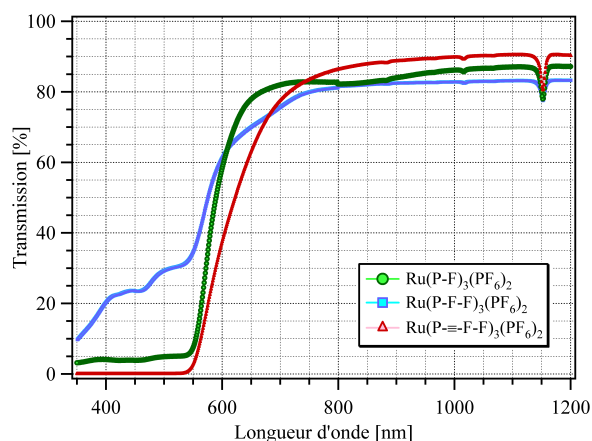


FIGURE 3.35 – Transmission linéaire des complexes $\text{Ru}(\text{P-F})_3(\text{PF}_6)_2$, $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(\text{P}\equiv\text{F})_3(\text{PF}_6)_2$ pour des longueurs d'onde de 380 à 1200 nm (Droite). Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 50 g.L^{-1} dans le chloroforme.

La tendance générale qui se dégage de l'analyse des complexes de ruthénium, met en évidence la forte absorption dans le visible et le proche infrarouge de ces composés métalliques, avec des seuils d'absorption plus élevés ($\lambda \geq 650 \text{ nm}$), d'où leur forte colorimétrie (teinte rougeâtre). Les pics observés dans l'infrarouge (entre 1000 nm et 1200 nm) sont dus au chloroforme.

3.4.13 Limitation optique

Les ligands P-F, P-F-F et P≡-F-F

L'objet de ce paragraphe est la caractérisation en régime non linéaire des ligands de type 5-oligofluorène-1,10-phénanthroline ($\text{P}(\text{F})_n$) et ($\text{P}\equiv(\text{F})_n$), dont nous présentons ici les résultats

de limitation optique à concentration massique fixe (50 g.L^{-1} dans le chloroforme), de 440 à 730 nm de longueur d'onde (Figure 3.36). Les expériences de limitation optique ont été réalisées à l'aide de l'OPO, sur le banc à grande ouverture décrit précédemment.

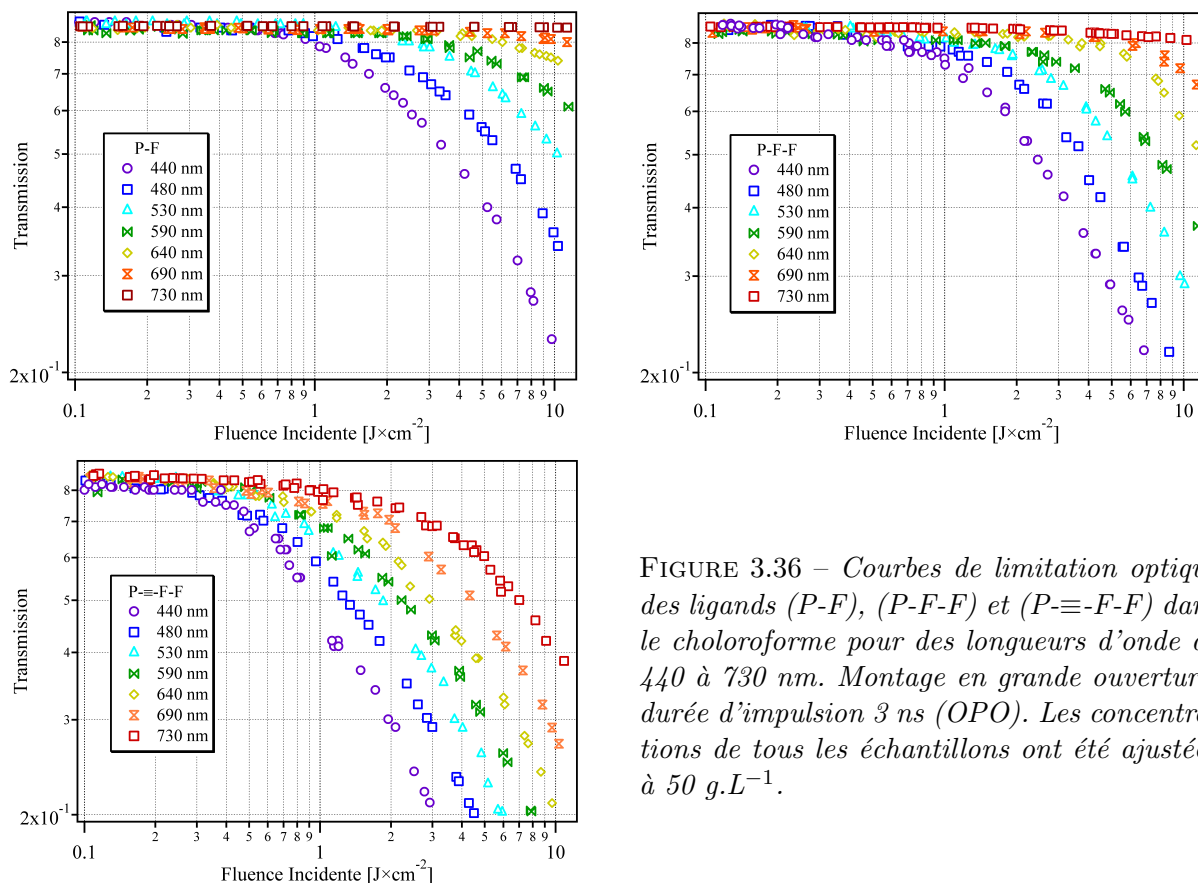


FIGURE 3.36 – Courbes de limitation optique des ligands (P-F), (P-F-F) et (P≡-F-F) dans le chloroforme pour des longueurs d'onde de 440 à 730 nm. Montage en grande ouverture, durée d'impulsion 3 ns (OPO). Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 50 g.L^{-1} .

Les ligands sont bien à large bande spectrale d'efficacité, sur tout le spectre visible. Les performances en limitation optique sont meilleures aux petites longueurs d'ondes qu'aux grandes. Le but poursuivi ici est de vérifier simplement l'impact de l'unité fluorène sur la limitation optique observée, ainsi que de la liaison alcyne qui relie le fluorène et la phénanthroline. En effet, les études photophysiques réalisées sur ces ligands ont mis en évidence l'influence significative de la conjugaison de ces ligands sur les propriétés d'ADP et de fluorescence ; il semble logique de penser que cet effet serait également significatif en limitation optique. Pour valider cette hypothèse, les différents ligands ont été comparés.

Par ailleurs, nous savons que l'efficacité du limiteur est quantifiée par son seuil de limitation qui marque la transition entre les régimes linéaire et non linéaire. Un autre paramètre important, qui nous servira pour la comparaison, est le facteur d'atténuation. Il correspond, pour une fluence incidente donnée, au rapport de la transmission linéaire (T_L) à la transmission non linéaire (T_{NL}) à la fluence incidente considérée (Figure 3.37). Dans notre cas, nous choisissons la fluence de référence à 10 J.cm^{-2} .

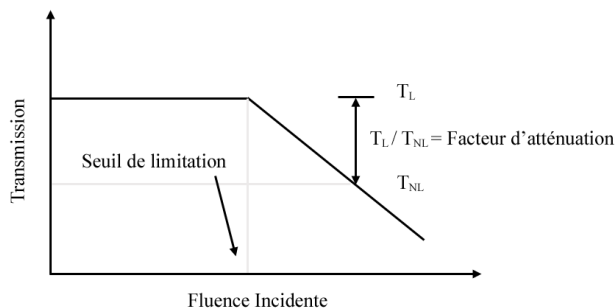


FIGURE 3.37 – Représentation d'une courbe de limitation optique.

La figure (3.38) illustre l'intérêt d'utiliser ces deux paramètres pour comparer les performances de limitation de différents matériaux. Les courbes d'atténuation (partie droite de la figure) permettent une comparaison immédiate sur tout le domaine spectral investigué.

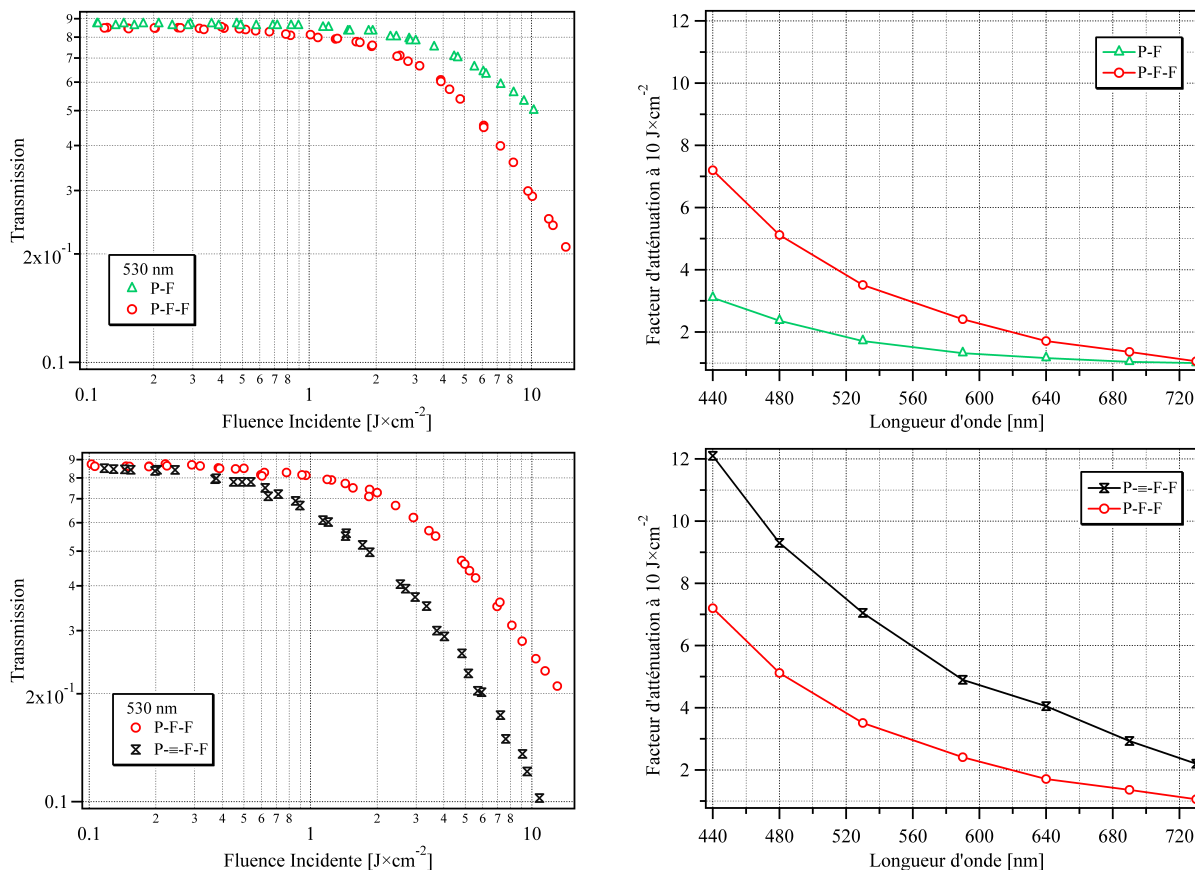


FIGURE 3.38 – Comparaisons en limitation optique des différents ligands P-F, P-F-F et P≡-F dans le chloroforme à 532 nm (Gauche) et atténuation à une fluence de 10 J.cm⁻² (Droite). Montage en grande ouverture, durée d'impulsion 3 ns (OPO). Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 50 g.L⁻¹.

Les résultats présentés ci-dessus montrent nettement que plus les ligands sont conjugués et plus la limitation est forte. En particulier, nous observons une forte augmentation de l'efficacité de limitation avec l'allongement du ligand (comparaison entre P-F et P-F-F, partie supérieure de la figure). Il est frappant de constater que le passage de la simple à la triple liaison (comparaison entre P-F-F et P≡-F, partie inférieure de la figure) contribue encore plus fortement à l'amélioration de l'efficacité en limitation optique. En conclusion, dans tous les cas de figure, ces résultats expérimentaux correspondent aux attentes théoriques, qui stipulent globalement que la non-linéarité est d'autant plus importante que la conjugaison l'est aussi.

Les complexes Ru(P-F)₃(PF₆)₂, Ru(P-F-F)₃(PF₆)₂ et Ru(P≡-F)₃(PF₆)₂

Les études sur les ligands d'oligofluorène nous ont permis de confirmer qu'une augmentation de la conjugaison engendre un effet de limitation plus important. Ces études ont ensuite été étendues aux complexes de ruthénium (Figure 3.39). Ces figures présentent les courbes de limitation optiques réalisées avec l'OPO en montage grande ouverture, de 730 à 990 nm.

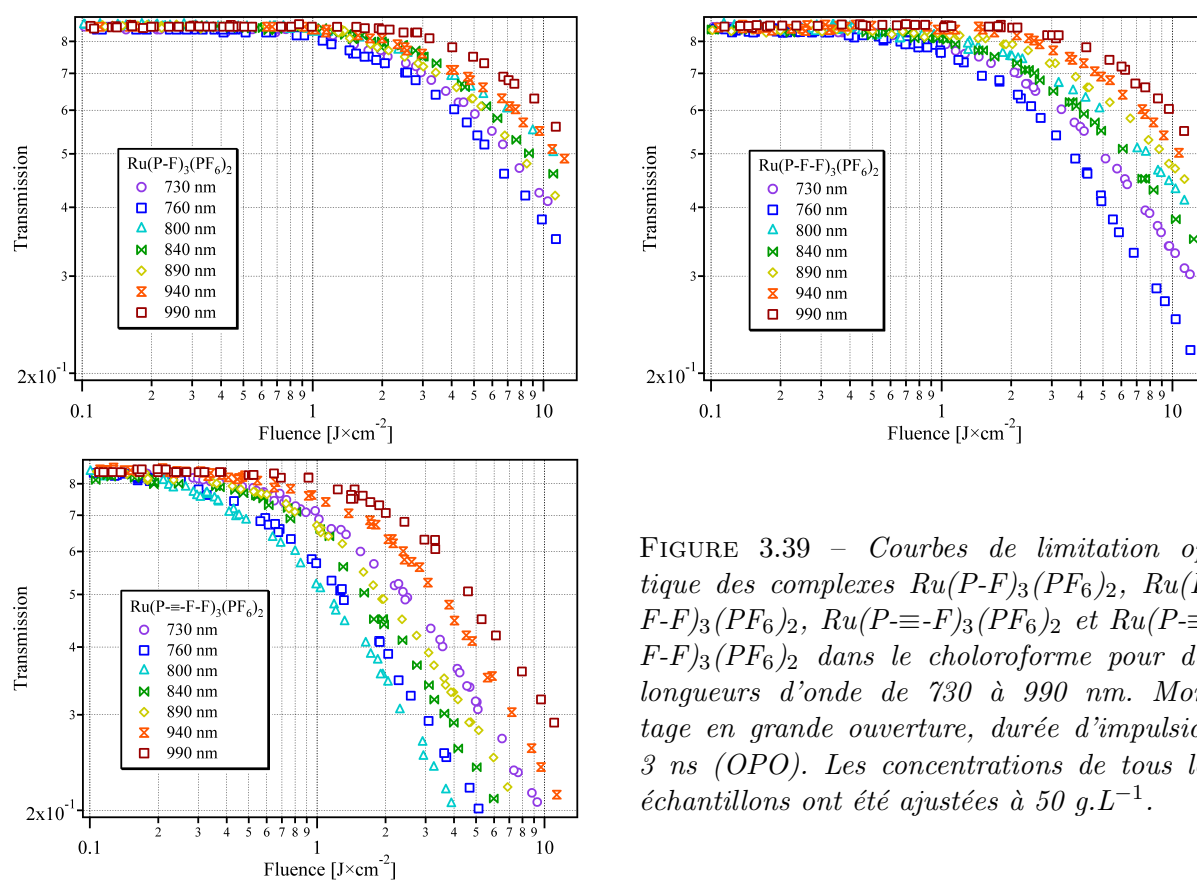
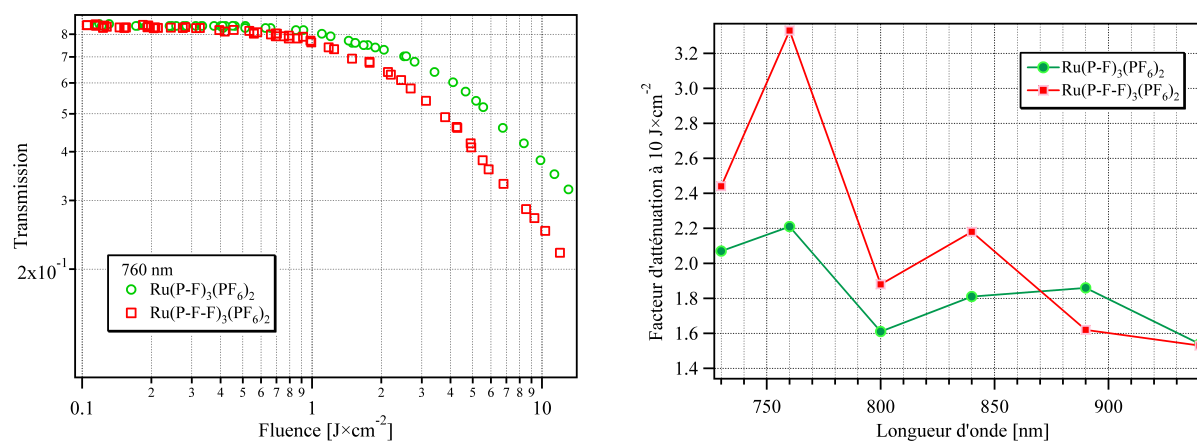


FIGURE 3.39 – Courbes de limitation optique des complexes $Ru(P-F)_3(PF_6)_2$, $Ru(P-F-F)_3(PF_6)_2$, $Ru(P\equiv F)_3(PF_6)_2$ et $Ru(P\equiv F-F)_3(PF_6)_2$ dans le chloroforme pour des longueurs d'onde de 730 à 990 nm. Montage en grande ouverture, durée d'impulsion 3 ns (OPO). Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 50 g.L^{-1} .

Ces complexes de ruthénium présentent des résultats particulièrement intéressants dans le proche infrarouge, là où justement les ligands d'oligofluorènes cessent d'être efficaces (Figure 3.38). En effet, les courbes de limitation montrent que le complexe $Ru(P\equiv F)_3(PF_6)_2$ présente un comportement limiteur optique dans le proche infrarouge bien meilleur que ses homologues $Ru(P-F)_3(PF_6)_2$ et $Ru(P-F-F)_3(PF_6)_2$: C'est lui qui présente les seuils de limitation les plus bas et les facteurs d'atténuation les plus élevés, et ce sur toute la bande spectrale (730-990 nm). D'autre part, nous pouvons constater l'existence d'une corrélation, dans la plupart des cas, entre la hiérarchie issue des mesures photophysiques à un et à deux photons qui ont été réalisées sur ces composés de ruthénium et celle issue des mesures de limitation. Cela valide la démarche d'ingénierie mise en place dans le cadre de l'optimisation des complexes organométallique pour la limitation optique.



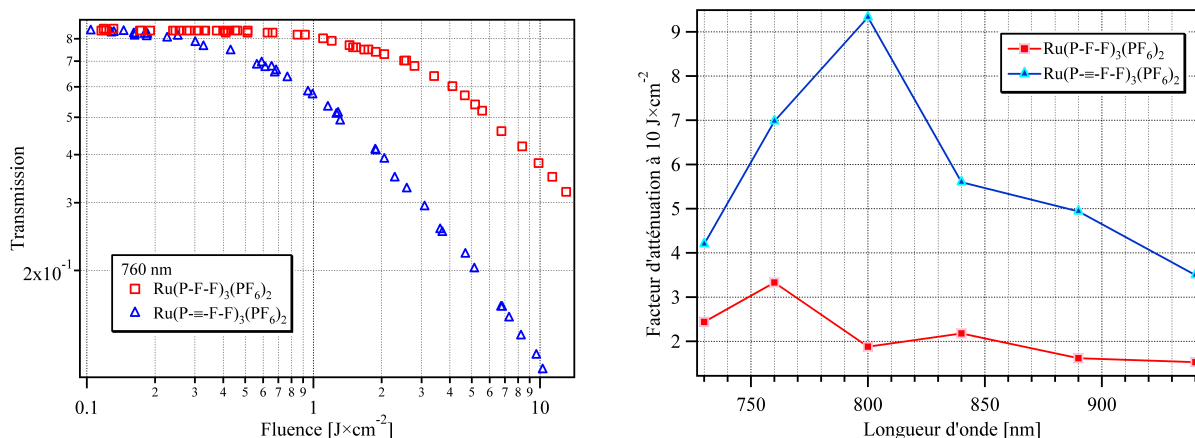


FIGURE 3.40 – Comparaisons en limitation optique des différents complexes $Ru(P-F)_3(PF_6)_2$, $Ru(P-F-F)_3(PF_6)_2$ et $Ru(P\equiv-F-F)_3(PF_6)_2$ dans le chloroforme à 760 nm (Gauche) et atténuation à une fluence de $10 J.cm^{-2}$ (Droite). Montage en grande ouverture, durée d'impulsion 3 ns (OPO). Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à $50 g.L^{-1}$.

Les résultats expérimentaux décrits ci-dessus ont mis en évidence les contributions importantes de la longueur de la chaîne de fluorène et de la conjugaison apportée par le pont alcyne à l'efficacité de limitation optique de nos complexes de ruthénium. La limitation est d'autant plus forte que le complexe est conjugué. Les spectres du facteur de limitation (Fig 3.40, droite) recouvrent les spectres d'ADP (Fig 3.33) dans le proche infrarouge. Toutefois, nous avons vu que l'ADP à elle seule n'est pas suffisante pour expliquer la limitation observée. Il faut en général faire appel à l'absorption d'un troisième photon par des états excités singulet ou triplets peuplés par l'ADP. Le paragraphe suivant décrit les expériences d'absorption transitoire par photolyse laser qui ont permis de mettre en évidence et quantifier l'absorption des états excités.

3.4.14 Mise en évidence de l'absorption transitoire des états ³MLCT

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que les complexes de ruthénium dérivés d'oligofluorènes sont très prometteurs en terme de limitation optique dans le domaine du proche infrarouge. Une analyse de l'origine de la forte efficacité en absorption non linéaire de ces complexes a montré que, malgré l'ADP importante due à des couplages excitoniques entre les monomères de l'oligomère, celle-ci est insuffisante à elle seule pour expliquer cette efficacité. Une explication possible réside dans des phénomènes physiques que nous avons négligés jusqu'ici, ce qui nous amène à envisager que l'absorption non linéaire se fait en deux étapes : absorption à deux photons suivie d'une absorption depuis l'état excité. Les propriétés d'absorption entre états excités (AEE) ont donc été étudiées pour vérifier cette hypothèse. Dans le cas des complexes de ruthénium, compte tenu de l'efficacité du processus de croisement inter-système favorisé par la présence de l'ion ruthénium, il a été montré l'état excité ³MLCT est rapidement formé (temps inférieur à la nanoseconde) et que c'est cet état qui luminesce dans le visible, avec une durée de vie de l'ordre de la microseconde. Cet état métastable peut donner lieu à une excitation vers des niveaux triplets supérieurs, et c'est cette absorption que nous allons mettre en évidence.

Les spectres d'AEE ont été enregistrés en utilisant un montage pompe-sonde (Figure 3.41). Le laser pompe utilisé est un laser Nd :YAG déclenché nanoseconde (modèle BMI 502 DNS 77/10) délivrant des impulsions de 7-8 ns à 1064 nm (500mJ). Le déclenchement de l'impulsion est réalisé par passage au travers d'une cellule de Pockels placée dans la cavité. Grâce à des

cristaux de KDP thermostatés générateurs de seconde et de troisième harmoniques, l'installation permet l'obtention des longueurs d'onde 532 nm (250 mJ) et 355 nm (180 mJ). L'énergie déposée dans l'échantillon est ajustée à l'aide de deux polariseurs et une lame demi-onde. Elle est mesurée par un détecteur pyroélectrique Gentech. Le faisceau sonde est une émission de lumière blanche orientée perpendiculairement à la direction du faisceau laser d'excitation. La lumière blanche provient d'un arc au Xénon surtensé (1 ms de surtension d'un facteur 20 à 780 nm). Un tiroir synchrone assure le déclenchement du laser et de la surtension de la lampe. Le signal d'absorption transitoire est recueilli par un monochromateur et transformé en signal électrique par un photomultiplicateur Hamamatsu R928. Ce signal électrique est alors enregistré par un oscilloscope digital (Tektronix TDS 620 B), déclenché par l'excitation laser grâce à une photodiode. Le signal enregistré à l'oscilloscope est moyenné sur dix tirs laser et repris par un ordinateur où un programme nous permet de faire le calcul de la variation de densité optique de la solution. Les signaux d'absorption transitoire sont analysés à l'aide du logiciel Igor Pro (Wavemetrics Inc.).

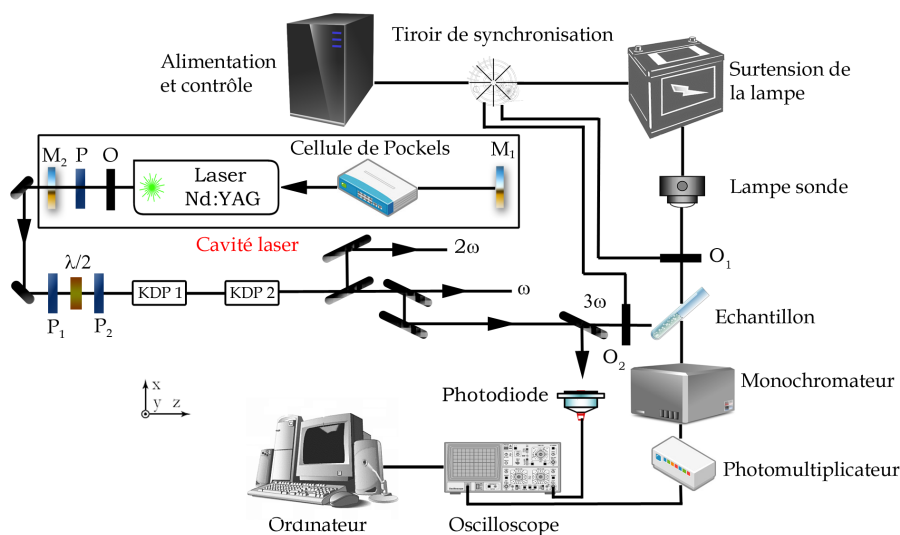


FIGURE 3.41 – Dispositif d'absorption transitoire avec excitation nanoseconde.

L'absorption transitoire des états excités (AEE) générés par une excitation laser nanoseconde à 355 nm dans les complexes de ruthénium a été mesurée sur le montage précédent. À titre d'exemple, la cinétique d'absorption transitoire à 820 nm du complexe $\text{Ru}(\text{P}=\text{F}-\text{F})_3(\text{PF}_6)_2$, en solution dans le chloroforme, est représentée sur la figure 3.42.

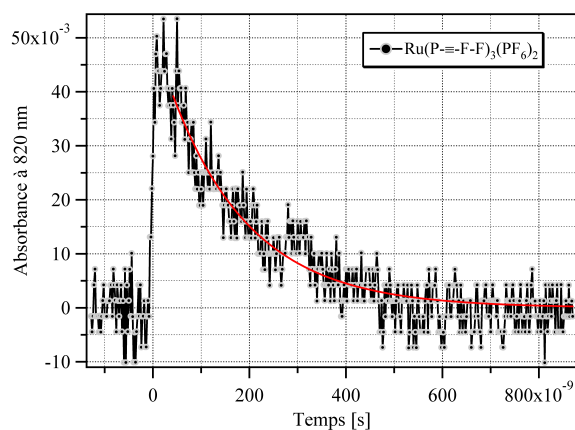


FIGURE 3.42 – Absorption transitoire à 820 nm, sous excitation nanoseconde, de $\text{Ru}(\text{P}=\text{F}-\text{F})_3(\text{PF}_6)_2$ en solution dans le chloroforme. L'absorbance a été fixée à la même valeur ($A = 0,5$ sur 1 cm à 355 nm) en présence d'air. L'énergie du laser est de 5 mJ. Le trait rouge correspond à l'ajustement monoexponentiel de la relaxation de l'état excité (Ici, $\tau = 166$ ns).

Pour quantifier ces spectres d'AEE et déterminer le coefficient d'extinction des états excités, nous avons utilisé l'AEE de l'état triplet d'une molécule de référence, la benzophénone (BP), en solution dans le toluène. En effet, nous connaissons pour cette molécule le rendement quantique de formation de l'état triplet ($\Phi_T^{BP} = 1$) et le coefficient d'extinction de cet état à 530 nm ($\epsilon_T^{BP} = 7200 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) [138]. Si nous comparons les absorbances transitoires A_T générées dans deux solutions de BP et du complexe de ruthénium RuL_3 , pour deux solutions de même absorbance à 355 nm, nous pouvons écrire :

$$\frac{A_T^{\text{RuL}_3}}{A_T^{\text{BP}}} = \frac{\Phi_T^{\text{RuL}_3} \cdot \epsilon_T^{\text{RuL}_3}}{\Phi_T^{\text{BP}} \cdot \epsilon_T^{\text{BP}}} \quad (3.4)$$

En fait, pour éviter d'avoir à prendre en compte les phénomènes de saturation (les états excités absorbent aussi de l'énergie incidente, comme nous l'avons vu dans le phénomène de limitation optique par ASI), il est plus judicieux d'extrapoler les mesures d'absorbance à énergie du laser nulle, c'est-à-dire de comparer entre elles les pentes initiales des courbes donnant l'absorbance en fonction de l'énergie (Figure 3.43), pentes évidemment proportionnelles au produit $\Phi \cdot \epsilon$.

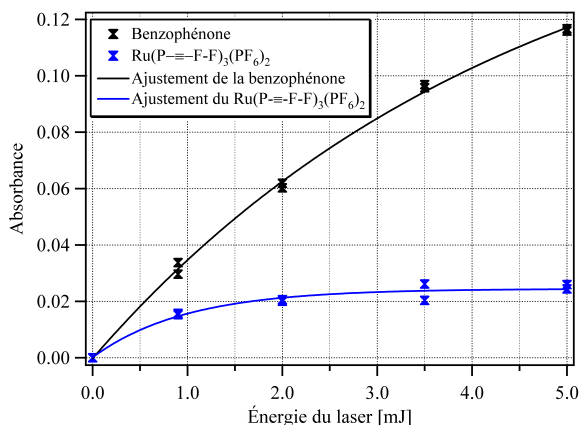


FIGURE 3.43 – Variation de l'absorbance de l'état triplet de la benzophénone en solution dans le toluène, mesurée à 530 nm (courbe du haut), et de l'état $^3\text{MLCT}$ du complexe $\text{Ru}(\text{P}\equiv\text{F}\text{-F})_3(\text{PF}_6)_2$ en solution dans le chloroforme (courbe du bas), mesurée à 700 nm, avec l'énergie du faisceau laser. L'absorbance des deux solutions a été fixée à la même valeur ($A = 0,5$ sur 1 cm à 355 nm).

Sachant que, pour les complexes de ruthénium, il est assez généralement accepté de prendre un rendement quantique de formation de l'état $^3\text{MLCT}$ égal à l'unité [139], nous pouvons alors en déduire simplement les valeurs des coefficients d'extinction molaires de cet état pour les complexes de ruthénium étudiés. À partir des valeurs des coefficients d'extinction molaire, il est alors possible de déterminer les sections efficaces d'absorption des états excités σ_{AEE} par la relation :

$$\sigma_{AEE} = \frac{10^3 \epsilon \ln(10)}{\mathcal{N}} \quad (3.5)$$

avec \mathcal{N} : le nombre d'Avogadro ($\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), σ_{AEE} est donnée en cm^2 pour ϵ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Une absorption apparaît entre 600 et 900 nanomètres qui, compte tenu de sa durée de vie de l'ordre de la microseconde, est attribuée à l'absorption des états triplets $^3\text{MLCT}$. L'absorption de ces états a été abondamment décrite dans la littérature [140, 141]. Les spectres transitoires mesurés en fin d'impulsion sont reportés sur la Fig 3.44. Nous observons que le complexe qui présente la plus grande section efficace d'absorption entre états excités est $\text{Ru}(\text{P}\equiv\text{F})_3(\text{PF}_6)_2$ ($\sigma_{AEE} = 36,29 \pm 0,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$). Le maximum de l'AEE pour les trois composés se situe sensiblement à la même longueur d'onde, proche de 830 nm.

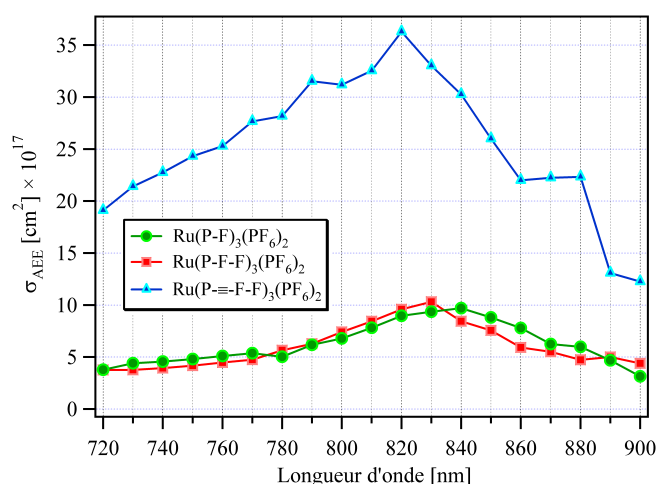


FIGURE 3.44 – Spectre d'absorption des états triplets 3MLCT des complexes $Ru(P-F)_3(PF_6)_2$, $Ru(P-F-F)_3(PF_6)_2$ et $Ru(P\equiv-F-F)_3(PF_6)_2$ dans le chloroforme, mesurés en fin d'impulsion nanoseconde. Longueur d'onde d'excitation : 355nm. La concentration des trois solutions a été ajustée pour donner une absorbance égale à 0,5 à 355 nm (pour une cuve de 1 cm).

Le résultat principal de cette section est la réponse à la question posée sur le rôle de l'état triplet non négligeable de ces complexes de ruthénium et assure la validité de la description de l'ADP par un modèle à quatre niveaux : l'absorption à deux photons est bien suivie d'une absorption entre états excités. Afin de comprendre le mécanisme de limitation dans ces composés, il faut juxtaposer les résultats obtenus d'absorption à deux et à trois photons. Pour cela, dressons un tableau récapitulatif des résultats obtenus (Tab 3.9).

Composés	λ_{ADP} (nm)	σ_{ADP} (GM)	λ_{AEE} (nm)	σ_{AEE} (cm ²).10 ¹⁷	τ (ns)	λ_{Att} (nm)	Atténuation à 10 J.cm ⁻²
Ru(P-F)₃(PF₆)₂	740	42	840	9,7±0,4	1700 ^{a,c}	760	2,21
	870	10				890	1,86
	920	13					
Ru(P-F-F)₃(PF₆)₂	750	90	830	10,3±0,3	2560 ^{a,c}	760	3,33
	850	15				840	2,18
	930	15					
Ru(P≡-F-F)₃(PF₆)₂	750	225	820	36,3±0,3	708 ^{b,c}	800	9,33
	800	215					
	870	38					

TABLE 3.9 – Propriétés d'absorption transitoire avec excitation nanoseconde des complexes de ruthénium avec λ_{ADP} : longueur d'onde maximale d'ADP ; σ_{ADP} : section efficace d'ADP mesurée à λ_{ADP} ; λ_{AEE} : longueur d'onde maximale d'absorption entre états excités ; σ_{AEE} : section efficace d'absorption entre états excités mesurée à λ_{AEE} ; τ : durée de vie mesurée en solution dans ^al'acétonitrile, ^btoluène et ^cmesurée sous N₂ ; λ_{Att} : longueur d'onde maximale d'atténuation ; Atténuation : valeur mesurée à λ_{Att} .

Nous remarquons que les courbes expérimentales de limitation de ces composés sont en parfait accord avec les courbes d'absorption à deux photons et d'états excités (Figure 3.45).

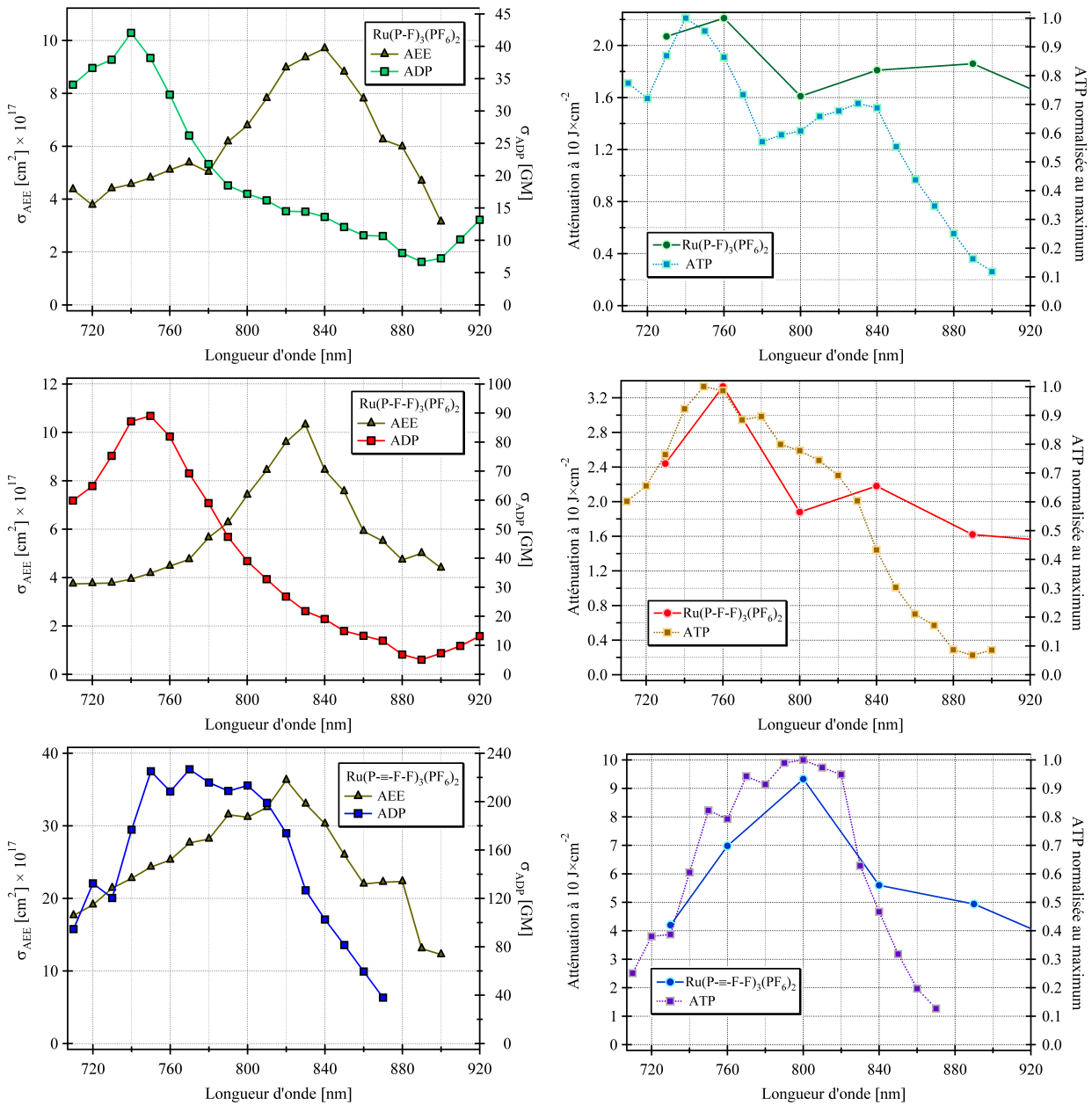


FIGURE 3.45 – Étude comparative entre les résultats à deux et trois photons et les courbes d'atténuation des composés $Ru(P-F)_3(PF_6)_2$, $Ru(P-F-F)_3(PF_6)_2$ et $Ru(P\equiv-F-F)_3(PF_6)_2$.

Nous observons que le complexe qui présente le plus grand facteur d'atténuation est celui de $Ru(P\equiv-F-F)_3(PF_6)_2$ (l'atténuation à $10 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2} = 9,33$ à 800 nm). L'efficacité comparée en terme de limitation optique est, dans ces conditions, attribuée à un meilleur recouvrement entre les spectres d'AEE et d'ADP. En effet, les maxima des bandes d'AEE ($\lambda_{AEE} = 820 \text{ nm}$) sont situés approximativement aux mêmes longueurs d'ondes que le maximum de l'absorption à deux photons ($\lambda_{ADP} = 800 \text{ nm}$). À titre de comparaison, des valeurs du coefficient α_3 ont été obtenues en utilisant la formule (2.15) et comparées avec les courbes d'atténuation (courbes "ATP" à droite de la figure 3.45). Les maxima d'atténuation correspondent bien à ceux du $\sigma_{ADP} \cdot \sigma_{AEE}$, ce qui valide l'approche phénoménologique à trois photons.

3.5 Conclusion

La protection large bande contre les agressions laser requiert des matériaux capables de limiter le flux optique entrant dans un système optique ; dans ce cadre, les chromophores présentant une forte absorption non linéaire par ADP se sont révélés être des candidats prometteurs. En régime nanoseconde, l'absorption non linéaire correspond à un processus à deux étapes : une absorption instantanée de deux photons suivie par l'absorption d'un photon à partir de l'état excité. Dans ce contexte, notre travail avait pour objectif l'exaltation de l'absorption non linéaire par l'optimisation des propriétés d'ADP et d'absorption entre états excités. De plus ce travail, mené dans la gamme spectrale du visible et dans le proche infrarouge, a également pris en compte les critères de transparence et de neutralité colorimétrique requis par l'application, ce qui implique une optimisation du compromis transparence/non-linéarité.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des dendrimères et molécules en "V" à base de dihexylfluorène **DHF** synthétisés par *C. Barsu* (ENS Lyon), dont les propriétés d'optique non linéaire (ONL) basées sur l'ADP, ouvraient la voie à une optimisation dans le domaine spectral du visible. Premièrement, l'étude de plusieurs séries de dendrimères et de molécules en "V" formés de branches oligo(9,9-dihexylfluorène) et réticulés par des noyaux benzènes a été effectuée. Toutes ces molécules sont transparentes dans le visible. Les caractérisations en absorption à deux photons et en transmission non linéaire de ces molécules, effectuées sur tout le domaine spectral visible, ont permis de montrer que leur efficacité est du même ordre de grandeur que celle des oligomères linéaires analogues, grâce à l'existence d'un couplage excitonique entre les monomères au sein des molécules. De plus, il a été mis en évidence que, pour un même nombre total d'unités monomères, les bandes d'absorption à deux photons sont déplacées vers le bleu par rapport aux oligomères correspondants, ce qui offre un meilleur compromis transparence/non-linéarité. Ainsi nous obtenons, en régime impulsionnel nanoseconde, d'excellentes performances de limitation optique sur tout le spectre visible, avec une transmission linéaire maximale et une excellente neutralité colorimétrique.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur des complexes de Ru(II) synthétisés par *C. Girardot* (ENS Lyon), plus orientés vers le proche infrarouge et présentant une longue durée de vie de l'état excité. Dans ce contexte, trois familles de complexes Ru(II) reliés à une ou plusieurs unités oligofluorènes ont été étudiés : $\text{Ru}(\text{P-F})_3(\text{PF}_6)_2$, $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(\text{P}\equiv\text{F-F})_3(\text{PF}_6)_2$. Les caractérisations en absorption à deux photons et en limitation optique ont été complétées par une caractérisation complète de l'absorption entre états excités, grâce à des expériences pompe-sonde polychromatiques, qui ont permis de mettre en évidence et de quantifier un comportement photophysique nouveau par rapport à tous les systèmes similaires étudiés jusqu'à présent, en particulier la présence d'un état excité triplet (^3LC) proche en énergie de l'état $^3\text{MLCT}$. Il apparaît alors, pour des raisons énergétiques et de recouvrement orbitalaire, qu'un équilibre entre $^3\text{MLCT}$ et l'état ^3LC soit possible, ayant pour effet l'exaltation de la section efficace d'ADP. Plus précisément, l'absorption consécutive de deux photons simultanés, puis de un photon à partir de l'état excité, permet à ces composés de ruthénium d'exprimer d'excellentes capacités en limitation optique. La stratégie basée sur les complexes de ruthénium nous a donc permis, notamment grâce à un bon recouvrement entre les spectres d'ADP et d'AEE qui exalte l'absorption non-linéaire dans la bande 700-1000 nm, d'optimiser la limitation optique dans le proche infrarouge.

Chapitre 4

Les nanotubes de carbone pour la limitation optique

4.1 Introduction

Les nanotubes de carbone sont des molécules dont la structure de base est très simple : un plan graphitique enroulé sur lui-même et formant un tube dont la longueur typique est $1 \mu m$. Le diamètre du tube est de l'ordre du nanomètre. Plusieurs tubes peuvent se trouver imbriqués les uns dans les autres et former un nanotube multifeuillet. La simplicité de ce nano-objet et ses nombreuses propriétés originales en font un système très étudié dans de nombreux domaines de la recherche fondamentale en nanoscience. Certaines de ces propriétés remarquables ont d'ores et déjà rapproché les nanotubes de carbone des applications [142, 143, 144, 145, 146, 147, 148].

Assez récemment, les nanotubes ont été utilisés comme limiteurs optiques [36, 149]. Des suspensions de nanotubes ont en effet la capacité d'absorber et de diffuser une partie d'un rayonnement laser, ce qui permet d'atténuer suffisamment l'intensité du faisceau pour réduire considérablement le risque de lésion rétinienne dans le cas d'une protection oculaire. Les nanotubes constituent une protection large bande, très neutre colorimétriquement et performante du domaine temporel nanoseconde jusqu'à microseconde. Le phénomène de limitation optique des nanotubes peut s'expliquer par la formation de bulles de vapeur [150]. À faible fluence, les nanotubes transfèrent la chaleur vers le solvant générant ainsi des bulles, tandis qu'à forte fluence, un phénomène supplémentaire apparaît : des bulles de vapeur se créent par sublimation du carbone, ce qui peut conduire, à très forte fluence, à la formation d'un plasma. La formation de ces bulles est à l'origine du mécanisme de diffusion non linéaire. Il s'avère en outre que les suspensions de nanotubes sont plus performantes dans le chloroforme que dans l'eau du fait d'une conductivité thermique plus élevée et d'une plus grande volatilité du chloroforme.

Un inconvénient majeur à l'étude des nanotubes est leur insolubilité dans les solvants. Les nanotubes ont en effet une forte tendance à s'associer en fagots par des interactions de Van der Waals rendant ainsi les suspensions instables. La fonctionnalisation des nanotubes permet de les rendre solubles et de leur conférer de nouvelles propriétés [151, 152, 153]. La fonctionnalisation des nanotubes par (*i*) des nanoparticules d'or peut s'avérer intéressante pour la limitation optique. Les agrégats métalliques sont connus comme étant d'une grande stabilité chimique ; ces matériaux possèdent, en outre, une surface spécifique très élevée, qui peut être modulée à volonté en faisant varier leur taille. La variation de leur surface spécifique est susceptible d'atténuer ou au contraire d'amplifier les phénomènes optiques non linéaires, suivant la nature de l'espèce

limitante et le mécanisme non linéaire. L'étude de ces nanoparticules associées à des nanotubes est donc d'un grand intérêt [154]. D'autre part, notons que la quantité d'énergie absorbée par un agrégat dépend aussi fortement de sa taille et de sa longueur d'onde. Les nanoparticules d'or ont été retenues pour cette étude car l'intensité et la position du maximum de leur bande de plasmon varient peu pour des rayons compris entre deux et une vingtaine de nanomètres. Tous ces aspects seront exposés dans la première partie de ce chapitre.

L'autre voie prometteuse est d'associer les nanotubes avec (ii) des matériaux optiquement non linéaires : les absorbeurs saturables inverses (ASI) [28, 155, 156]. L'absorption saturable inverse est un phénomène efficace pour se protéger des lasers impulsions picoseconde jusqu'à microseconde. En effet, les ASI possèdent des seuils de limitation peu élevés (typiquement 10 mJ.cm²). Bien qu'ils ne présentent pas une large bande spectrale d'efficacité, ils se révèlent néanmoins très performants sur certains domaines. Nous pensons que leur association avec les nanotubes pourrait conduire à une amélioration notable des performances sur ces domaines.

Les ASI sont des molécules organiques (phtalocyanines, porphyrines, fullerènes). Les plus performants incorporent des atomes lourds (Pb, Zn, Pt...) [157, 158, 159]. Les ASI semblent moins attrayants en terme d'efficacité globale que les ADP, mais ils présentent l'avantage d'être performants à des concentrations nettement moins élevées que celles requises pour l'absorption à deux photons. Ce compromis entre l'efficacité spectrale réduite et les plus faibles concentrations nécessaires rend particulièrement attractive et prometteuse l'association covalente des nanotubes et des ASI [160]. C'est dans cette logique qu'a débuté une collaboration avec C. Mioskowski et E. Doris du CEA Saclay dans le cadre d'un programme ANR. L'idée était de mettre en oeuvre de nouveaux limiteurs optiques performants reposant sur l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés. C'est dans ce cadre qu'un nouveau système hybride nanotube de carbone/fullerène C₆₀ a été synthétisé, susceptible d'être efficace en limitation optique sur une large gamme temporelle, de la nanoseconde à la microseconde. Les résultats seront présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

4.2 La découverte des nanotubes

Les nanotubes de carbone ont été identifiés pour la première fois en 1991 par le chercheur japonais Sumio Iijima [161] alors qu'il observait par microscopie électronique à transmission à haute résolution les sous-produits, présents sous forme de suie, de fullerènes synthétisés par la méthode dite de l'arc électrique [162]. Dans cette suie, il a clairement mis en évidence la présence de structures tubulaires constituées uniquement de carbone graphitique, pour des longueurs pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres [163]. Ces "nano" tubes étaient en fait constitués de plusieurs tubes imbriqués les uns dans les autres tels des poupées russes. La communauté scientifique les a alors qualifiés de nanotubes multifeuillets. En 1993, des nanotubes de carbone monofeuillets ont été synthétisés par la même méthode, en ajoutant des catalyseurs métalliques dans les électrodes de carbone entre lesquelles se produit l'arc électrique.

Aujourd'hui, nous distinguons deux sortes de nanotubes : les nanotubes monofeuillets et multifeuillets [164, 165]. Les nanotubes monofeuillets (en anglais, *Single Walled Carbon Nanotube* ou SWCNT) sont constitués d'une seule feuille graphitique, alors que les nanotubes multifeuillets (en anglais, *Multi Walled Carbon Nanotubes* ou MWCNT) sont constitués de plusieurs feuilles graphitiques. Nous pouvons voir un nanotube multifeuillets comme l'enfilement concentrique de plusieurs nanotubes monofeuillets avec une distance interparoi bien définie, à peu près égale à la distance interplan du graphite (Figure 4.1).

Les nanotubes monofeuillets sont le plus souvent arrangés parallèlement entre eux selon un réseau bidimensionnel de maille triangulaire, et maintenus ensemble par interactions de van der Waals : ils forment ainsi des faisceaux. Le caractère immédiatement frappant de ces objets, qui est à l'origine de leur appellation, est leur dimension : leur longueur peut atteindre plusieurs microns alors que leur diamètre est de l'ordre du nanomètre. La deuxième caractéristique des nanotubes est la nouvelle structure du carbone comparativement à celles déjà bien connues dans le graphite et le diamant. Comme nous le verrons plus loin, cette structure présente des liens étroits avec celle du graphite. De cette filiation structurale découlent directement les propriétés des nanotubes. Nous allons présenter maintenant, de manière brève, l'ensemble de ces propriétés et les applications, réelles ou potentielles, qui y sont associées. En effet, les nanotubes de carbone présentent des propriétés physiques assez remarquables pouvant à long terme aboutir à de nombreuses applications, dans différents domaines tels que les nanotechnologies, les transistors à électrons [166], les matériaux composites [167] ou bien encore le secteur biomédical [168].

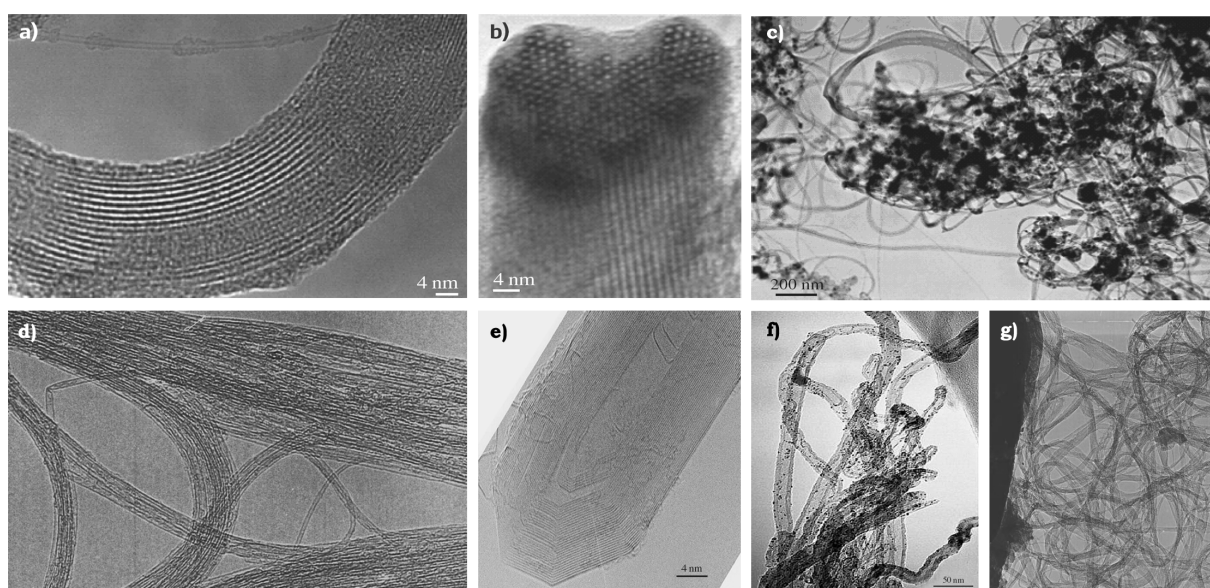


FIGURE 4.1 – Images de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) de (a-c) NTs-C SWNT [169] et (d-g) NTs-C MWNT [170].

4.3 Structure géométrique des nanotubes

Décrivons la structure géométrique des nanotubes de carbone en considérant le cas le plus simple : le SWCNT. Un nanotube de carbone monofeuillet peut être vu comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux bouts par deux demi-fullerènes. Le diamètre de ces objets est de un à quelques nanomètres. Leur longueur peut aller de 10 à 100 μm . Trois grandeurs principales définissent leur géométrie : le rayon r et la longueur l du cylindre ainsi que l'angle chiral, θ , qui détermine l'orientation du feuillet de graphène par rapport à l'axe du nanotube. Il existe de nombreuses possibilités pour enrouler sur lui-même le feuillet de graphène et faire correspondre bord à bord les hexagones du réseau du graphène. Ces structures cylindriques, basées sur le réseau hexagonal du graphène, peuvent ainsi former trois familles de nanotubes selon la manière dont les feuilles de carbone bidimensionnelles s'enroulent de façon à faire coïncider les points O et A (Figure 4.2), correspondant à deux sites équivalents. Suivant la direction de l'enroulement par rapport aux vecteurs de base du réseau de graphène nous obtenons différents types de nanotubes, caractérisés par leur hélicité [171].

L'enroulement, ou hélicité, et les autres propriétés géométriques (diamètre, nombre d'atomes par cellule unité,...) du nanotube sont déterminés à partir des indices d'Hamada n et m [172]. Ces indices définissent le vecteur chiral (ou vecteur d'enroulement), $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n,m)$ avec (n,m) qui relie deux sites cristallographiques équivalents du réseau bidimensionnel du graphène.

Les nanotubes sont classés par familles en fonction des indices (n,m) . Les nanotubes $(n,0)$, appelés zigzag, et les nanotubes (n,n) , appelés armchairs, sont regroupés dans la famille des nanotubes non-chiraux (ou achiraux), et les nanotubes (n,m) avec $n \neq m \neq 0$ constituent la famille des nanotubes chiraux. La maille élémentaire (plus petit groupe d'atomes définissant la géométrie) d'un nanotube quelconque d'indice (n,m) est définie par le vecteur chiral \vec{C} et le vecteur translation \vec{T} (perpendiculaire à \vec{C} et parallèle à l'axe d'enroulement du nanotube).

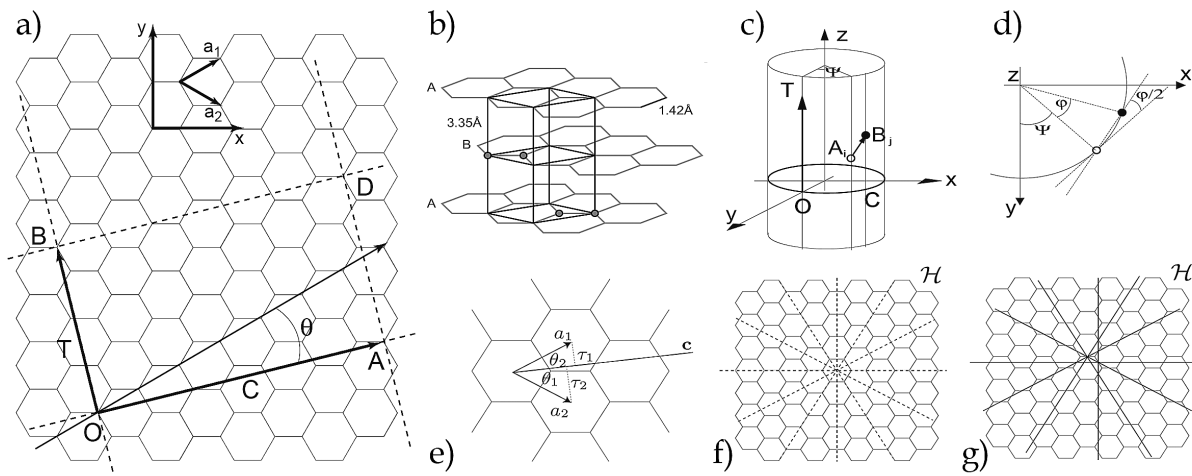


FIGURE 4.2 – (a) - Feuille de graphène et maille élémentaire du nanotube. (b) - Les deux vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 définissent la maille élémentaire du graphène (losange en pointillés). (c)(d) - Le rayon r et la longueur l du cylindre ainsi que l'angle chiral, qui détermine l'orientation du feuillet de graphène par rapport à l'axe du nanotube. (e)(f)(g) - La maille élémentaire d'un nanotube est définie par le vecteur chiral \vec{C} et le vecteur de translation \vec{T} . Le nanotube est obtenu en refermant la feuille de graphène pour faire correspondre les points O et A .

Toutes les caractéristiques géométriques des nanotubes découlent de la connaissance du couple (n,m) . Le diamètre du nanotube, D , est donné par : $D = a_{C-C} \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)} / \pi$ avec a_{C-C} la longueur de la liaison C-C dans le réseau hexagonal (environ 1,44 Å). Nous définissons également l'angle chiral par : $\theta = \arctan(\sqrt{3}n / (2n + m))$ avec $\theta \in [0, 30^\circ]$. Les nanotubes mono-feuillets se rassemblent généralement en fagots et s'organisent selon un arrangement triangulaire dont la structure cristalline à deux dimensions est hexagonale. La distance entre deux nanotubes, estimée théoriquement puis expérimentalement, est de l'ordre de 3,15 Å, correspondant à des interactions de van der Waals.

L'autre type d'arrangement correspond à un empilement concentrique de nanotubes de carbone mono-feuillets. Le nanotube central et le nanotube extérieur déterminent respectivement le diamètre externe et interne d'un nanotube multifeuillet. Le diamètre externe varie entre 2,5 et 30 nm et la longueur peut atteindre plusieurs microns. Les interactions entre deux nanotubes adjacents sont là aussi de type van der Waals et la distance déterminée expérimentalement par diffraction est égale à 3,4 Å (Figure 4.3).

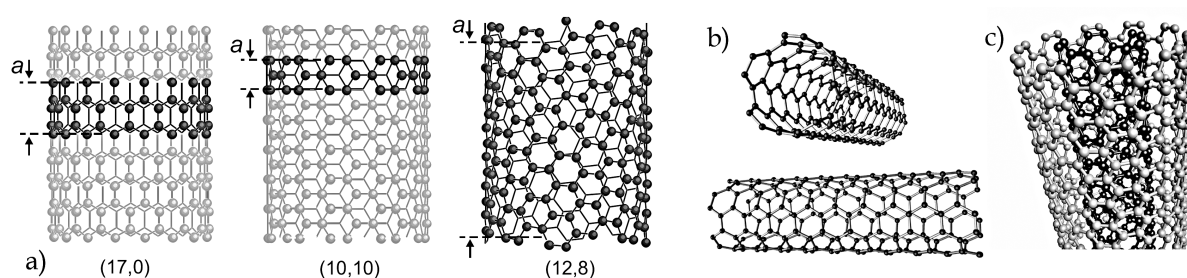


FIGURE 4.3 – (a) - Différentes structures de nanotubes $(17,0)$, $(10,10)$ et $(12,8)$. Nous avons fait ressortir en surbrillance la cellule élémentaire des tubes avec a la période de translation (b) - Nanotubes monofeuillets (SWNTs). (c) - Nanotubes multifeuillets (MWNTs).

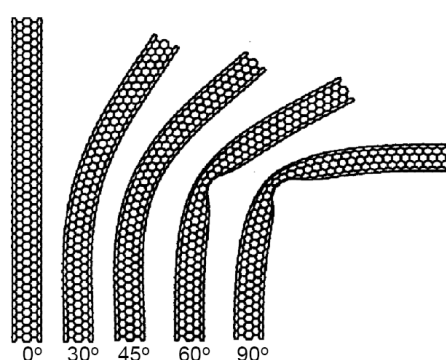


FIGURE 4.4 – Courbure des NTs

Si la courbure provoquée par l'introduction d'un pentagone dans un réseau graphitique est positive, la présence d'un heptagone provoque elle une courbure négative (Figure 4.5). Il est alors possible, en combinant ces défauts, de faire varier le diamètre du tube ou créer des coudes. Des connexions entre NTs peuvent aussi être envisagées sous la forme de jonctions en Y, T ou en X [173] (Figure 4.6).

Les nanotubes peuvent être considérés comme des fullerènes lorsque leurs extrémités sont fermées par deux calottes hémisphériques. Pour cela, il est nécessaire d'introduire des défauts dans la structure hexagonale. La courbure positive est obtenue par la présence de pentagones. Il faut ainsi six pentagones à chaque extrémité, soit douze au total, pour satisfaire la condition de fermeture (Figure 4.4).

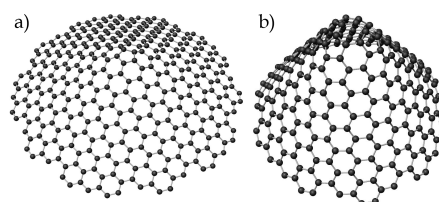


FIGURE 4.5 – Courbure induite dans un réseau graphitique par un : (a) - Pentagone (b) - Heptagone.

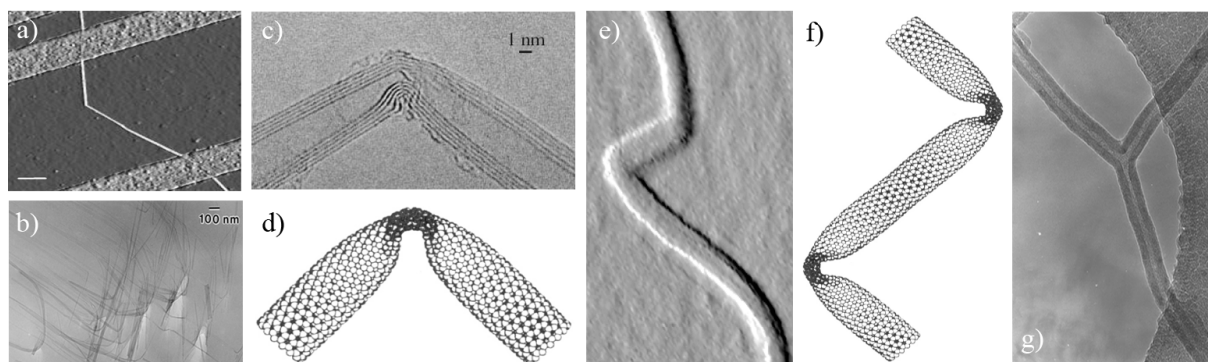


FIGURE 4.6 – Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par : (a-d) - un coude (e-f) - jonction en zig-zag et (g) - jonction en Y.

4.4 Synthèse de nanotubes de carbone

Dans cette partie, nous avons cherché à présenter brièvement les différentes méthodes de synthèse existantes, à l'heure actuelle, pour produire des nanotubes. Des techniques à haute température sont basées sur la sublimation de carbone, sous atmosphère inerte, par arc électrique, ablation laser ou encore en focalisant l'énergie solaire. La synthèse de nanotubes à moyenne température est également possible par l'intermédiaire de procédés chimiques, on parle alors de décomposition catalytique d'hydrocarbures.

4.4.1 Principe de la synthèse par arc électrique

Cette méthode relativement simple et peu coûteuse fut la technique employée lors de la découverte des fullerènes. Son principe implique l'utilisation de deux électrodes de graphite installées dans une chambre de réaction remplie d'un gaz inerte d'hélium ou d'argon [174]. La cathode est composée d'un barreau de graphite fixe tandis que l'anode est constituée d'un barreau de graphite mobile en translation de manière à maintenir une distance anode-cathode constante d'environ 1 cm. Entre ces électrodes, une tension de 20 à 35 V est appliquée pour un courant proche de 50 à 120 A. Il se forme alors un plasma dont la température peut atteindre 6000 K permettant la sublimation du carbone. L'ensemble est ensuite refroidi sous un fort gradient thermique. Après la synthèse, un dépôt est formé sur la cathode, peuplé principalement de nanotubes de carbone multifeuillets et de nanoparticules. L'anode peut être préalablement enrichie par un catalyseur métallique (métal de transition ou terre rare) [175, 176, 177, 178].

Le produit de la décharge électrique obtenu présente alors des structures microscopiques variées. Le dépôt est essentiellement formé de nanotubes monofeuillets qui sont le plus souvent assemblés en fagot et parfois isolés. Il contient aussi des nanoparticules métalliques noyées dans du carbone amorphe et de nombreuses espèces carbonées (oignons, fullerènes, graphite, . . .). La qualité et la quantité des produits obtenus par ce procédé sont directement liées aux différents paramètres de synthèse tels que la nature et la pression du gaz, la tension et l'intensité du courant mis en jeu, la distance entre les électrodes et enfin la nature et la proportion des catalyseurs employées (Figure 4.7).

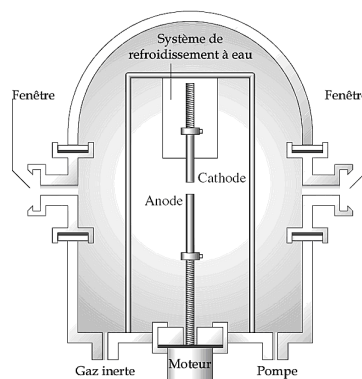


FIGURE 4.7 – Représentation Schématique du réacteur arc électrique.

Cette méthode permet de produire d'assez grandes quantités de nanotubes de carbone monofeuillets [179]. Sa principale limite repose sur une trop importante présence d'impuretés (carbone amorphe, coques carbonées, particules métalliques, . . .) dans les échantillons.

4.4.2 Principe de la synthèse par ablation laser

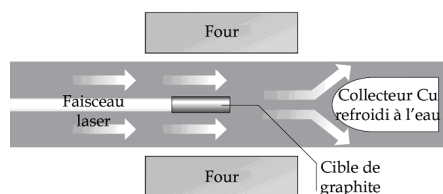


FIGURE 4.8 – Schéma du dispositif expérimental d'ablation laser pulsé

Il est possible de synthétiser des nanotubes par vaporisation de carbone à l'aide d'un laser [180]. Pour ce faire, une cible en graphite est introduite dans un tube en quartz, préalablement mis sous vide et soumise à un flux de gaz neutre. Un faisceau laser pulsé est focalisé sur la cible et balaie sa surface de façon homogène tandis que la température du tube est maintenue à 1200°C à l'aide d'un four (Figure 4.8).

Une variante de cette technique existe, où seul le faisceau laser suffit pour sublimer la cible et chauffer l'environnement, sans avoir recours à un four. Nous parlons alors d'ablation laser continu. Cette technique peut également être couplée à des mesures in situ permettant ainsi l'étude et la modélisation des conditions de synthèse. Le type de montage (Figure 4.9) a été adapté selon [181] où la forte puissance du laser continu CO_2 permet de fournir une énergie de 1500 W suffisante pour vaporiser une quantité importante de matière par unité de temps.

La cible, dont la température peut atteindre 3000 à 3500 K, suit un mouvement de rotation continu afin d'assurer une vaporisation homogène. La matière ablatée, qui subit un gradient thermique important, est entraînée par un flux de gaz jusqu'à un filtre. Les gaz utilisés sont l'argon, l'hélium ou l'azote à une pression optimale qui dépend du gaz, se situant entre 200 et 500 Torr. La suie déposée sur le filtre, la cible en graphite et les parois du tube en quartz contiennent des multifeuillets ainsi que de nombreuses impuretés carbonées. Lorsqu'une faible quantité de métaux de transition est ajoutée à la cible de carbone, des nanotubes monofeuillets sont produits (Figure 4.9).

Les catalyseurs ajoutés à la cible sont le plus souvent le nickel et le cobalt ou un mélange des deux. L'avantage de cette méthode est de produire une grande quantité de nanotubes avec des rendements très élevés (70 à 90 % de la masse de graphite initiale est convertie en nanotubes par l'Université de Rice). Les nanotubes obtenus sont très propres (non recouverts d'une couche de carbone amorphe) et présentent une distribution en diamètre remarquablement uniforme. Les principaux inconvénients sont essentiellement le coût et là aussi la présence d'espèces carbonées autres que des nanotubes. La nature, la pression et le débit du gaz, la puissance du faisceau laser ainsi que la nature et la proportion des catalyseurs sont les paramètres caractéristiques de ce procédé.

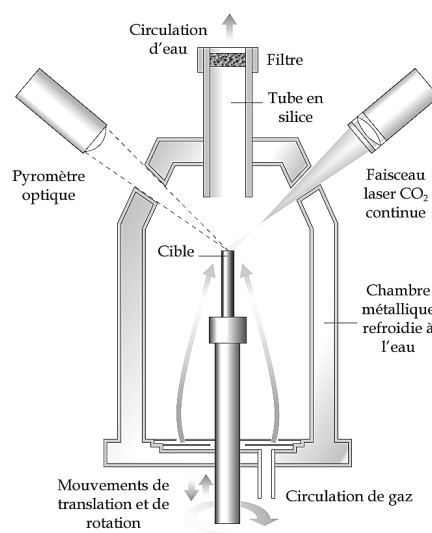


FIGURE 4.9 – Schéma du dispositif expérimental d'ablation laser CO_2 continu.

4.4.3 Principe de la méthode solaire

La technique solaire (Figure 4.10) est dans son principe très proche de l'ablation laser continu, l'énergie des photons solaires remplaçant celle des photons lasers. Cette méthode est développée au centre Félix Trombe d'Odeillo pour la synthèse de fullerènes et la production de nanotubes de carbone. Les rayons solaires sont focalisés à l'aide d'un miroir parabolique, sur une cible disposée dans une chambre sphérique en pyrex. Pour la production des nanotubes de carbone, la cible (graphite enrichi en métal) est disposée au sommet d'un tube de graphite jouant le rôle d'écran thermique, permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 3000 K. Une circulation de gaz neutre est assurée au travers du support en laiton refroidi à l'eau, sur lequel repose le tube en graphite et récupérés sur un filtre de cellulose. Le gaz utilisé est l'argon à une pression optimale de 500 Torr et un débit de l'ordre de 0.3 m³/h. Les produits obtenus se présentent sous la même forme que dans les cas précédents et contiennent les mêmes types de structures. Chaque expérience fournit quelques dizaines de milligrammes de suie. La nature, la pression et le débit du gaz peuvent, là aussi être modifiés, mais l'énergie thermique disponible est imposée par les rayons solaires [182].

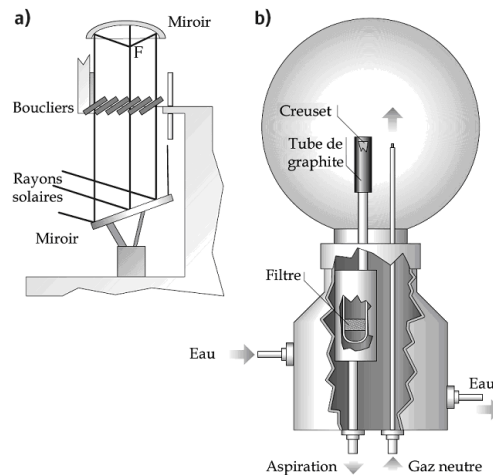


FIGURE 4.10 – (a) Systèmes de miroirs paraboliques permettant la focalisation des rayons solaires (b) Schéma du four solaire d'Odeillo utilisé pour la production de nanotubes de carbone.

4.4.4 Principe de la décomposition catalytique

Dans ce type de procédé, des sources de carbone, autres que le graphite, sont utilisées comme matière première pour la synthèse des nanotubes de carbone. L'idée est simplement de décomposer un gaz carboné (hydrocarbure ou monoxyde de carbone) sur des nanoparticules de catalyseurs (Fe, Co, Ni) dans un four dont la température est comprise entre 750 et 1200°C et maintenue généralement à pression atmosphérique (Figure 4.11). *Dai et al.* [183] ont été les premiers à synthétiser des nanotubes monofeuillets par cette technique qui est depuis longtemps employée dans la production de fibres de carbone. Nous parlons alors de décomposition catalytique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition). Le produit obtenu est une suie contenant à la fois des nanotubes monofeuillets et multifeuillets, des nanoparticules de catalyseur et très peu de sous-produits carbonés. Dans le cas de nanotubes monofeuillets, une nanoparticule de diamètre comparable à celui du nanotube est souvent enfermée à l'une de ses extrémités. Plusieurs paramètres sont ajustés de façon à optimiser la formation des nanotubes tels que : la température du four, la nature, la pression et le débit des gaz, la nature et la proportion des catalyseurs. Cette technique possède de nombreux avantages. Tout d'abord elle permet un

processus de croissance continu car la source de carbone est continuellement renouvelée. De plus, on peut contrôler précisément l'endroit où vont croître les nanotubes. Enfin, elle nécessite des températures assez basses et est donc plus adaptée à une production en masse. Les principaux inconvénients sont liés au fait que les nanotubes présentent souvent sur les parois extérieures de nombreux défauts de graphitisation tels que des heptagones, pentagones, des lacunes ou bien encore des impuretés.

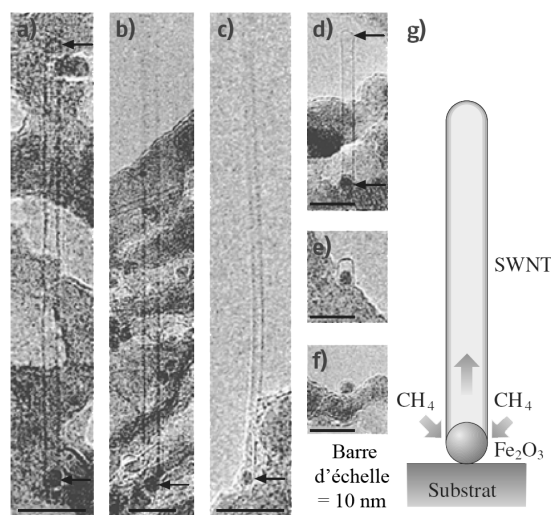


FIGURE 4.11 – *Décomposition catalytique en phase vapeur ou CVD.*

Cette revue des différentes méthodes de synthèse a permis de bien distinguer les méthodes par voies haute température (HT) de celle par décomposition catalytique à moyenne température (MT). Quel que soit le procédé, la formation de nanotubes monofeuillets nécessite la présence d'un catalyseur métallique (Fe, Co, Ni, ...).

4.5 Limitation optique des nanotubes de carbone

Les suspensions de nanotubes de carbone satisfont à un grand nombre des critères énumérés dans les paragraphes précédents. En 1998, l'équipe de *Sun et al.* [184] a rapporté l'utilisation des nanotubes de carbone en suspension dans un liquide comme limiteur optique potentiel. Par la suite, il a été montré qu'ils offrent une protection large bande, due à un effet de diffusion non linéaire, et efficace du domaine temporel nanoseconde jusqu'à microseconde. De plus, la colorimétrie de ces suspensions est très neutre. Les suspensions de nanotubes s'avèrent être plus efficaces dans le domaine visible que d'autres matériaux carbonés, comme les fullerènes C_{60} et les suspensions de noir de carbone (encre de Chine) constitué de nanoparticules sphériques carbonées ("Carbon Black Suspensions : CBS"). Ils présentent en outre l'avantage d'être légèrement plus performants dans le domaine infrarouge que le noir de carbone, tandis que le fullerène C_{60} est totalement inefficace au-delà de 650 nm. Cette particularité rend les nanotubes particulièrement attractifs. La diffusion non linéaire (par changement de phase) a été identifiée comme étant le mécanisme dominant la limitation optique des suspensions de nanotubes de carbone, phénomène identique à celui mis en évidence, il y a une quinzaine d'années, pour les suspensions de particules de noir de carbone [34]. L'absorption d'une impulsion laser de faible à moyenne puissance par les nanotubes provoque leur échauffement. Les nanotubes vont alors restituer leur chaleur au solvant environnant par transfert thermique. De petites bulles vont nucléer dans le solvant et croître jusqu'à atteindre une taille suffisante pour diffuser l'impulsion laser, réduisant ainsi

la transmission. Le temps caractéristique de croissance des bulles de solvant est de quelques nanosecondes. Un autre mécanisme est mis en jeu lorsque l'impulsion laser incidente est de forte puissance. Les nanotubes s'échauffent jusqu'à se sublimer. Des bulles de vapeur de carbone sont alors formées. Elles vont croître de manière explosive avec un temps de croissance de l'ordre de la nanoseconde, diffusant l'impulsion laser de la même manière que les bulles de vapeur de solvant [150]. Le mécanisme complet de création des bulles est illustré sur le schéma 4.12.

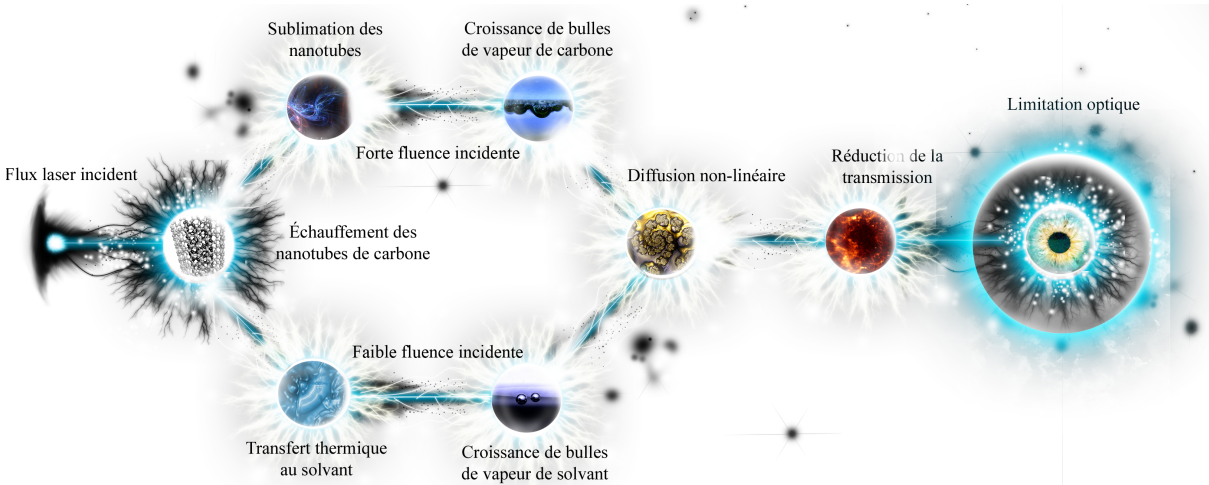


FIGURE 4.12 – Mécanisme de la diffusion non linéaire dans les suspensions de nanotubes de carbone.

Le solvant joue un rôle primordial dans le mécanisme de limitation optique. En effet, les performances des suspensions de nanotubes sont meilleures dans le chloroforme que dans l'eau. Les propriétés thermodynamiques du chloroforme sont plus favorables à la nucléation et à la croissance des microbulles de vapeur de solvant (conductivité thermique, chaleur spécifique, viscosité et point d'ébullition, chaleur latente de vaporisation plus faibles). Les nanotubes s'avèrent prometteurs pour des applications en limitation optique. Par comparaison avec les particules de noir de carbone, les nanotubes possèdent une plus grande surface spécifique. Ils peuvent ainsi absorber plus de chaleur et la transférer plus efficacement au solvant environnant, favorisant ainsi la formation des microbulles de vapeur de solvant. De plus, les possibilités de fonctionnalisation des nanotubes laissent présager une optimisation de leurs performances. Enfin, à plus long terme, des études en fonction des propriétés électroniques et du diamètre des nanotubes laissent entrevoir des propriétés optiques non linéaires très attractives.

Cependant, l'un des principaux inconvénients freinant actuellement l'étude des nanotubes est leur insolubilité dans les solvants. Les nanotubes ont une forte tendance à s'agréger pour former des fagots via des interactions de van der Waals. L'adjonction de surfactants permet d'obtenir des suspensions relativement stables dans l'eau. Mais la dispersion des nanotubes dans le chloroforme est délicate, en particulier pour des concentrations élevées où les suspensions, instables, se déposent par floculation des nanotubes. L'insolubilité des nanotubes restreint considérablement leurs domaines d'applications. Il est donc indispensable de les solubiliser dans le chloroforme afin d'envisager leur utilisation en tant que limiteur optique. Il est peut-être abusif d'évoquer le terme de "solutions de nanotubes", du fait de la taille élevée de ces nanoobjets. Il serait en effet plus judicieux de qualifier ces solutions de suspensions colloïdales stables. Cependant, pour des raisons de commodité de langage, nous emploierons dans la suite de ce mémoire les expressions "solutions de nanotubes" et "nanotubes solubles".

4.6 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Parmi la grande variété de matériaux carbonés, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physicochimiques et électroniques hors du commun, ils sont considérés comme des éléments de choix pour la fonctionnalisation. L'intérêt de la fonctionnalisation de surface des nanotubes de carbone est multiple. En premier lieu, la fonctionnalisation permet en effet d'améliorer la solubilité des nanotubes dans les solvants organiques et dans l'eau afin de faciliter leurs dispersion, purification et caractérisation. Le deuxième avantage, c'est qu'elle permet également d'accroître la réactivité chimique des nanotubes en réalisant des réactions en phase homogène. Enfin, elle peut fournir des points d'attaches chimiques pour la fabrication de polymères composites, pour la conversion d'énergie (photovoltaïque), pour les applications biologiques et électroniques ou à des matrices de polymères pour le renforcement de matériaux. En outre, le greffage de molécules d'intérêt peut permettre de coupler les propriétés uniques des nanotubes avec celles d'autres matériaux et dans certains cas de doter les nanotubes de nouvelles propriétés.

Les nanotubes possèdent une large surface carbonée qu'il est facile de modifier. Différentes approches pour fonctionnaliser les nanotubes peuvent être envisagées (Figure 4.13). Les méthodes courantes incluent la fonctionnalisation covalente sur la surface externe et aux extrémités, ainsi que la fonctionnalisation non covalente à l'intérieur et sur la paroi externe des nanotubes. Les approches non covalentes, simples de mise en œuvre, résultent de l'adsorption en surface de polymères, protéines ou lipides via des interactions hydrophobes, de van der Waals ou de type π -stacking avec des composés aromatiques.

La fonctionnalisation covalente peut être scindée en deux groupes.

1. Le premier concerne le greffage covalent sur les fonctions acides générées par traitement oxydant des nanotubes, localisées aux extrémités et en surface. Ces entités servent de point d'ancrage pour des molécules fonctionnalisantes via des réactions de couplage.
2. Le deuxième groupe se rapporte à l'addition d'espèces très réactives : radicaux, carbènes, nitrènes ou ylures, selon plusieurs voies : thermique, électrochimique ou photochimique.

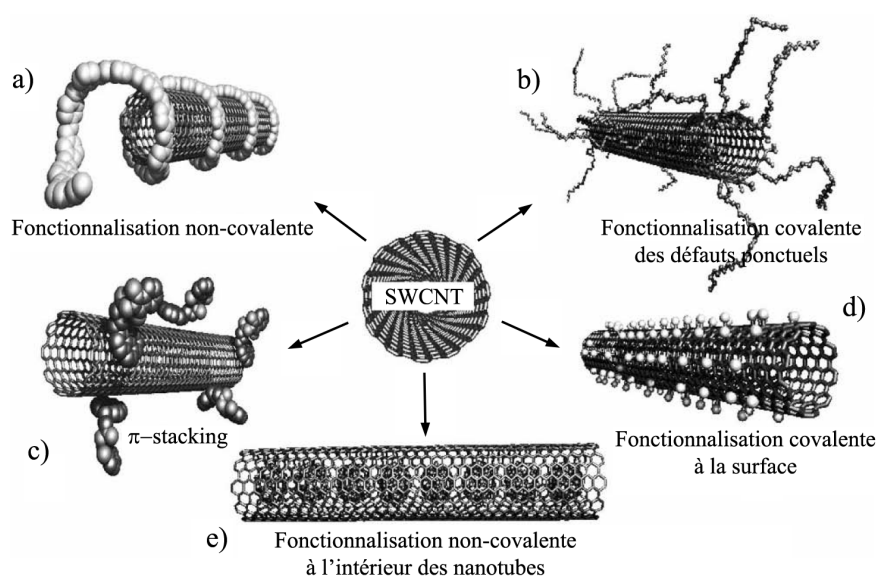


FIGURE 4.13 – Différentes possibilités de fonctionnalisation des nanotubes monofeuillets.

C'est dans ce contexte qu'un travail de collaboration avec l'équipe du Service des Molécules Marquées du CEA Saclay (*C. Mioskowski, E. Doris*) a vu le jour. Ce travail de synthèse a été débuté par *Cécilia Ménard* lors de sa thèse, puis poursuivi par *Nicolas Mackiewicz*, l'objectif était de mettre en œuvre différentes stratégies pour optimiser les performances des nanotubes en tant que limiteurs optiques. Dans un premier temps, ces études ont d'abord consisté à développer une stratégie visant à associer les nanotubes de carbones avec un second limiteur optique [185, 186, 187].

Dans ce but, des nanotubes fonctionnalisés avec des absorbeurs à deux photons (ADP) ont été synthétisés puis testés. Du fait d'une concentration trop faible d'ADP, cette fonctionnalisation n'a pas permis d'améliorer les performances de limitation. En revanche, un simple mélange de nanotubes solubles et d'ADP fortement concentrés permet, par effet cumulatif, une amélioration très significative, et ce sur tout le spectre visible. Dans un second temps, cette thématique a été poursuivie en associant les nanotubes de carbone avec d'autres entités capables d'améliorer leurs propriétés intrinsèques de limitation optique et/ou de les compléter, et qui constituera l'objet de notre travail. La première partie de ce chapitre sera dédiée l'étude des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des nanoparticules d'or pour la limitation optique, et dans la seconde partie nous présenterons les résultats concernant les nanotubes fonctionnalisés avec des fullerènes.

4.7 Association des nanotubes de carbone avec des nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or sont connues comme étant d'une grande stabilité. Elles ont été largement étudiées et utilisées aussi bien comme étiquettes pour la reconnaissance d'anticorps [188, 189], pour la construction de biosenseurs [190, 191, 192], comme outil pour la catalyse [193] que pour leurs propriétés en optiques non linéaire [194]. L'utilisation d'agrégats métalliques et plus particulièrement de nanoparticules d'or pour la limitation optique est relativement récente [195, 196, 197]. Dans le but d'obtenir un effet coopératif entre plusieurs limiteurs optiques, ces dernières ont été associées aussi bien avec des fullerènes [198], qu'avec des nanotubes [199, 200]. Quels que soient les cas, une amélioration des performances de limitation optique a effectivement été reportée. C'est dans ce contexte que l'équipe de N. Mackiewicz et E. Doris du Service des Molécules Marquées (CEA) ont voulu adapter la technique développée dans le paragraphe précédent sur la déposition de nanoparticules d'or à la surface des nanotubes.

4.7.1 Propriétés optiques des nanoparticules d'or

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique (laser) illumine une particule d'or, alors les photons du faisceau incident vont entrer en résonance avec le nuage électronique de la nanoparticule d'or. Ce phénomène est appelé résonance plasmonique de surface. Il résulte également du faisceau incident une onde évanescente qui va se propager perpendiculairement à l'interface entre la nanoparticule et le solvant environnant. Une conséquence énergétique de la résonance plasmonique est visible en spectroscopie d'absorption avec la présence d'une bande centrée vers 530 nm. La position de cette bande varie en fonction de l'indice de réfraction du milieu présent dans le champ évanescent et en fonction de la taille des nanoparticules.

Le nuage électronique de la nanoparticule, lorsqu'il est excité, va transférer son énergie au solvant environnant et induire sa vaporisation. Ce phénomène, est en partie à l'origine du mécanisme de limitation optique [194, 201]. En effet, ce dernier se décompose en deux temps : (i)

un mécanisme rapide qui atteint son amplitude maximale en moins d'une nanoseconde pour une fluence relativement élevée et qui provoque la vaporisation des nanoparticules ; (ii) un mécanisme lent qui résulte d'un transfert de chaleur de la particule au solvant avec la création de bulles de vapeur de solvant. Ce mécanisme est le seul observé pour des fluences faibles. Ce mécanisme est identique à celui qui a été mis en évidence précédemment pour les nanotubes de carbone.

Des études ont montré que l'une des conditions à remplir pour optimiser les propriétés des nanoparticules d'or en limitation optique était de maîtriser leur taille. Il a été reporté qu'il y avait une taille optimale des nanoparticules pour diffuser le faisceau [194, 201]. En effet, si le diamètre des nanoparticules est inférieur à 2 nm, alors le mode plasmon disparaît et ne peut donc plus être photoexcité. Pour des tailles relativement petites mais supérieures à 2 nm, seul le mécanisme lent est observé, la dissipation de l'énergie étant alors très efficace. La taille optimale a été déterminée pour un diamètre de 25 nm par l'équipe de *Gao et al.* en 2007 [202].

4.7.2 Combinaison de nanotubes MWNTs et de nanoparticules d'or

Les mécanismes de limitation optique des nanotubes et des nanoparticules sont relativement similaires. Les deux reposent sur le principe de diffusion non linéaire du faisceau par changement de phase, i.e. avec la création de bulles servant de centres diffusants. Quel serait alors l'avantage de les coupler ensemble ? Un rapprochement spatial entre les deux entités pourrait notamment favoriser un recouvrement et un couplage des ondes évanescentes respectives provenant des nanoparticules et des nanotubes. Ces dernières peuvent en effet parcourir une dizaine de nanomètres avant de s'éteindre. Cela induirait alors une montée en température beaucoup plus rapide des nanoparticules et abaisserait ainsi le seuil de limitation de l'ensemble.

Pour caractériser ces nano-objets, nous avons choisi d'utiliser des MWNTs, synthétisés par arc électrique par la société n-Tec, qui nous serviront de référence. Ce choix nous a paru judicieux du fait qu'ils présentent une surface plane sans défaut (pouvant servir de sites de nucléation à des clusters métalliques), une surface spécifique très grande, une absence de catalyseur métallique (utilisé dans les synthèses de SWNTs) et de meilleures propriétés physico-chimiques en électrocatalyse que le noir de charbon ou le charbon actif.

Les nanotubes fonctionnalisés avec des nanoparticules d'or ont été synthétisés par N. Mackiewicz (CEA Saclay) selon une stratégie de dépôt de nanoparticules métalliques sur la surface extérieure des tubes. L'approche repose sur l'enrobage de lipides autour de nanotubes pour leur conférer une solubilité aqueuse et pour qu'ils servent de lien avec les nanoparticules. L'idée était de concevoir des lipides bifonctionnels constitués d'une chaîne hydrophobe, pouvant interagir avec le carbone, et d'un groupement hydrophile ayant une affinité particulière pour des nanoparticules métalliques (Figure 4.14).

Dans une première étape, les nanotubes de carbone sont mis en présence des lipides bifonctionnels. Les parties hydrophobes interagissent fortement avec les feuillets de graphite, si bien que les nanotubes sont alors décorés sur toute leur longueur et se retrouvent ainsi hydro-solubles. Dans un deuxième temps, un sel métallique est ajouté au milieu. L'affinité du groupement hydrophile pour le sel va induire une diffusion puis une fixation de ce dernier à la surface du nanotube. Enfin, par réduction du sel et si des interactions favorables ont été établies, le système va pouvoir évoluer vers une nucléation des nanoparticules métalliques autour du nanotube.

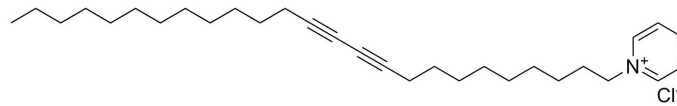


FIGURE 4.14 – Lipides PCP utilisés pour la synthèse des nanotubes fonctionnalisés avec des nanoparticules d'or.

Les nanoparticules ont ensuite été synthétisées en utilisant la réduction du sel HAuCl_4 par irradiation γ [203, 204, 205]. Ce procédé permet un plus grand contrôle de la réduction des ions métalliques sans ajout d'agents réducteurs qui pourraient donner des produits secondaires non-désirés. De plus, la vitesse de réaction peut être contrôlée du fait qu'il est possible de connaître le nombre d'équivalents d'espèces réductrices générées par irradiation. Un avantage également est l'obtention uniforme d'espèces réduites en solution à température ambiante (Figure 4.15).

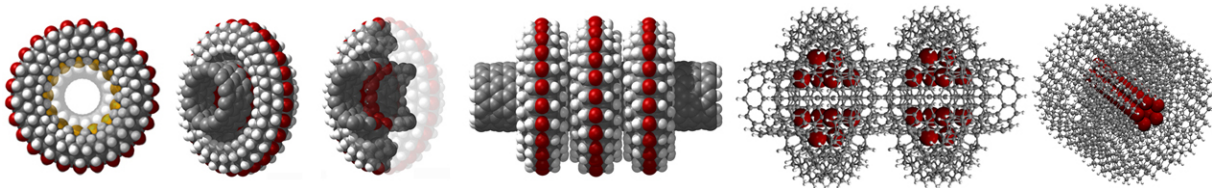


FIGURE 4.15 – Principe de solubilisation des nanotubes en présence de lipides PCP.

Le cliché de microscopie montre bien la formation de nanoparticules (Figure 4.16). Ces dernières, de petites tailles, ont un diamètre moyen de 1,3 nm, mais ont tendance à s'agréger en amas de quelques unités. Afin de s'adapter à des conditions classiques de réduction de sels d'or, une concentration de $4 \cdot 10^{-4}$ M a été utilisée pour une dose d'irradiation de 2 kGy et avec toujours une faible quantité d'isopropanol (0,01 M) pour piéger les radicaux hydroxyle.

Les nanoparticules obtenues sont relativement petites ($\varnothing \leq 10$ nm) mais avec une distribution en taille assez large, bien que le lipide PCP induise une organisation plus homogène et un taux de chargement meilleur que pour les nanotubes natifs. Il est aussi à noter que les nanoparticules déposées sur les nanotubes sont stables dans le temps et ne s'agrègent pas à la surface des nanotubes.

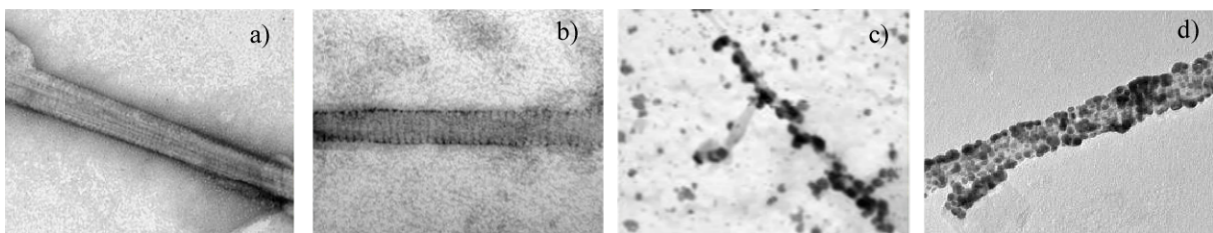


FIGURE 4.16 – Images de microscopie électronique en transmission (MET) : (a) - MWNTs entourés des lipides PCP avant polymérisation (b) - MWNTs entourés des lipides PCP polymérisable après irradiation (c) MWNTs incubés avec le sel HAuCl_4 et réduit par irradiation γ (d) - MWNTs-Au synthétisés par N. Mackiewicz.

Les nanotubes fonctionnalisés avec des particules d'or ont ensuite été testés en limitation optique afin de déterminer s'ils ont conservé l'intégralité de leur capacité à diffuser un rayonnement laser.

4.7.3 Transmission linéaire

Avant d'évaluer expérimentalement les performances de limitation optique, nous avons réalisé des mesures de transmission linéaire sur des échantillons de nanotubes de carbone multifeuillets et fonctionnalisés avec des nanoparticules d'or en suspension dans l'eau. Tous ces matériaux ont été disposés dans des cuves de 1mm d'épaisseur interne. Les dilutions de tous les échantillons ont été ajustées de façon à obtenir une transmission linéaire de 70 % à 532 nm. La figure 4.17 représente les spectres de transmission des différents échantillons testés.

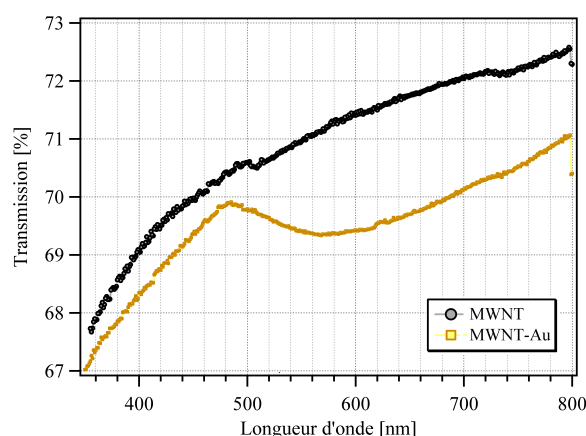


FIGURE 4.17 – Spectres de transmission entre 350 et 800 nm des échantillons de nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT) et fonctionnalisés avec des nanoparticules d'or (MWNT-Au) en suspension dans l'eau. La transmission linéaire des échantillons est ajustée à 70 % à 532 nm.

Le spectre de transmission linéaire des hybrides “MWNT-Au” en solution montre clairement la présence de nanoparticules d'or. Nous observons en effet une bande d'absorption forcément due à la résonance plasmonique de surface des nanoparticules d'or. Toutefois, cette bande semble notablement élargie et décalée vers le rouge (maximum à 570 nm) par rapport à celles de nanoparticules d'or seules en solution, de diamètres équivalents (maximum à 530 nm), ce qui semble attester d'une interaction entre les nanotubes et les nanoparticules.

4.7.4 Limitation optique

Les courbes de limitation optique sur le banc grande ouverture, réalisés à l'aide de l'OPO, avec des impulsions de 3 ns, sont présentés sur la figure 4.18.

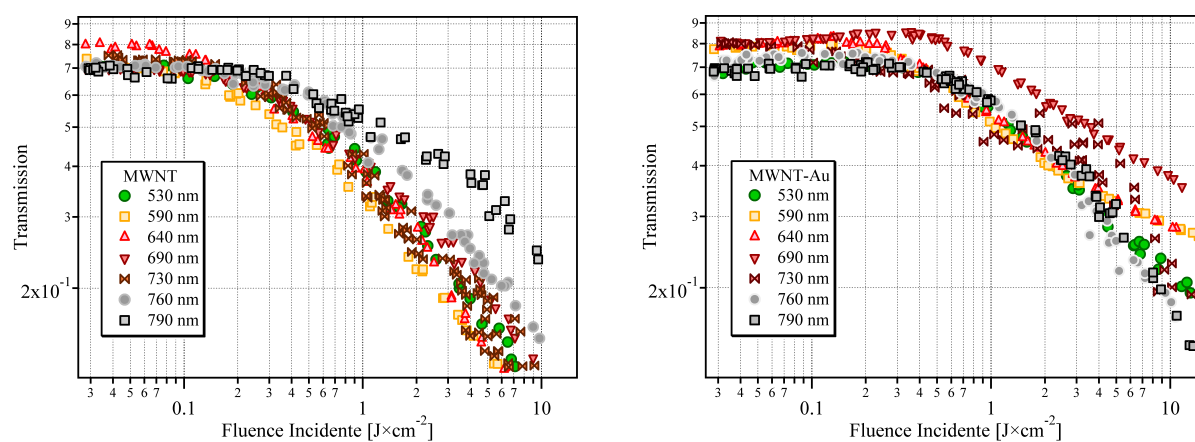


FIGURE 4.18 – Courbes de limitation optique des échantillons de nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT) et fonctionnalisés avec des nanoparticules d'or (MWNT-Au) en suspension dans l'eau pour des longueurs d'onde de 532 à 790 nm.

Nous avons ensuite comparé les propriétés de limitation optique des composés de MWNT et de MWNT-Au (Figure 4.19).

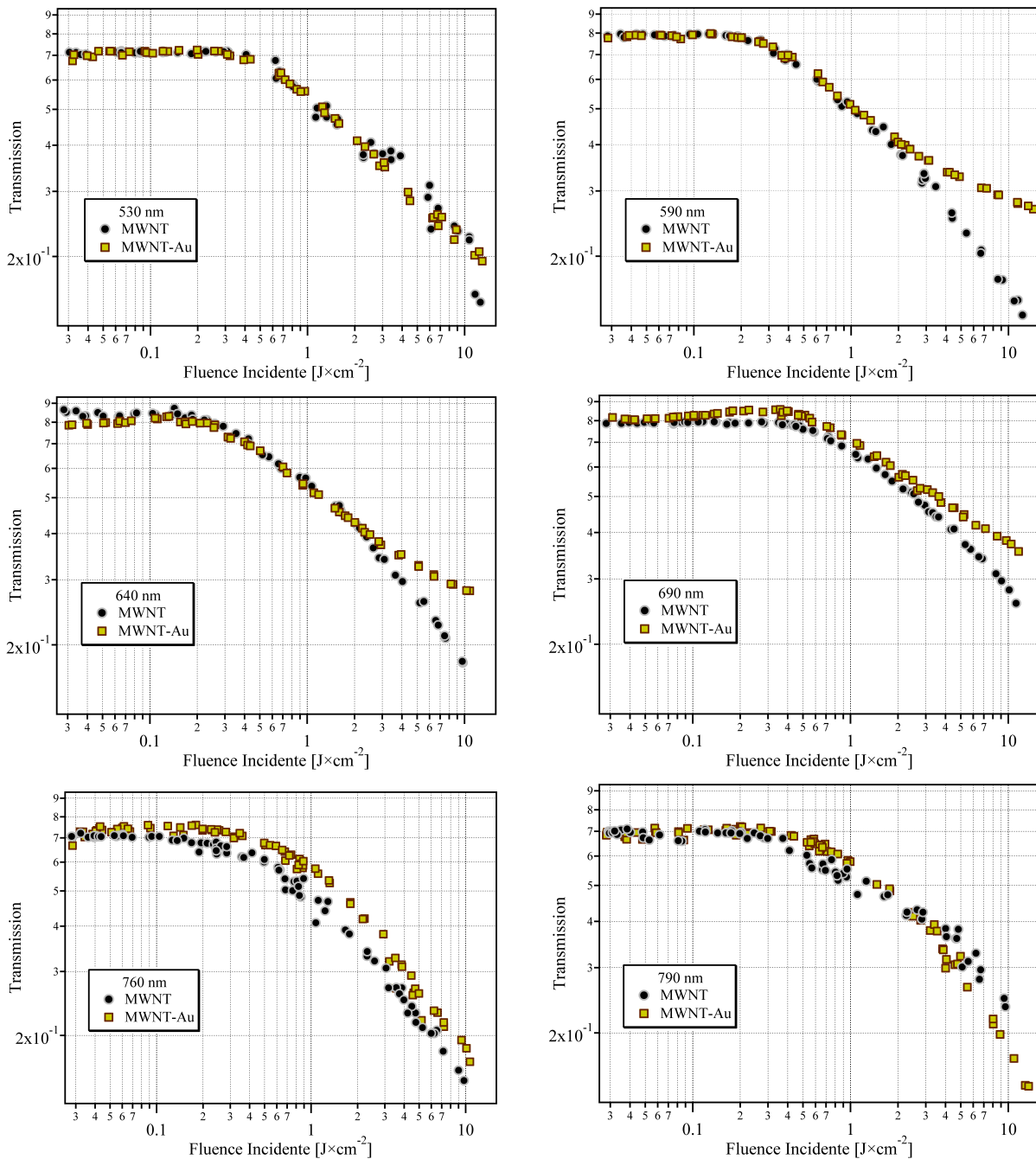


FIGURE 4.19 – Comparaisons en limitation optique des différents échantillons de nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT) et fonctionnalisés avec des nanoparticules d'or (MWNT-Au) en suspensions dans l'eau pour des longueurs d'onde de 532 à 790 nm. Montage en grande ouverture, durée d'impulsion 3 ns (OPO). La transmission linéaire des échantillons est de 70 % à 532 nm.

Les tests n'ont pas permis de mettre en évidence une amélioration sensible des performances des nanotubes fonctionnalisés MWNT-Au par rapport aux nanotubes seuls MWNT. La présence

des nanoparticules d'or à la surface des nanotubes n'améliore en rien leurs performances en limitation optique. Au contraire, à forte fluence, dans le domaine spectral où les nanoparticules absorbent le plus (590-760 nm), l'effet est inverse de celui recherché. Il semble donc qu'il n'intervient aucun couplage entre les modes plasmon des deux entités, et qu'au contraire les nanoparticules d'or sont à l'origine d'un effet d'écrantage, jouant le rôle d'un filtre interne qui limite l'efficacité des nanotubes.

4.8 Fullerènes et fullerènes modifiés

La découverte de la structure en cage fermée de la molécule C_{60} , et surtout l'établissement d'un processus de synthèse simple et rentable, a suscité un intérêt grandissant pour cette molécule dans la communauté scientifique lors de ces dix dernières années. Outre l'attrait pour sa symétrie fascinante, cette nouvelle molécule possède des propriétés nombreuses et variées, en particulier ses propriétés de limitation optique avec une large bande d'efficacité temporelle et des seuils d'activation bas. Bien qu'il ne soit performant que dans le visible, le C_{60} présente l'avantage de posséder un seuil de limitation peu élevé (typiquement de l'ordre de 10 mJ.cm^{-2}). De plus, il est performant pour de faibles concentrations et vis-à-vis de lasers pulsés quelles que soient leurs durées d'impulsion.

Cependant, le C_{60} est insoluble dans la plupart des solvants organiques (excepté le toluène), comme les nanotubes, d'où la nécessité de le fonctionnaliser pour faciliter son utilisation dans des solvants comme le chloroforme. Des calculs théoriques ont prédit que la molécule de C_{60} possédait une orbitale moléculaire inoccupée triplement dégénérée assez basse en énergie. Ces affirmations démontrent que des réactions permettant de greffer des groupements à la surface du C_{60} peuvent être réalisées et ainsi produire des dérivés de C_{60} . Le C_{60} est une molécule tridimensionnelle conjuguée (liaisons simples et doubles) avec des électrons π délocalisés et il réagit généralement par ouverture d'une liaison double (arête commune à deux hexagones).

Le C_{60} peut donc être fonctionnalisé de différentes façons pour former de nouvelles molécules. De plus, la délocalisation des électrons π est favorable aux effets optiques non linéaires et le fait que la section efficace d'absorption du C_{60} excité soit plus grande que pour l'état fondamental en fait un bon candidat pour la limitation optique par mécanisme d'ASI.

4.8.1 Propriétés optiques non linéaires des fullerènes

Le C_{60} est étudié depuis le début des années 1990 pour ses propriétés de limitation optique, basées sur l'ASI [29]. De nombreuses études de l'absorption non linéaire du C_{60} ont été réalisées, principalement en solution dans du toluène, mais aussi au sein de matrices polymère et sol-gel [206, 207, 208, 209, 210]. Les résultats sont interprétés en termes d'ASI dans le cadre d'un modèle à cinq niveaux (Figure 4.20). À chaque niveau électronique est associé un grand nombre d'états vibroniques de la molécule, ceci élargit considérablement son domaine d'absorption. Les états vibroniques associés à des états électroniques sont proches en énergie et se recouvrent partiellement. De cette façon, pour décrire les propriétés optiques, une représentation simplifiée peut être utilisée. Dans ce schéma, l'état fondamental de la molécule et ses niveaux vibroniques sont associés en un niveau S_0 . Tout le premier groupe d'états excités singulets est regroupé dans un niveau S_1 . Notons que la transition $S_0 \rightarrow S_1$ est interdite par symétrie, l'absorption associée est donc faible. Les autres états excités singulets de plus haute énergie qui sont à l'origine de transitions permises à partir de l'état fondamental sont associés à un niveau S_n (la première transition permise se situe dans le bleu-proche UV, et dans le spectre d'absorption linéaire, une

forte absorption est observée dans cette zone spectrale). Les états triplets peuvent également être répartis dans un groupe T_1 et un groupe T_n .

Au niveau de l'absorption non linéaire, il s'avère que certaines transitions de l'état S_1 vers des états S_n sont permises dans le domaine du visible. Il en est de même pour les transitions entre les états constituant les niveaux T_1 et T_n . De ce fait, une population dans un état excité, singulet ou triplet, est beaucoup plus absorbante dans le visible qu'une population dans l'état fondamental. Si le C_{60} est éclairé par une faible intensité lumineuse, la population de molécules dans l'état fondamental est beaucoup plus grande que celle dans des états excités, car la faible intensité engendre peu de transitions qui peuplent le niveau excité.

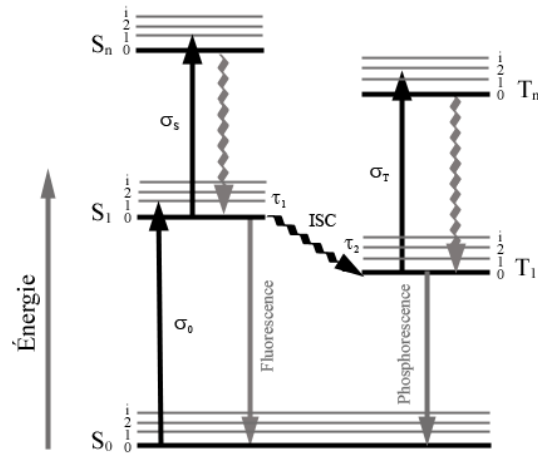


FIGURE 4.20 – Modèle à 5 niveaux permettant d'expliquer les propriétés photophysiques du C_{60} .

À plus forte fluence, la population dans le premier état excité devient non négligeable et l'absorption augmente avec la population dans cet état excité, donc avec l'intensité incidente.

Pour la limitation d'impulsions longues, l'existence des états triplets est d'une importance primordiale car une limitation efficace nécessite une population excitée avec une durée de vie qui est au moins comparable à la durée de l'impulsion. Sinon un équilibre entre l'absorption S_0 - S_1 et la relaxation S_1 - S_0 s'installe pendant une impulsion longue. La population excitée moyenne pendant l'impulsion sera faible et, en conséquence, la limitation aussi. Un paramètre clé dans le cas d'impulsions longues est le taux de molécules qui effectuent le transfert intersystème et s'accumulent dans le niveau T_1 , au lieu de se désexciter directement. Plus le taux est élevé, plus la limitation sera efficace pour des impulsions longues qui nécessitent la présence d'une population triplet ayant une durée de vie suffisamment longue. Plus précisément, des durées de vie du triplet ont été rapportées dans la littérature pour le C_{60} comprises entre 40 et 280 μs [211, 212] alors que pour l'état à zéro vibration S_1 , les valeurs sont comprises entre 600-650 et 1200-1300 ps [213]. Dans cette perspective, le C_{60} apparaît comme un bon candidat pour la limitation optique car en solution dans le toluène, le croisement intersystème se fait avec un rendement proche de l'unité.

4.8.2 Synthèse du dérivé MC_{60}

C'est dans ce cadre et afin d'essayer d'améliorer encore plus sensiblement les performances des fullerènes en limitation optique que nous avons été amenés à collaborer avec l'équipe de *N. Mackiewicz et E. Doris* du Service des Molécules Marquées (CEA). L'idée recherchée est de pouvoir associer les fullerènes de manière covalente avec d'autres limiteurs, en particulier les nanotubes de carbone. L'avantage serait de disposer d'une nanostructure unique, soluble dans le chloroforme et possédant un potentiel intéressant en limitation optique par cumul des réponses des deux limiteurs. De cette combinaison est également attendu un éventuel effet de synergie entre les deux entités. Un greffage covalent, via un espaceur court, est en effet susceptible de permettre des effets de transfert électronique et/ou énergétique entre les nanotubes, très riches en

électrons délocalisés, et les fullerènes. Ces derniers peuvent se comporter vis-à-vis des nanotubes comme des “antennes” exaltant l’absorption, ou au contraire les états excités des nanotubes peuvent exalter le peuplement de l’état excité triplet du fullerène. La structure du dérivé fullerène MC_{60} utilisé pour la fonctionnalisation des nanotubes est représentée sur le Schéma 4.21.

La modification chimique du C_{60} présente un premier intérêt, celui de considérablement augmenter sa solubilité après greffage. L’ajout d’une longue chaîne alkyle devrait garantir une solubilité satisfaisante aux fullerènes et quant au groupement phényle; il permettra, via une fonction amine, un greffage sur la paroi des nanotubes. Les dérivés sont ainsi nettement plus faciles à manipuler.

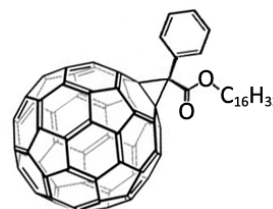


FIGURE 4.21 – Représentation schématique de la structure du dérivé fullerène MC_{60} synthétisé par N. Mackiewicz (CEA Saclay).

4.8.3 Absorption linéaire

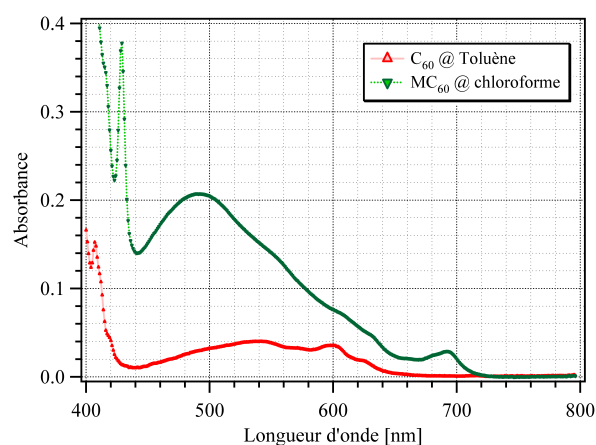


FIGURE 4.22 – Spectres UV-VIS-IR du C_{60} dans le toluène et du MC_{60} dans le chloroforme. Les concentrations des échantillons ont été ajustées à 1 g.L^{-1} .

Vers 440 nm, nous observons une zone de faible absorption. Ceci reflète le fait qu’il y ait peu d’états électroniques situés dans cette zone. Cependant l’absorption n’est pas nulle, il existe toujours quelques transitions vibroniques. Entre 430 et 400 nm l’absorption augmente fortement avec un pic centré sur 406 nm qui peut donc être attribué à la première transition permise $S_0 \rightarrow S_2$. Pour des longueurs d’ondes plus courtes, l’absorption est très forte avec plusieurs pics attribués aux transitions permises. Nous retrouvons les mêmes structures caractéristiques du C_{60} sur l’échantillon du MC_{60} , toutefois l’équilibre entre les différentes composantes spectrales semble différent et le maximum d’absorption est nettement décalé vers le bleu (passant de 520 nm à 480 nm), avec un pic vers 490 nm beaucoup plus marqué que celui du C_{60} . Cette zone est à nouveau due à des transitions vibroniques entre les niveaux S_0 et S_1 . Le pic correspondant à la transition directe $S_0 \rightarrow S_2$ est beaucoup plus intense chez MC_{60} , et nettement décalé en longueur d’onde (maximum à 429 nm). Notons également la présence d’un pic supplémentaire vers 690 nm, absent dans le C_{60} . Le spectre du MC_{60} semble plus “structuré” que celui des

La Figure 4.22 ci-contre montre le spectre d’absorption du fullerène modifié (MC_{60}) dans le chloroforme et celui d’une solution de C_{60} dans du toluène. Notons que le spectre d’absorption du C_{60} est en bon accord avec les spectres observés par d’autres groupes utilisant le même solvant. Nous y observons les structures prévues par la théorie. L’absorption du C_{60} commence vers une longueur d’onde de 650 nm qui correspond à l’énergie de la première transition entre les niveaux S_0 et S_1 , interdite par symétrie mais faiblement permise grâce aux vibrations. À des longueurs d’onde plus courtes, nous observons une absorption quasiment continue avec des structures vibroniques prononcées entre 600 et 480 nm (transitions vibroniques entre des niveaux S_0 vers S_1).

solutions de C_{60} avec des perturbations des niveaux moléculaires plus importantes. Le MC_{60} présente, sur tout le spectre visible, une absorption beaucoup plus forte que le C_{60} , de plus cette absorption s'étend beaucoup plus loin dans le rouge. Nous pouvons donc espérer pour le MC_{60} , si l'absorption de l'état triplet est suffisamment forte et présente un bon recouvrement avec celle du fondamental, des performances de limitation optique nettement meilleures que celles du C_{60} .

4.8.4 Transmission linéaire

La figure 4.23 présente les spectres de transmission linéaire des deux échantillons testés en limitation optique (cuves de 1mm d'épaisseur interne, concentrations ajustées à 1 g.L^{-1}). Les deux échantillons sont fortement colorés, ce qui ne constitue certes pas un avantage pour la limitation optique : La solution de C_{60} est rose, celle de MC_{60} présente une coloration orangée, plus soutenue.

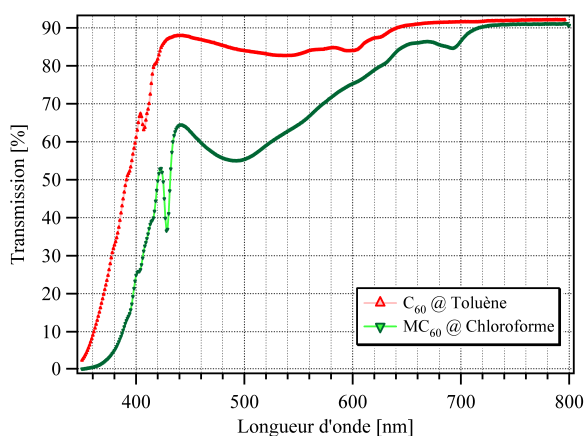


FIGURE 4.23 – Spectres de Transmission entre 350 et 800 nm des échantillons de fullerène (C_{60}) dans le Toluène et des fullérènes modifiés (MC_{60}) dans le chloroforme. Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 1 g.L^{-1} .

4.8.5 Limitation optique

La figure 4.24 présente les expériences réalisées avec l'OPO, de 440 à 690 nm pour des échantillons de fullerène (C_{60}) dans le Toluène et des fullérènes modifiés (MC_{60}) dans le chloroforme. Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 1 g.L^{-1} .

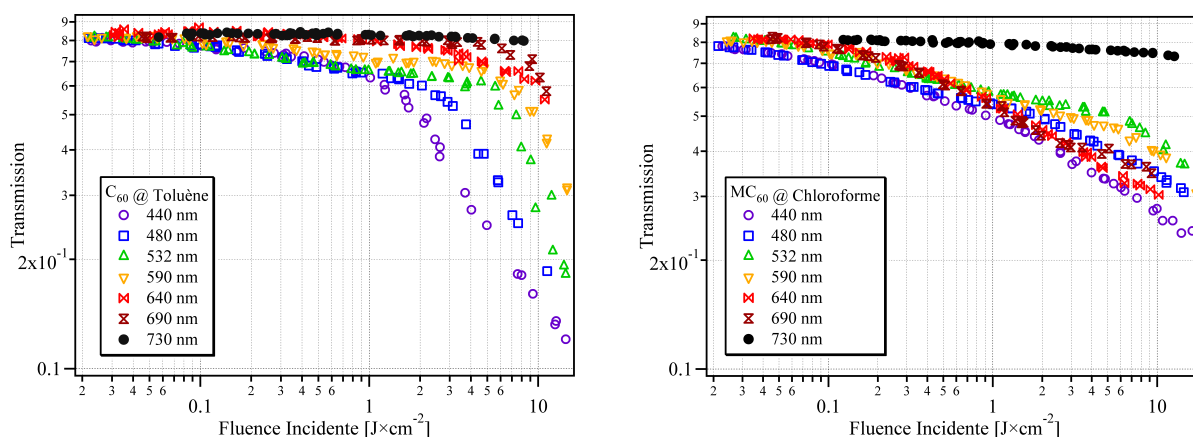


FIGURE 4.24 – Courbes de limitation optique des échantillons de fullerène (C_{60}) dans le Toluène et des fullérènes modifiés (MC_{60}) dans le chloroforme pour des longueurs d'onde de 440 à 690 nm. Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 1 g.L^{-1} . Montage en grande ouverture, durée d'impulsion 3 ns (OPO).

Nous avons ensuite comparé les propriétés de limitation optique des échantillons de fullerène (C_{60}) dans le Toluène et des fullerènes modifiés (MC_{60}) (Figure 4.25).

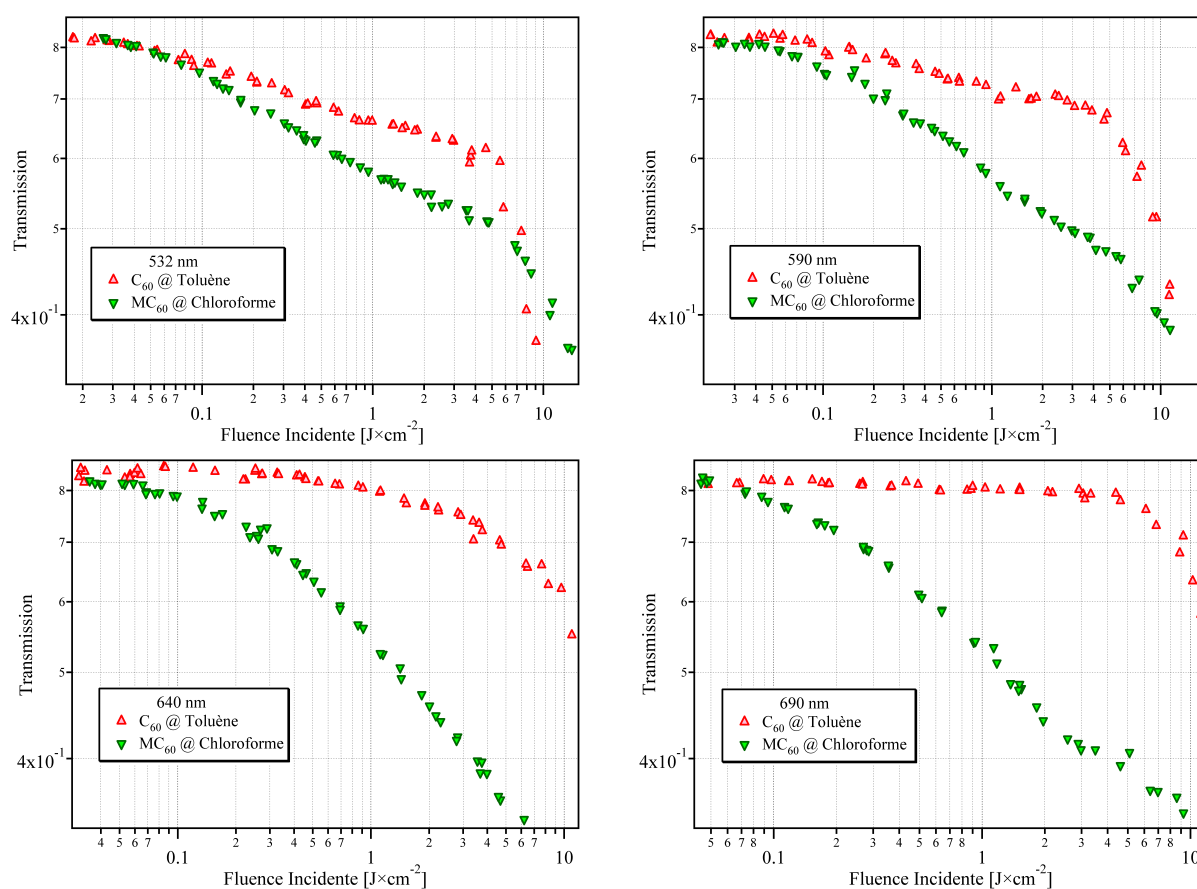


FIGURE 4.25 – Comparaisons en limitation optique des échantillons de fullerène (C_{60}) dans le Toluène et des fullerènes modifiés (MC_{60}) dans le chloroforme pour des longueurs d'onde de 440 à 690 nm. Les concentrations de tous les échantillons ont été ajustées à 1 g.L^{-1} . Montage en grande ouverture, durée d'impulsion 3 ns (OPO).

Comme attendu, le fullerène présente une faible performance en limitation à forte énergie incidente, avec un seuil d'activation élevé et une densité optique induite modeste, ce qui a été déjà montré par d'autres études [214]. À 690 nm, le C_{60} a pratiquement atteint sa limite d'efficacité et sa transmission non linéaire avoisine les 80 % à 10 J.cm^{-2} . En revanche, pour cette même longueur d'onde, l'effet inverse est observé pour le fullerène modifié, qui, quant à lui, présente un comportement de limitation supérieur avec un seuil relativement bas et une transmission d'environ 35 % à 10 J.cm^{-2} .

Les performances en limitation optique des fullerènes modifiés MC_{60} dans le chloroforme sont dans l'ensemble nettement meilleures que celles du C_{60} dans le toluène, avec notamment une efficacité étendue dans le rouge, couvrant tout le spectre visible. Nous avons vu que le MC_{60} présente par rapport au C_{60} une bande d'absorption supplémentaire autour de 690 nm de longueur d'onde. Le fait qu'à cette longueur d'onde le composé soit également efficace en limitation optique prouve qu'au moins l'un des deux états excités (S_1 ou T_1) est absorbant dans ce domaine spectral. Les mesures d'absorption transitoire décrites ci-après vont permettre d'éclairer ce point, tout du moins pour ce qui concerne la spectroscopie de l'état excité triplet.

4.8.6 Absorption transitoire avec excitation nanoseconde

Nous nous intéressons dans cette partie à l'absorption transitoire T_1-T_n par des expériences pompe-sonde résolues en temps. Le laser utilisé est le même système Nd :YAG nanoseconde, décrit dans le paragraphe (cf 3.4.14). Nous utilisons des cuves de 1 mm d'épaisseur qui contiennent une solution aérée d'1 mg de MC_{60} dissous dans 5 mL de chloroforme, en présence d'oxygène ($PO_2=1$ bar). La figure 4.26 montre en fin d'impulsion la différence d'absorbance entre les états triplets excités créés par l'impulsion pompe et l'état fondamental du fullerène modifié MC_{60} (qui a été dépeuplé suite au peuplement de l'état T_1).

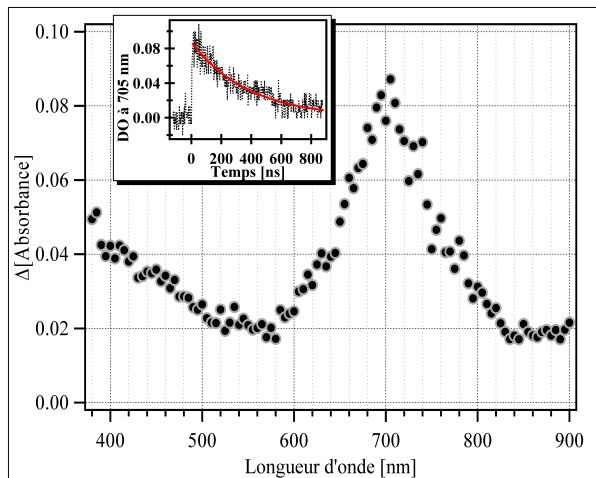


FIGURE 4.26 – Différence d'absorbance entre l'état excité triplet et l'état fondamental du fullerène modifié. Encart : Dynamique de désexcitation de l'état triplet T_1 mesurée à 705 nm (excitation à 355 nm et énergie incidente à 3 mJ) résolue en temps dans une solution aérée de MC_{60} en présence d'oxygène ($PO_2=1$ bar) dans le chloroforme. La courbe en trait plein est un ajustement des mesures par une décroissance exponentielle vers un plateau.

L'absorption transitoire observée est bien celle de l'état triplet, comme le prouve la cinétique montrée en encart sur la figure 4.26 : Le temps caractéristique de relaxation, déterminé par ajustement monoexponentiel, est de 165 ns, trop long pour une transition permise. Cette durée de vie, relativement brève pour un état triplet, s'explique pour le fait que pendant l'expérience, l'atmosphère est saturée en oxygène, d'où un fort effet de "quenching" (désexcitation de T_1 vers l'oxygène triplet). Nous avons mesuré la variation d'absorbance en fonction de l'énergie laser incidente et analysé cette variation comme décrit précédemment, à la section 3.4.14 (cf. Figure 3.42). Nous obtenons pour le coefficient d'extinction molaire de l'état triplet de MC_{60} , à la longueur d'onde du maximum d'absorption du triplet (700 nm), une valeur de $5420 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, beaucoup plus faible que celle rapportée par *Bensasson et al.* [215] pour le C_{60} à 750 nm, qui est de $20200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Malgré une absorption moindre à l'état triplet, le MC_{60} est plus efficace en limitation optique que le C_{60} sur l'ensemble du spectre, avec de plus une efficacité étendue à la partie rouge du spectre visible. Ceci tient, pour le MC_{60} :

- À une très forte absorption à l'état fondamental qui rend l'état triplet plus facile à peupler, ce qui contrebalance largement son absorption moindre.
- À un recouvrement spectral entre les absorbances du fondamental et du triplet bien meilleur que pour le C_{60} .

L'inefficacité de MC_{60} en limitation optique au delà de 700 nm est imputable uniquement au fait que l'état fondamental n'absorbe plus.

4.9 Association des nanotubes de carbone avec les fullerènes modifiés

4.9.1 Solubilisation des nanotubes de carbone dans le chloroforme

Afin de rendre les suspensions de nanotubes de carbone plus stables et d'éviter la formation d'agrégats, *N. Mackiewicz et E. Doris* du Service des Molécules Marquées (CEA) ont greffé à la surface des nanotubes un groupement tert-butylaryle, afin de favoriser la solubilisation des nanotubes dans le chloroforme (Figure 4.27). Les nanotubes utilisés pour ces études proviennent de la société CNI (Carbon Nanotechnology Incorporated) et ont été synthétisés par la méthode HiPCO. Le diamètre des nanotubes varie de 0,7 à 1,4 nm et leur pureté est supérieure à 95 %. Ces nanotubes seront dénommés SWNT dans la suite de ce mémoire.

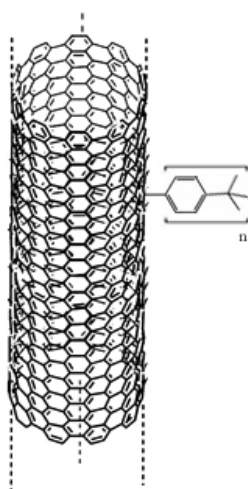


FIGURE 4.27 – Nanotubes HiPCO solubles de référence (SWNT).

4.9.2 Fonctionnalisation des nanotubes SWNTs avec des fullerènes modifiés

Les nanotubes de carbone sont un matériau très efficace en limitation optique du domaine du visible jusque dans le proche infrarouge et pour des impulsions laser relativement longues (de la microseconde à la nanoseconde). Du fait que le temps de croissance des bulles est de l'ordre de la nanoseconde, les nanotubes se révèlent être inefficaces à des régimes subnanosecondes. Il apparaît donc intéressant de coupler des matériaux faisant intervenir des mécanismes physiques différents et complémentaires pour améliorer leurs propriétés individuelles de limitation optique. Une étude ayant déjà été menée avec l'équipe du CEA-Saclay sur l'association de nanotubes avec des ADP, nous avons choisi dans ce travail d'utiliser les absorbeurs saturables inverses (ASI).

La structure du dérivé fullerène utilisé pour la fonctionnalisation des nanotubes est représentée sur la figure 4.28. Le fullerène comporte un motif aryldiazonium pour pouvoir être greffé sur les nanotubes ainsi qu'une longue chaîne alkyle pour conférer une solubilité satisfaisante aussi bien aux fullerènes qu'aux nanotubes. Pour pouvoir coupler ce motif sur le fullerène, la réaction de Bingel (cyclopropanation d'un fullerène) a été utilisée [216]. Ensuite, la synthèse du nanohybride SWNT-Fullerène a été réalisée par addition du sel de diazonium et chauffage pendant 48h. Le principe de la fonctionnalisation repose sur la méthode développée par *Tour* [151].

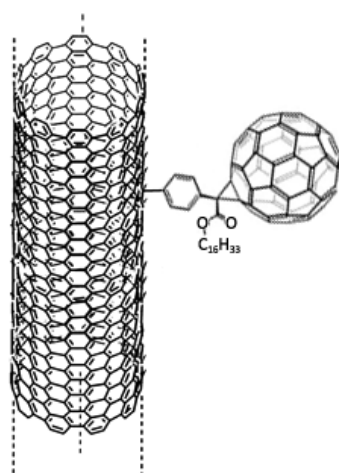


FIGURE 4.28 – Représentation schématique des nanotubes fonctionnalisés avec des dérivés de fullerène (MC_{60}).

4.9.3 Spectroscopie de diffusion Raman

Les spectroscopies de diffusion Raman et d'absorption UV-Vis-proche IR sont des méthodes de choix pour déterminer si la fonctionnalisation est covalente ou s'il s'agit uniquement d'une adsorption physique. Les analyses ont été réalisées en collaboration avec E. Anglaret du Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN) de l'Université de Montpellier. Les deux principales régions d'intérêt sont le mode RBM aux basses fréquences, ainsi que les bandes D et G aux plus hautes fréquences (figure 4.29).

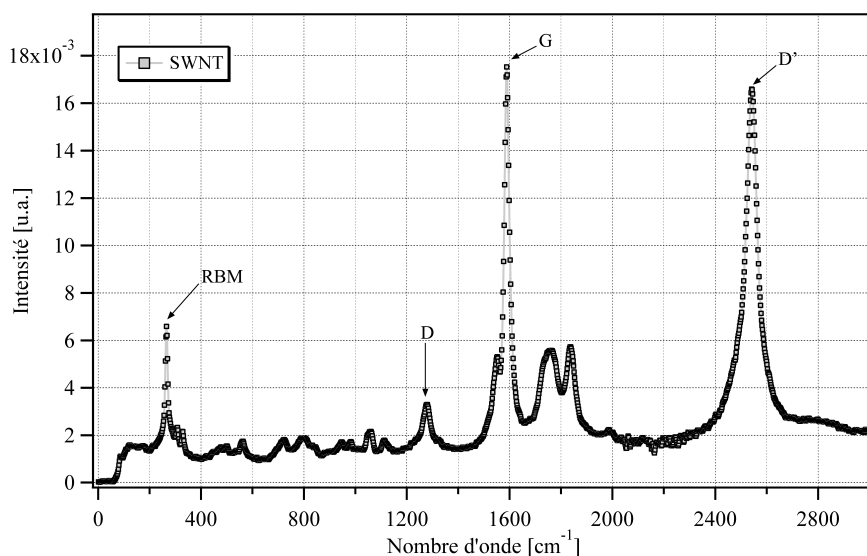


FIGURE 4.29 – Spectre Raman des nanotubes de carbone SWNTs à 1064 nm.

Le caractère covalent de la fonctionnalisation a été mis en évidence par des analyses spectroscopiques de diffusion Raman (à 1064 nm). En effet, la spectroscopie Raman est une méthode de choix pour détecter les modifications électroniques des nanotubes de carbone. Le RBM (“Radial Breathing Mode”) est un mode de vibration radial où les atomes de carbone se déplacent en phase perpendiculairement à l’axe du nanotube. La fréquence de ce mode dépend du diamètre

des nanotubes et est sensible à leur environnement. La bande D (“Defect”) localisée autour de 1290 cm^{-1} donne une mesure du nombre de défauts dans la structure. Son intensité croît d’autant plus que le désordre organisationnel des atomes de carbone à la surface des nanotubes augmente. Dans un échantillon de nanotubes SWNTs, l’intensité de la bande D est faible, ce qui signifie que la majorité des carbones sont dans un état d’hybridation sp^2 . La bande G (“Graphite”) ou mode tangentiel (“TM : Tangential Mode”) située vers 1600 cm^{-1} est un mode de vibration correspondant à des élongations de liaisons C-C de la paroi des nanotubes. Ce mode donne notamment des indications quant à la nature électronique des nanotubes. Notons également la présence de la bande D’ (également désignée D*) autour de 2600 cm^{-1} qui est le second harmonique de la bande D. Elle est sensible au désordre présent à la surface des nanotubes, comme la bande D, mais son étude n’est que très récente et ne permet pas actuellement de tirer des conclusions quant aux déplacements ou variations d’intensité de cette bande.

La formation d’une liaison covalente sur la paroi des nanotubes induit une réhybridation d’atomes de carbone sp^2 en carbone sp^3 . L’introduction de ces défauts dans la structure des nanotubes entraîne une augmentation significative de l’intensité relative de la bande D. Celle-ci nous sert ainsi de “sonde” pour déterminer si la fonctionnalisation est covalente ou non. De plus, la formation de liaisons covalentes à la surface des nanotubes entraîne généralement un déplacement du mode RBM vers les hautes fréquences.

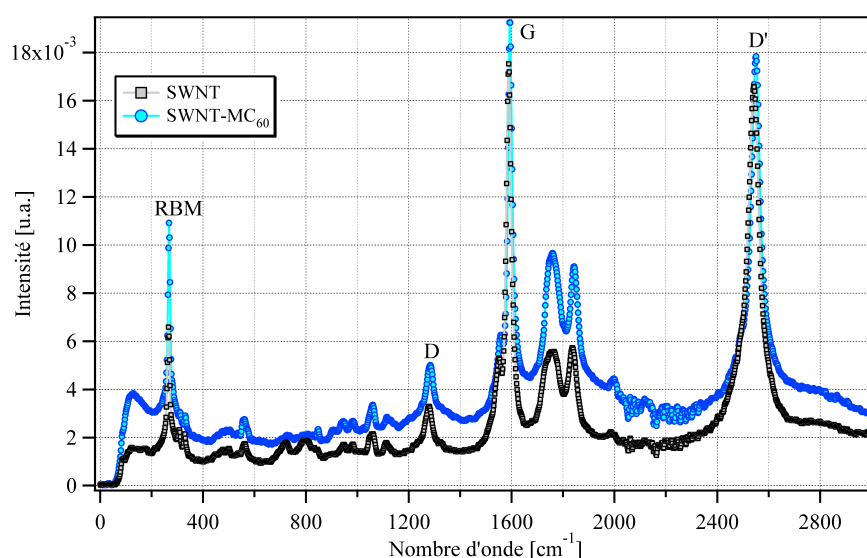


FIGURE 4.30 – Spectres Raman des nanotubes de carbone SWNTs et SWNT- MC_{60} à 1064 nm .

Le spectre Raman des nanotubes fonctionnalisés indique une augmentation de l’intensité relative de la bande D (Figure 4.30). La variation du rapport de l’intensité de la bande D par rapport à celle de la bande G (I_D/I_G) entre les nanotubes natifs et les nanotubes fonctionnalisés est faible et par conséquent peu significative. Cependant, l’analyse du RBM et de la bande G montre un déplacement de ces bandes vers les grands nombres d’onde (significatif d’une modification de la surface des nanotubes) qui appuie l’hypothèse du caractère covalent du greffage (voir Figure 4.31). Ces deux modifications sont caractéristiques d’une fonctionnalisation covalente de la surface des nanotubes.

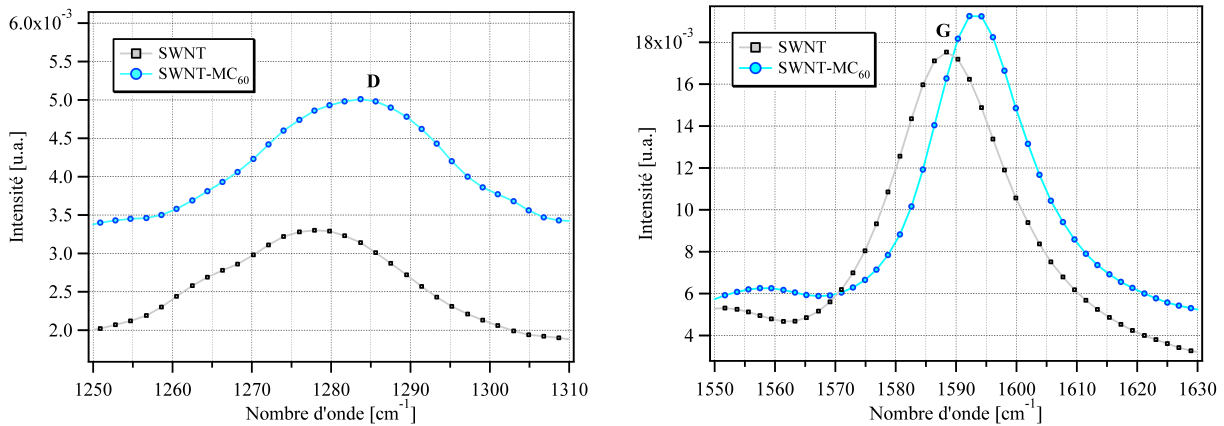


FIGURE 4.31 – Zoom sur les spectres Raman de la bande D (“Defect”) localisée autour de 1290 cm⁻¹ (Gauche) et la bande G (“Graphite”) située vers 1600 cm⁻¹.

4.9.4 Transmission linéaire

Les spectres de transmission linéaire des deux échantillons testés en limitation optique sont présentés sur la figure 4.32. Les dilutions des deux échantillons ont été ajustées de façon à obtenir une transmission linéaire d’environ 70 % à 532 nm.

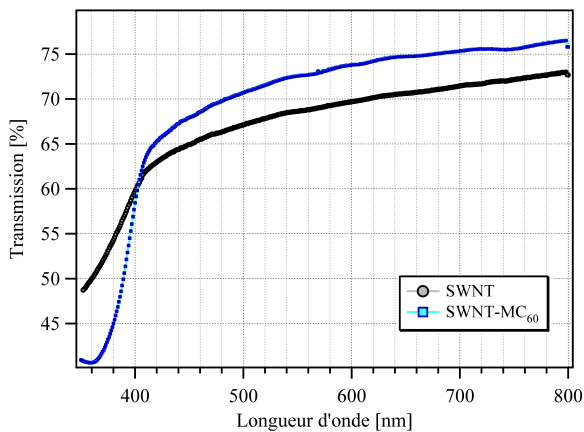


FIGURE 4.32 – Spectres de Transmission entre 350 et 800 nm des échantillons de nanotubes de carbone monofeuillets (SWNTs) et fonctionnalisés (SWNT-MC₆₀) dans le chloroforme. Les dilutions de tous les échantillons ont été ajustées de façon à obtenir une transmission linéaire proche de 70 % à 532 nm.

Le spectre de la suspension de SWNT-MC₆₀ diffère très peu de celui de la suspension de SWNT. Au-delà de 400 nm de longueur d’onde, les spectres sont quasiment identiques, la transparence visuelle et la colorimétrie ne sont donc nullement affectées par la fonctionnalisation, ce qui est essentiel. La présence des fullerènes modifiés est attestée par la bande d’absorption dans l’ultraviolet proche. Une analyse simple de l’intensité de cette bande nous a permis d’évaluer la concentration en MC₆₀ à environ 40 mg.L⁻¹, toutefois cette estimation est très grossière.

4.9.5 Limitation optique

La figure 4.33 présente les expériences de limitation réalisées avec l’OPO, de 440 à 890 nm sur le banc optique grande ouverture pour des échantillons de nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT) et fonctionnalisés (SWNT-MC₆₀) dans le chloroforme. Les dilutions de tous les échantillons ont été ajustées de façon à obtenir une transmission linéaire d’environ 70 % à 532 nm.

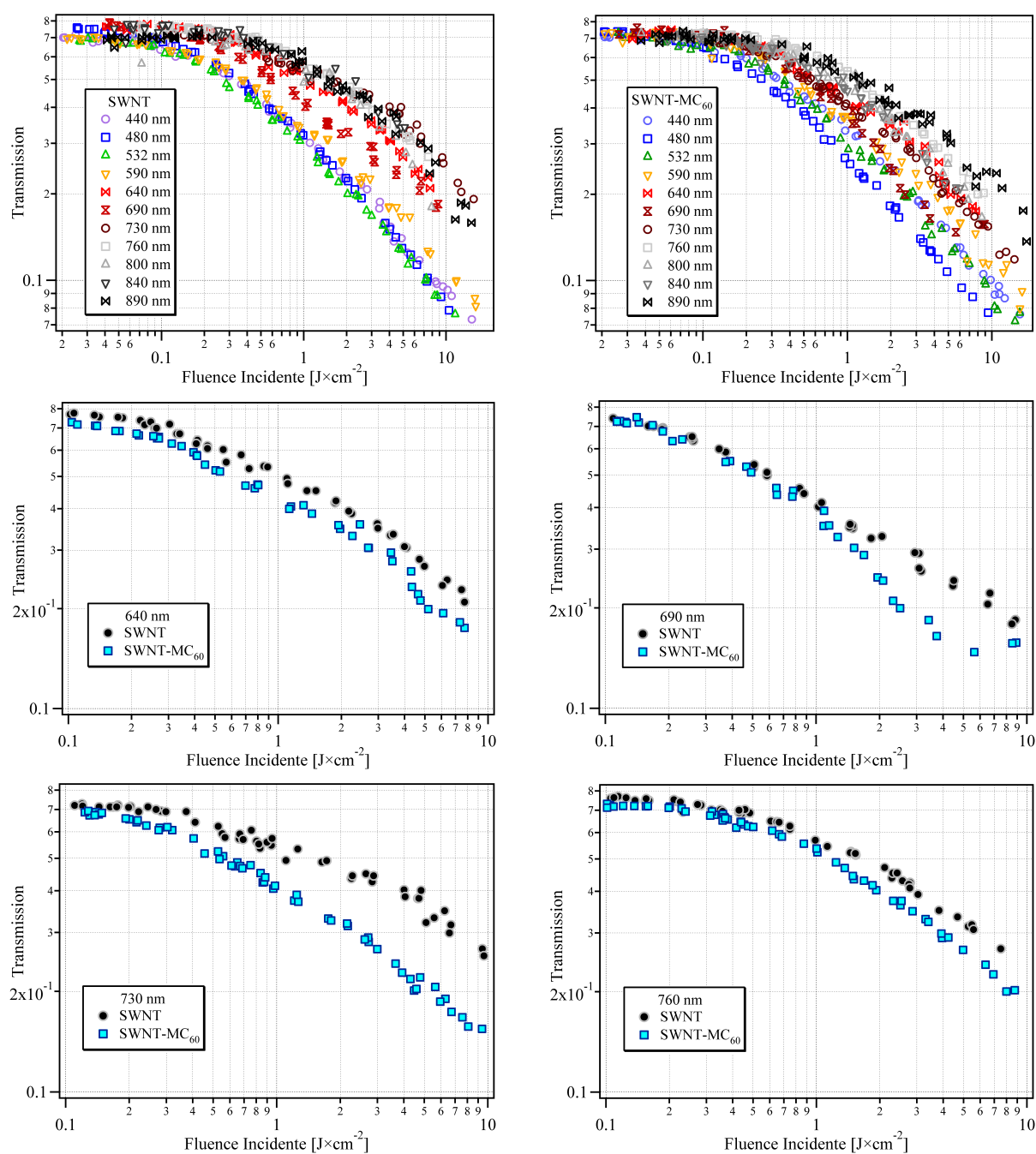


FIGURE 4.33 – Courbes de limitation optique des échantillons de nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT) et fonctionnalisés (SWNT- MC_{60}) dans le chloroforme pour des longueurs d'onde de 440 à 990 nm. Les dilutions des deux échantillons ont été ajustées de façon à obtenir une transmission linéaire proche de 70 % à 532 nm.

Les expériences de limitation ont été réalisées sur un très large domaine spectral, couvrant le visible et le proche infrarouge jusqu'à 890 nm. Nous observons pour les nanotubes fonctionnalisés SWNT- MC_{60} un comportement similaire à celui des SWNTs, avec en plus une exaltation résonante de la limitation optique dans le rouge-proche infrarouge, entre 640 et 760 nm, l'effet étant maximum à 730 nm. À cette longueur d'onde, l'atténuation à $10 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ est améliorée d'un facteur proche de deux par rapport aux SWNT (0,14 contre 0,26), et le seuil de limitation est

notablement plus bas. Nous observons également, pour SWNT- MC_{60} , une légère amélioration de la limitation optique à 480 nm.

Ces résultats sont donc indicatifs d'une très forte coopérativité entre nanotubes de carbone et fullerènes modifiés. La forte synergie entre les nanotubes et les fullerènes soulève plusieurs problèmes majeurs d'interprétation. Des expériences pompe-sonde picoseconde résolues en temps vont nous apporter des informations supplémentaires sur les mécanismes régissant cette synergie.

4.9.6 Dynamique : absorption transitoire avec excitation picoseconde

Nous avons utilisé la source laser Nd :YAG (modèle BMI 502 DPS) qui fonctionne en modes bloqués de façon passive grâce à un absorbant saturable placé contre le miroir de fond de cavité, et également de façon active par le modulateur acousto-optique placé dans la cavité. La fréquence de modulation de ce dernier est accordée à la longueur d'onde de la cavité afin de ne sélectionner que les modes longitudinaux oscillant en phase.

La cavité comporte un diaphragme sélecteur de modes transverses et deux obturateurs reliés à des dispositifs de sécurité. Ainsi nous disposons en sortie de l'oscillateur d'un faisceau d'une longueur d'onde 1064 nm, pulsé à la fréquence 10 Hz et composé d'un train de 10 à 12 impulsions de 30 ps, séparés entre elles par un intervalle de 7 ns.

Le train d'ondes passe ensuite dans un sélecteur d'impulsions, composé d'une cellule de Pockels. L'impulsion sélectionnée (normalement la plus intense du train) est alors amplifiée par passage dans deux barreaux amplificateurs Nd :YAG (identiques à l'oscillateur) à la sortie desquels nous disposons d'un pulse de 70 mJ à 1064 nm (35ps de largeur, 10 Hz). La dernière partie du montage consiste à doubler et à tripler en fréquence l'impulsion laser à l'aide de deux cristaux non linéaires de KDP. Nous obtenons en sortie les trois harmoniques (1064 nm ; 532 nm, 20 mJ ; 355 nm, 10 mJ) séparées par des miroirs dichroïques.

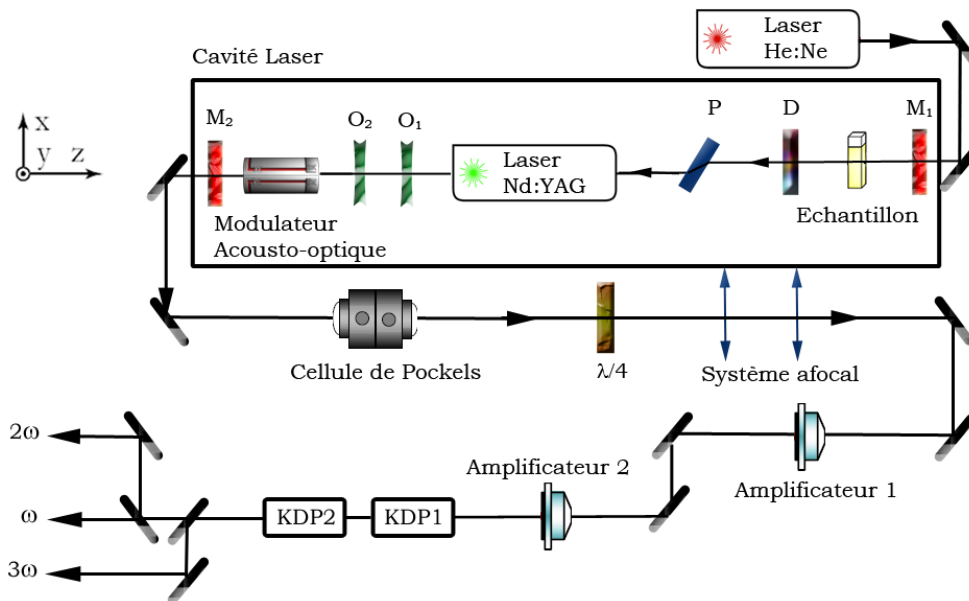


FIGURE 4.34 – Laser Nd :YAG picoseconde utilisé lors des expériences d'absorption transitoire picoseconde. M_1 , M_2 : miroirs de cavité ; KDP_1 ; KDP_2 : cristaux de KDP.

Le laser décrit précédemment (Figure 4.34) permet de réaliser des mesures spectroscopiques d'émission et d'absorption transitoire picosecondes. Le faisceau laser à 355 (3ω) ou 532 nm (2ω) excite la solution mise en circulation dans une cuve en quartz de 1 mm de parcours optique grâce à une pompe péristaltique. Pour les expériences sur les nanotubes, la longueur d'onde d'excitation est de 532 nm. Les mesures d'absorption transitoire nécessitant une source de lumière blanche (sonde), celle-ci est générée comme suit. Le faisceau lumineux à 1064 nm (ω) est focalisé sur une électrode de tungstène provoquant l'arrachement d'ions métalliques dans une atmosphère de Xénon (2 bars).

Le plasma ainsi créé émet alors un éclair de lumière blanche utilisé comme lumière d'analyse (durée d'émission : 50 ns). Le signal de la lampe au Xénon passé à travers l'échantillon est recueilli par un monochromateur puis par une caméra à balayage de fente (ARP, 8 ps de résolution). Le signal est ensuite amplifié par des galettes de microcanaux et repris par une caméra CCD, avant d'être transféré vers un analyseur optique multicanal.

Les signaux recueillis sur l'ordinateur sont ensuite analysés grâce au logiciel Igor Pro (Wave-metrics Inc.). Le flash laser d'excitation à 532 nm est retardé de quelques nanosecondes par rapport au flash à 1064 nm grâce à une ligne à retard optique, ce qui permet de pomper l'échantillon après le début de l'émission plasma.

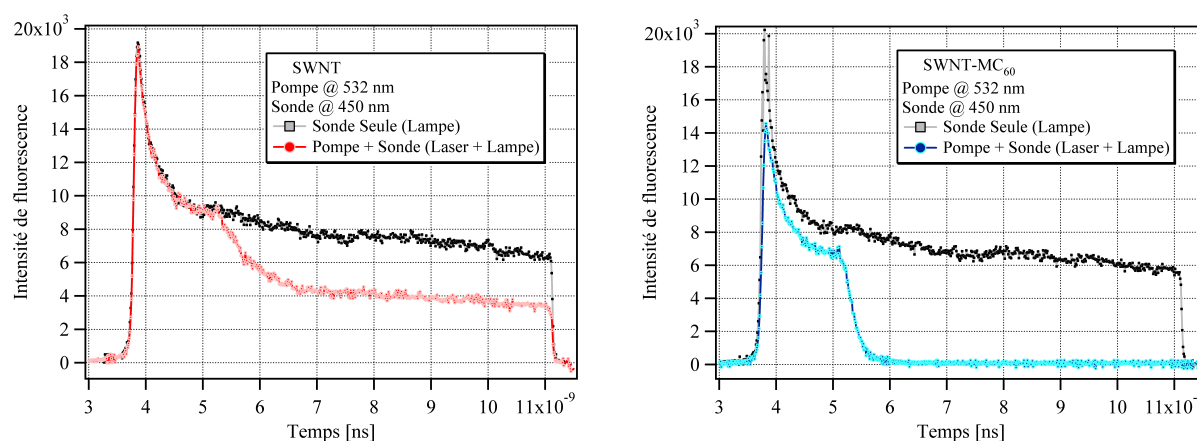


FIGURE 4.35 – Cinétiques du faisceau sonde à 450 nm, transmis par les échantillons de SWNTs et SWNT- MC_{60} dans le chloroforme avec une excitation à 532 nm (35ps, 3 mJ).

La figure 4.35 présente les cinétiques du faisceau sonde transmis, en l'absence et en présence de l'impulsion pompe, pour la solution de référence de SWNT et pour la solution de SWNT- MC_{60} . En présence de la pompe, et juste après celle-ci, l'intensité de la sonde décroît rapidement pendant quelques nanosecondes, puis continue à décroître sensiblement à la même vitesse que la sonde seule.

À partir des deux signaux (sonde seule et sonde + pompe), il est possible de déterminer l'évolution temporelle de l'absorbance, pour les deux solutions. Nous n'avons pu sonder les échantillons dans la région spectrale correspondant au maximum d'absorption de l'état triplet, l'intensité du faisceau sonde et la sensibilité du détecteur ne le permettant pas. Nous avons donc opéré à 450 nm de longueur d'onde, un effet d'exaltation de la limitation optique ayant également été constaté dans cette région (cf. courbes de limitation optique à 480 nm Figure 4.33).

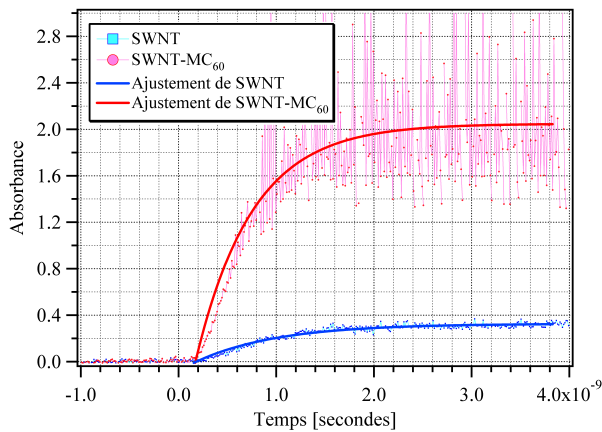


FIGURE 4.36 – Évolution temporelle de la cinétique du faisceau sonde à 450 nm, transmis par les échantillons de SWNTs et SWNT-MC₆₀ dans le chloroforme avec une excitation à 532 nm (35ps, 3 mJ).

Les deux signaux de la figure 4.36 montrent une intensité et une dynamique différentes :

- En accord avec les courbes de limitation optique précédente, l’absorbance induite dans SWNT-MC₆₀ est beaucoup plus importante que pour SWNT.
- La dynamique est également plus rapide pour SWNT-MC₆₀. Un ajustement de la croissance par une fonction signal exponentielle donne une constante de temps de 580 ps pour SWNT-MC₆₀ et 830 ps pour SWNT, cette dernière constante de temps étant caractéristique uniquement de la diffusion non linéaire. Un phénomène plus rapide est donc mis en jeu dans les solutions de SWNT-MC₆₀.

4.9.7 Origine de l’efficacité accrue en limitation de SWNT-MC₆₀

La présence d’un nouvel effet de limitation dans les suspensions SWNT-MC₆₀ étant mise en évidence, il s’agit maintenant de cerner son origine. Une première interprétation pourrait être la formation d’ions-radicaux issus d’un transfert d’électron photoinduit entre le nanotube et le fullerène. Or, le radical-cation [217] et le radical-anion [218] du fullerène absorbent vers 1000 nm. De même, le radical-cation du nanotube, produit par radiolyse pulsée, absorbe aussi au-delà de 980 nm [219]. Donc ce phénomène, s’il existe, ne peut pas être à l’origine de l’effet observé.

Nous avons été amenés à proposer un nouveau mécanisme qui autorise un transfert d’énergie entre les SWNT excités (qui absorbent au-delà de 700 nm) et les MC₆₀ qui ont un état triplet excité capable d’absorber également dans ce domaine. Ce mécanisme fait intervenir des “recombinaisons Auger” (Figure 4.37). Ce phénomène, connu dans les semi-conducteurs, consiste en l’annihilation de deux paires électron-trou pour conduire à une seule paire avec un électron dans un état énergétique supérieur [220]. Dans le langage des photophysiciens, nous parlons plus volontiers d’annihilation singulet-singulet pour décrire le même phénomène [221].

Nous ne pouvons pas expliquer l’effet limitant accru de SWNT-MC₆₀ au-delà de 700 nm par un simple effet additif de la limitation optique due à SWNT (par diffusion non linéaire) et de celle due à MC₆₀ (par ASI) : en effet, les études de limitation sur ce composé en solution dans le chloroforme ont montré qu’il absorbait très peu au-delà de 700 nm et qu’il n’y avait pas ou très peu de limitation optique (voir courbe de limitation à 730 nm Figure 4.24).

Dans les nanotubes de carbone excités au-delà du seuil de limitation, les recombinaisons Auger à deux ou plusieurs paires électron-trou deviennent probables et même prépondérantes et conduisent à la formation d’états excités des nanotubes qui ont une énergie suffisante pour

transférer leur énergie d'excitation au fullérène immédiatement voisin. L'état excité du fullérène ainsi formé conduit alors très rapidement (quelques picosecondes) au peuplement de l'état triplet par croisement inter-système. Cet état est à l'origine de l'accroissement de l'efficacité du système hybride autour du maximum d'absorption de l'état triplet de MC_{60} à 730 nm. Nous avons montré que les recombinaisons d'électron-trou engendrées par les processus Auger ont donc un impact positif sur les performances des nanotubes fonctionnalisés et, notamment pour des densités d'inversion de population au seuil élevées. Dans tous les cas lorsque la fonctionnalisation ou plutôt l'absorptivité devient importante, l'effet Auger doit être considéré.

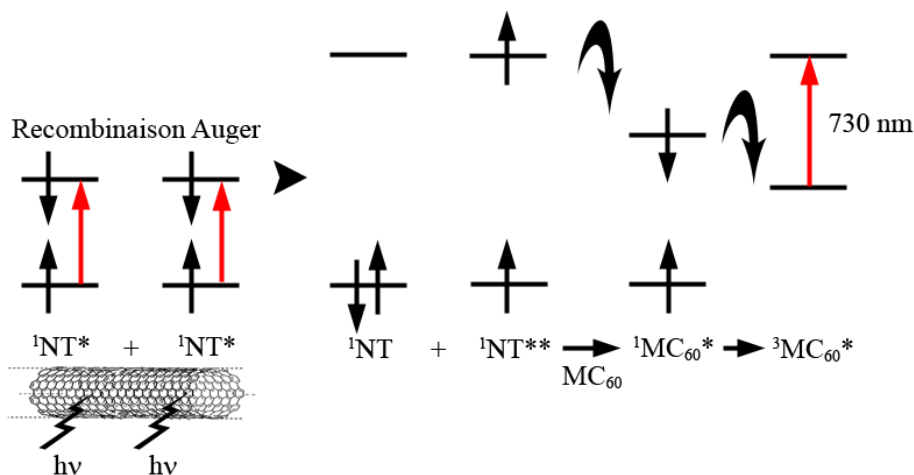


FIGURE 4.37 – Mécanisme de recombinaison Auger dans les nanotubes de carbone.

Au cours de ces études, la recombinaison Auger dans les nanotubes fonctionnalisés, un phénomène physique qui accentue l'efficacité de la limitation optique des nanotubes, a été mise en évidence. Dans l'approche que nous avons explorée, les nanotubes fonctionnalisés de manière covalente avec des fullerènes modifiés se sont avérés plus performants que les nanotubes seuls en terme de limitation optique. Nous avons essayé d'exalter l'absorption saturable inverse en induisant des phénomènes de recombinaison avec les nanotubes. La gamme temporelle d'efficacité des nanotubes a été étendue avec succès au domaine subnanoseconde. De plus, des effets cumulatifs très intéressants ont été observés en régime nanoseconde par superposition des réponses des deux limiteurs.

4.10 Conclusion

Dans la continuité de l'étude de matériaux à propriétés optiques non linéaires pour la limitation optique, nous nous sommes intéressés aux nanotubes de carbone qui sont particulièrement prometteurs pour atténuer l'intensité d'un rayonnement laser. En effet, les nanotubes constituent une protection large bande, de colorimétrie très neutre et performante du domaine temporel nanoseconde jusqu'à microseconde. Leur échauffement conduit à la formation de bulles qui diffusent le faisceau laser. Toutefois, le limiteur optique idéal, tel que nous l'avons défini précédemment, doit être efficace sur une large gamme spectrale (du visible au proche IR) et doit posséder un temps de réponse rapide (du régime picoseconde au continu). Il paraît difficile de tendre vers cet idéal avec une protection mettant en œuvre un seul matériau, d'où la nécessité de combiner des matériaux faisant intervenir des mécanismes physiques différents et complémentaires.

D'autre part, l'inconvénient majeur à l'étude des nanotubes est leur insolubilité dans les solvants. Les nanotubes ont en effet une forte tendance à s'associer en fagots par des interactions de Van der Waals rendant ainsi les suspensions instables. La fonctionnalisation des nanotubes permet de les rendre solubles et de leur conférer de nouvelles propriétés. C'est dans cette optique que nous avons exploré différentes voies de fonctionnalisation - covalente ou non - des nanotubes avec d'autres groupements optiquement non linéaires, la stratégie de synthèse étant orientée de façon à favoriser la coopération entre les deux entités (transfert électronique et/ou énergétique). Ce domaine de recherche avait été abordé par *C. Ménard* du CEA Saclay pendant son travail de thèse, cette thématique a été ensuite approfondie, dans le cadre du présent travail, en collaboration avec *N. Mackiewicz*, qui a exploré d'autres voies d'élaboration de nouveaux nanohybrides pour la limitation optique.

Parmi les différents matériaux étudiés jusqu'ici pour la limitation optique, les nanoparticules d'or de taille nanométrique font partie des systèmes efficaces pour l'atténuation d'impulsions laser dans le visible. Le mécanisme mis en jeu est, comme pour les nanotubes, un effet de diffusion non linéaire, induit par l'absorption due à la résonance du plasmon de surface. L'effet attendu d'une fonctionnalisation des nanotubes par des nanoparticules d'or était une exaltation de la limitation optique par couplage entre les modes plasmon des deux constituants.

Une première approche de fonctionnalisation non covalente de nanoparticules d'or à la surface a été développée avec succès par *N. Mackiewicz* (CEA Saclay) lors de sa thèse. Ces matériaux, en suspension dans l'eau, ont été complètement caractérisés en limitation optique, sur tout le spectre visible. Il a été mis en évidence un effet résonnant dans le domaine spectral correspondant à celui du mode plasmon des nanoparticules d'or, mais pas dans le sens espéré : Il se traduit par une baisse d'efficacité en limitation optique par rapport aux seuls nanotubes de carbones en suspension. Le problème semble résider dans l'absence de couplage des modes plasmon, il n'en résulte donc aucune exaltation de l'absorption alors que l'adjonction de nanoparticules d'or accroît notablement la masse de matière à échauffer, celles-ci engendrent plutôt un effet d'écrantage.

La deuxième approche repose elle sur une fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone, par un absorbant saturable inverse. Le but recherché ici était de favoriser le transfert énergétique et/ou charge entre les fullerènes et les nanotubes de carbone, riches en électrons délocalisés. Nous avons choisi d'utiliser le fullerène C_{60} , dont les propriétés optiques non linéaires sont bien connues et qui présente une grande réactivité facilitant sa mono- ou polyfonctionnalisation. Cependant, les fullerènes sont insolubles dans la plupart des solvants polaires (excepté le toluène), le recours à la fonctionnalisation s'est avéré nécessaire afin de contourner ce problème et faciliter leur utilisation dans des solvants comme le chloroforme. Le fullerène modifié, solubilisé dans le chloroforme, présente des propriétés optiques notablement différentes de celles du C_{60} natif, et a donc fait l'objet d'une caractérisation complète : spectroscopie d'absorption, mesures de transmission non linéaire et étude de l'état excité triplet au moyen d'expériences pompe-sonde polychromatiques en régime nanoseconde. De ces caractérisations, il appert que le MC_{60} est en soi une molécule très intéressante pour la limitation optique, présentant des performances nettement meilleures que celles du C_{60} , et ce sur tout le spectre visible.

Ces fullerènes modifiés ont été greffés chimiquement à la surface des nanotubes par l'équipe du CEA. Le caractère covalent de la fonctionnalisation a été confirmé par une étude en diffusion Raman, menée en collaboration avec *E. Anglaret*, de l'Université de Montpellier II. La transmission non linéaire de ces nanotubes modifiés SWNT- MC_{60} a été étudiée en régime im-

pulsionnel nanoseconde sur un domaine spectral très large (visible et proche infrarouge), à l'aide d'un oscillateur paramétrique optique. Les performances en limitation optique sont notablement meilleures que celles des nanotubes seuls, du fait d'une exaltation résonante dans le proche infrarouge, centrée à 730 nm de longueur d'onde, ainsi que dans le partie bleue du spectre, autour de 480 nm. Dans le proche infrarouge, cette exaltation résonante est centrée sur l'absorption de l'état excité triplet de MC_{60} . Nous avons mis en évidence, au moyen d'expériences pompe-sonde en régime picoseconde, qu'à cette exaltation est associé un phénomène optique non linéaire plus rapide que la diffusion non linéaire intervenant au niveau des nanotubes, ce phénomène mettant en jeu l'état excité triplet du MC_{60} .

L'interprétation de cette exaltation de la limitation optique ne va pas de soi, dans la mesure où elle se produit principalement dans le proche infrarouge, domaine dans lequel l'état fondamental de MC_{60} n'absorbe pas. Ceci implique que le peuplement de l'état triplet se fait par l'intermédiaire d'une interaction entre les nanotubes et le MC_{60} . Nous pouvons d'ores et déjà exclure l'implication de la formation d'ions radicaux issus d'un transfert d'électron photoinduit entre nanotubes et MC_{60} , dans la mesure où tous ces radicaux absorbent à des longueurs notablement plus grandes. Nous proposons donc un effet de recombinaison Auger, ce mécanisme autorisant un transfert d'énergie des nanotubes excités vers l'état triplet de MC_{60} et nous paraissant, à ce titre, la seule explication possible de l'effet observé.

Ces résultats nous paraissent très prometteurs, car ouvrant une voie nouvelle et riche de potentialités pour l'optimisation de la limitation optique des nanotubes : Les possibilités de greffage de molécules possédant des états excités triplets fortement absorbants sont extrêmement nombreuses. Plusieurs types de molécules déjà bien connues sont, à cet égard, potentiellement beaucoup plus performantes que les fullerènes, en particulier s'il y a incorporation d'un métal lourd. Nous pouvons d'ores et déjà envisager l'utilisation de motifs de type métallo-porphyrine, phthalocyanine ou naphthalocyanine.

Conclusions et perspectives

Dans le cadre de l'évolution des systèmes d'armes modernes, nous ne pouvons que constater la généralisation des équipements utilisant des sources laser de forte énergie, susceptibles de détruire le détecteur image, rendant le système optronique aveugle quand il ne s'agit pas de l'opérateur lui-même. Cette menace ne saurait être négligée, d'autant plus que même des sources de faible puissance peuvent entraîner des dommages importants, depuis un simple éblouissement jusqu'à la destruction du dispositif ou des lésions irréversibles de l'œil.

Il existe donc un besoin réel de disposer d'une protection simple et efficace contre ces sources, à la fois pour l'œil et pour les détecteurs de lumière. Pour cette raison, les matériaux auto-activés à propriétés optiques non linéaires semblent être les meilleurs candidats pour se prémunir contre une agression laser. Dans ces matériaux, différents mécanismes (absorption, réfraction et diffusion non linéaires pour les principaux) sont susceptibles d'être utilisés pour réaliser une bonne protection.

Parmi les différentes méthodes permettant de limiter l'amplitude du signal optique entrant dans un système optronique ou oculaire, les matériaux basés sur l'absorption à deux photons en tant que matériaux fonctionnels offrent de nombreux atouts, en particulier dans le domaine de la limitation optique. Toutefois, l'élaboration de systèmes pour la limitation optique à base d'absorbants multiphotoniques efficaces exige non seulement que ceux-ci présentent des sections d'ADP extrêmement élevées (cela sur la plus large gamme spectrale possible), mais également une excellente solubilité (car plus la concentration en chromophores sera élevée, meilleure sera la limitation) et une bonne photostabilité (puisqu'ils devront être capables de supporter de fortes intensités lumineuses). Mais ils devront aussi présenter de grandes sections efficaces d'absorption de l'état excité afin d'amplifier le phénomène de limitation et une neutralité colorimétrique dans la gamme spectrale du détecteur optique à protéger (visible et proche-IR).

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à des dendrimères et molécules en "V" à base de dihexylfluorène **DHF** synthétisés par *C. Barsu* (ENS Lyon), dont les propriétés d'optique non linéaire (ONL) basées sur l'ADP, ouvraient la voie à une optimisation dans le domaine spectral du visible. Premièrement, l'étude de plusieurs séries de dendrimères et de molécules en "V" formés de branches oligo(9,9-dihexylfluorène) et réticulés par des noyaux benzènes a été effectuée. Toutes ces molécules sont transparentes dans le visible. Les caractérisations en absorption à deux photons et en transmission non linéaire de ces molécules, effectuées sur tout le domaine spectral visible, ont permis de montrer que leur efficacité est du même ordre de grandeur que celle des oligomères linéaires analogues, grâce à l'existence d'un couplage excitonique entre les monomères au sein des molécules. De plus, il a été mis en évidence que, pour un même nombre total d'unités monomères, les bandes d'absorption à deux photons sont déplacées vers le bleu par rapport aux oligomères correspondants, ce qui offre un meilleur compromis transparence/non-linéarité. Ainsi nous obtenons, en régime impulsif

nanoseconde, d'excellentes performances de limitation optique sur tout le spectre visible, avec une transmission linéaire maximale et une excellente neutralité colorimétrique.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur des complexes de Ru(II) synthétisés par *C. Girardot* (ENS Lyon), plus orientés vers le proche infrarouge et présentant une longue durée de vie de l'état excité. Dans ce contexte, trois familles de complexes Ru(II) reliés à une ou plusieurs unités oligofluorènes ont été étudiés : $\text{Ru}(\text{P-F})_3(\text{PF}_6)_2$, $\text{Ru}(\text{P-F-F})_3(\text{PF}_6)_2$ et $\text{Ru}(\text{P}\equiv\text{F-F})_3(\text{PF}_6)_2$. Les caractérisations en absorption à deux photons et en limitation optique ont été complétées par une caractérisation complète de l'absorption entre états excités, grâce à des expériences pompe-sonde polychromatiques, qui ont permis de mettre en évidence et de quantifier un comportement photophysique nouveau par rapport à tous les systèmes similaires étudiés jusqu'à présent, en particulier la présence d'un état excité triplet (^3LC) proche en énergie de l'état $^3\text{MLCT}$. Il apparaît alors, pour des raisons énergétiques et de recouvrement orbitalaire, qu'un équilibre entre $^3\text{MLCT}$ et l'état ^3LC soit possible, ayant pour effet l'exaltation de la section efficace d'ADP. Plus précisément, l'absorption consécutive de deux photons simultanés, puis de un photon à partir de l'état excité, permet à ces composés de ruthénium d'exprimer d'excellentes capacités en limitation optique. La stratégie basée sur les complexes de ruthénium nous a donc permis, notamment grâce à un bon recouvrement entre les spectres d'ADP et d'AEE qui exalte l'absorption non-linéaire dans la bande 700-1000 nm, d'optimiser la limitation optique dans le proche infrarouge.

Dans la deuxième démarche d'ingénierie moléculaire de matériaux non linéaire intervenant en limitation optique, nous avons également été amenés à étudier des limiteurs à base de nanotubes de carbone. Le mécanisme de diffusion non linéaire à l'origine de la limitation optique des nanotubes de carbone en fait l'un des limiteurs optiques les plus performants. A cela s'ajoute une efficacité large bande et une excellente neutralité colorimétrique qui les rendent particulièrement intéressants. De plus leur domaine temporel d'efficacité, s'étendant de la nanoseconde à plusieurs microsecondes, est particulièrement bien adapté aux durées d'impulsion des sources laser utilisées dans les applications militaires, même s'ils sont inefficaces en régime subnanoseconde du fait de leur temps d'activation. Cette démarche s'enrichit depuis peu des apports de la fonctionnalisation qui ouvrent la voie à de nouveaux concepts fondés sur la combinaison des propriétés intrinsèques de groupements chimiques fonctionnels et des effets liés à la forme ainsi qu'à l'environnement des molécules. L'enjeu de ces études en limitation optique est d'être capable un jour de construire des matériaux sur mesure en fonction de l'utilisation souhaitée.

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur les nanotubes de carbone combinés avec des nano-particules d'or. Le mécanisme mis en jeu est, comme pour les nanotubes, un effet de diffusion non linéaire, induit par l'absorption due à la résonance du plasmon de surface. L'effet attendu d'une fonctionnalisation des nanotubes par des nanoparticules d'or était une exaltation de la limitation optique par couplage entre les modes plasmon des deux constituants. Bien que la fonctionnalisation des nanotubes avec des nanoparticules d'or offre la possibilité d'une plus forte concentration en particules, les tests n'ont pas permis de mettre en évidence une contribution significative de ces agrégats dans le phénomène de limitation optique. L'absence de synergie entre les nanotubes et les nanoparticules métalliques pourrait s'expliquer par une proportion de particules d'or trop faible par rapport aux échantillons de nanotubes fonctionnalisés, en-deçà des concentrations requises pour induire un effet de limitation optique significatif. Par contre, leur absorption linéaire est suffisante pour induire un effet de filtre interne qui limite l'efficacité des nanotubes.

La deuxième approche repose elle sur une fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone, par un absorbant saturable inverse. Le but recherché ici était de favoriser le transfert énergétique et/ou charge entre les fullerènes et les nanotubes de carbone, riches en électrons délocalisés. Nous avons choisi d'utiliser le fullerène C_{60} , dont les propriétés optiques non linéaires sont bien connues et qui présente une grande réactivité facilitant sa mono- ou polyfonctionnalisation. Cependant, les fullerènes sont insolubles dans la plupart des solvants polaires (excepté le toluène), le recours à la fonctionnalisation s'est avéré nécessaire afin de contourner ce problème et faciliter leur utilisation dans des solvants comme le chloroforme. Le fullerène modifié, solubilisé dans le chloroforme, présente des propriétés optiques notablement différentes de celles du C_{60} natif, et a donc fait l'objet d'une caractérisation complète : Spectroscopie d'absorption, mesures de transmission non linéaire et étude de l'état excité triplet au moyen d'expériences pompe-sonde polychromatiques en régime nanoseconde. De ces caractérisations, il apparaît que le MC_{60} est en soi une molécule très intéressante pour la limitation optique, présentant des performances nettement meilleures que celles du C_{60} , et ce sur tout le spectre visible.

Ces fullerènes modifiés ont été greffés chimiquement à la surface des nanotubes par l'équipe du CEA. Le caractère covalent de la fonctionnalisation a été confirmé par une étude en diffusion Raman. La transmission non linéaire de ces nanotubes modifiés SWNT- MC_{60} a été étudiée en régime impulsionnel nanoseconde sur un domaine spectral très large (visible et proche infrarouge), à l'aide d'un oscillateur paramétrique optique. Les performances en limitation optique sont notablement meilleures que celles des nanotubes seuls, du fait d'une exaltation résonante dans le proche infrarouge, centrée à 730 nm de longueur d'onde, ainsi que dans le partie bleue du spectre, autour de 480 nm. Dans le proche infrarouge, cette exaltation résonante est centrée sur l'absorption de l'état excité triplet de MC_{60} . Nous avons mis en évidence, au moyen d'expériences pompe-sonde en régime picoseconde, qu'à cette exaltation est associé un phénomène optique non linéaire plus rapide que la diffusion non linéaire intervenant au niveau des nanotubes, ce phénomène mettant en jeu l'état excité triplet du MC_{60} .

L'interprétation de cette exaltation de la limitation optique ne va pas de soi, dans la mesure où elle se produit principalement dans le proche infrarouge, domaine dans lequel l'état fondamental de MC_{60} n'absorbe pas. Ceci implique que le peuplement de l'état triplet se fait par l'intermédiaire d'une interaction entre les nanotubes et le MC_{60} . Nous pouvons d'ores et déjà exclure l'implication de la formation d'ions radicaux issus d'un transfert d'électron photoinduit entre nanotubes et MC_{60} , dans la mesure où tous ces radicaux absorbent à des longueurs notablement plus grandes. Nous proposons donc un effet de recombinaison Auger, ce mécanisme autorisant un transfert d'énergie des nanotubes excités vers l'état triplet de MC_{60} et nous paraissant, à ce titre, la seule explication possible de l'effet observé.

Ces résultats nous paraissent très prometteurs, car ouvrant une voie nouvelle et riche de potentialités pour l'optimisation de la limitation optique des nanotubes : Les possibilités de greffage de molécules possédant des états excités triplets fortement absorbants sont extrêmement nombreuses. Dans le cas de la fonctionnalisation des nanotubes, il apparaît essentiel de bien connaître les caractéristiques des matériaux greffés, si nous voulons profiter pleinement de leurs propriétés. A cet égard, la fonctionnalisation des nanotubes a ouvert un champ d'investigation nouveau et passionnant pour l'optique non linéaire. Il va sans dire que les nanotubes de carbone sont un matériau très efficace en limitation optique du domaine du visible jusque dans le proche infrarouge et pour des impulsions laser relativement longues, de la microseconde à la nanoseconde, voire la picoseconde s'ils sont associés à des chromophores présentant une ASI efficace.

Bibliographie

- [1] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187 :493, 1960.
- [2] T. H. Maiman. Optical maser action in ruby. *Brit. commun. electronics*, 7 :674–675, 1960.
- [3] A. L. Schawlow and C. H. Townes. Infrared and optical masers. *Phys. Rev*, 112 :1940, 1958.
- [4] O. Svelto. *Principles of Lasers (4 edn)*. Springer. Berlin. New York, 1998.
- [5] W. Koechner. *Solid-State Laser Engineering (4 edn)*. Springer. Berlin. New York, 1996.
- [6] A. E. Siegman. *Lasers*. Univ. Sci. Books. Mill Valley, 1986.
- [7] N. Bloembergen. *Nonlinear Optics (2nd edn)*. Benjamin. New York, 1964.
- [8] Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley. New York, 1984.
- [9] D. Cotter and P. N. Butcher. *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 1990.
- [10] S. A. Akhmanov, V. A. Vysloukh, and A. S. Chirkin. *Optics of Femtosecond Laser Pulses*. Nauka. Moscow, 1988.
- [11] N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Phys. Rev*, 1217 :1918, 1962.
- [12] A. Yariv. *Quantum Electronics (3 edn)*. Wiley. New York, 1989.
- [13] R.C.C. Leite, S.P.S. Porto, and P.C. Damen. The thermal lens effect as a power limiting device. *Appl. Phys. Lett*, 10 :100, 1967.
- [14] J.M. Ralston and K.R. Chang. Optical limiting in semiconductors. *Appl. Phys. Lett*, 15 :164, 1969.
- [15] F. Fougéanet. *Étude des mécanismes non linéaires dans des suspensions de particules de noir de carbone : applications à la limitation optique*. Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1998.
- [16] V. Joudrier. *Étude de la diffusion non linéaire et de sa contribution à la limitation optique*. Thèse de l'École Polytechnique, 1999.
- [17] L. Vivien. *Étude des propriétés optiques non linéaires des nanotubes pour la limitation optique*. Thèse de l'École Polytechnique, 2001.
- [18] N. Izard. *Nanotubes de carbone : systèmes pour la limitation optique*. Thèse de l'Université Montpellier II, 2004.
- [19] D. H. Sliney. *The development of laser safety criteria biological considerations*. In - *Laser applications in medicine and biology*. Plenum. New York, 1971.
- [20] W. J. Geeraets and E. R. Berry. Ocular spectral characteristics as related to hazards from lasers and other light sources. *Am. J. Ophthalmol*, 66 :15–20, 1968.
- [21] D. H. Sliney W. T. Ham Jr., H. A. Mueller. Retinal sensitivity to damage from short wavelength light. *Nature*, 260 :153–156, 1976.

- [22] Norme NFEN 60825-1. *Sécurité des appareils à laser - Partie 1 : Prescriptions et exigences*. International Electrochemical Commission, 2008.
- [23] E. W. Van-Stryland, H. Vanherzeele, M. A. Woodall, M. J. Soileau, A. L. Smirl, S. Guha, and F. Bogess. Two-photon absorption, non linear refraction and optical limiting in semi conductors. *Opt. Eng*, 24 :613, 1985.
- [24] A. A. Said, C. Wamsley, D. J. Hagan, E. W. Stryland, B. A. Reinhardt, P. Roderer, and A. G. Dillard. Third and firth order nonlinearities in organic materials. *Chem. Phys. Lett*, 228 :646–650, 1994.
- [25] C. R. Guliano and L. D. Hess. Optical saturation of electronic transitions in organic molecules with high intensity laser radiation. *IEEE J. Quant. Electron*, QE-3 :58, 1967.
- [26] W. F. Sun, C. C. Byeon, C. M. Lawson, G. M. Gray, and D. Y. Wang. Third-order nonlinear optical properties of an expanded porphyrin cadmium complex. *Appl. Phys. Lett*, 77 :1759–1761, 2000.
- [27] T. H. Wei, D. J. Hagan, M. J. Sence, E. W. V. Stryland, J. W. Perry, and D. R. Coulter. Direct measurement of non-linear absorption and refraction in solutions of phtalocyanines. *App. Phys B*, 54 :46, 1992.
- [28] D. R. Coulter, V. M Miskowski, J. Perry, T. H. Wei, E. W. Van . Stryland, and D. J. Hagan. Materials for optical switches. *SPIE : Isolators and Limiters*, 1105 :42–51, 1989.
- [29] L. W. Tutt and A. Kost. Optical limiting performance of c_{60} and c_{70} solutions. *Nature*, 356 :225–226, 1992.
- [30] D. C. Hutchings, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, and E. W. Van. Stryland. Kramers kronig relations in nonlinear optics. *Optical and Quantum Electronics*, 24 :1–30, 1992.
- [31] N. Bloembergen. *Nonlinear Optics*. World Scientific, 1996.
- [32] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron*, 26 :760–769, 1990.
- [33] S. A. Asher, S. Y. Chang, A. Tse, L. Liu, G. Pan, Z. Wu, and P. Li. Optically nonlinear crystalline colloidal self assembled submicron periodic structures for optical limiters. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 374 :196–201, 1994.
- [34] K. Mansour and E. W. Van. Stryland. Nonlinear optical properties of carbon black suspension. *J. Opt. Soc. Am. B*, 9 :7, 1992.
- [35] T. Xia, A. Dogariu, K. Mansour, D. J. Hagan, A. A. Said, E. W. Stryland, and S. Shi. Nonlinear response and optical limiting in inorganic metal cluster $mo_2ag_4(pph_3)_4$ solutions. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15 :1497–1501, 1998.
- [36] L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, and F. Hache. Singlewall carbon nanotubes for optical limiting. *Chem. Phys. Lett*, 307 :317–319, 1999.
- [37] M. Cronin-Golomb and A. Yariv. Optical limiters using photorefractive nonlinearities. *J. Appl. Phys.*, 57 :4906, 1985.
- [38] S.W. McCahon and M.B. Klein. Coherent beam excisors using the photorefractive effect in $batio_3$. *Proc. SPIE. Materials for Optical Switches. Isolators and Limiters*, 1105 :119–124, 1989.
- [39] S. Kawata, H. B. Sun, T. Tianaka, and K. Takada. Finer features for functional microdevices. *Nature*, 412 :697–698, 2001.

- [40] W. Zhou, M. K. Stephen, L. B. Kevin, T. Yu, J. K. Cammack, K. O. Christopher, W. P. Joseph, and R. M. Seth. An efficient two-photon-generated photoacid applied to positive-tone 3d microfabrication. *Science*, 296 :1106–1109, 2002.
- [41] G. S. He, L. Yuan, N. Cheng, J. D. Bhawalkar, P. N. Prasad, L. L. Brott, S. J. Clarson, and B. A. Reinhardt. Nonlinear optical properties of a new chromophore. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14 :1079–1087, 1997.
- [42] D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis. Three-dimensional optical storage memory. *Science*, 245 :843–846, 1989.
- [43] J. H. Strickler and W. W. Webb. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. *Opt. Lett.*, 16 :1780–1782, 1991.
- [44] W. Denk, J. H. Strickler, and W. W. Webb. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 248 :73–76, 1990.
- [45] J. E. Ehrlich, X. L. Wu, I. Y. S. Lee, Z. Y. Hu, H. Rockel, S. R. Marder, and J. W. Perry. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes. *Opt. Lett*, 22 :1843–1845, 1997.
- [46] G. S. He, J. D. Bhawalkar, P. N. Prasad, and B. A. Reinhardt. Three-photon-absorption-induced fluorescence and optical limiting effects in an organic compound. *Opt. Lett*, 20 :1524–1526, 1995.
- [47] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Bredas, J. E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Rockel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X.-L. Wu, and C. Xu. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. *Science*, 281 :1653–1656, 1998.
- [48] R.J. Collins, D.F. Nelson, A.L. Schawlow, W. Bond, C.G.B. Garrett, and W. Kaiser. Coherence, narrowing, directionality, and relaxation oscillations in the light emission from ruby. *Phys. Rev. Lett*, 5 :303, 1960.
- [49] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett*, 7 :118, 1961.
- [50] J. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Phys. Rev. Lett*, 127 :1918–1939, 1962.
- [51] R.W. Terhune, P.D. Maker, and C.M. Savage. Optical harmonic generation in calcite. *Phys. Rev. Lett*, 8 :404, 1962.
- [52] J.E. Geusic, S.K. Kurtz, T.J. Nelson, and S.H. Wemple. Nonlinear dielectric properties of KtAO_3 near its curie point. *App. Phys. Lett*, 2 :185, 1963.
- [53] M. Goppert-Mayer. Elementary processes with two quantum jumps. *Annalen der Physik*, 9 :273–294, 1931.
- [54] W. Kaiser and C. G. B. Garrett. Two-photon excitation in CaF_2 : Eu^{++} . *Phys. Rev. Lett*, 7 :229–231, 1961.
- [55] W. Denk, J. H. Strickler, and W. W. Webb. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Opt. Com*, 248 :73–76, 1990.
- [56] M. Minsky. *Microscopy apparatus*. US Patent, 1957.
- [57] M. Minsky. *Memoir on inventing the confocal scanning microscope*. M. Scanning, 1988.
- [58] F. Helmchen and W. Denk. Deep tissue two-photon microscopy. *Nature Meth*, 2 :932, 2005.
- [59] B. A. Molitoris and R. M. Sandoval. Intravital multiphoton microscopy of dynamic renal processes. *Am. J. Physiol. Renal Physiol*, 288 :1084–1089, 2005.

- [60] Chris Xu, R. M. Williams, Warren Zipfel, and W. W. Webb. Multiphoton excitation cross-sections of molecular fluorophores. *Bioimaging*, 4 :198–207, 1996.
- [61] M. J. Miller, S. H. Wei, I. Parker, and M. D. Cahalan. Two-photon imaging of lymphocyte mobility and antigen response in intact lymph node. *Science*, 296 :18691879, 2002.
- [62] L. H. Laiho, S. Pelet, T. M. Hancewicz, P. D. Kaplan, and P. T. So. Two-photon 3d mapping of ex vivo human skin endogenous fluorescence species based on fluorescence emission spectra. *J. Biomed. Opt*, 10 :240, 2005.
- [63] E. S. Wu, J. H. Strickler, W. R. Harrell, and W. W. Webb. Two-photon lithography for microelectronic application. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 1992*, 1674 :776–782, 1992.
- [64] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada. Finer features for functional microdevices. *Nature*, 412 :697–698, 2001.
- [65] K. S. Lee, D. Y. Yang, S. H. Park, and R. H. Kim. Scaling laws of voxels in the two-photon photopolymerization nanofabrication. *Polym. Adv. Technol*, 412 :72–82, 2006.
- [66] B. N. Chichkov. Laser micro-machining, short pulse laser processing. *IEEE :Conference on lasers and electro-optics Europe*, 352 :120–125, 2005.
- [67] X. M. Wang, G. Zhou, D. Wang, C. Wang, Q. Fang, and M. Jiang. Synthesis of new symmetrically substituted stilbenes with large multiphoton absorption cross section and strong two-photon-induced blue fluorescence. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 74 :19771982, 2001.
- [68] X. Zhou, A.-M. Ren, J.-K. Feng, X.-J. Liu, J. Zhang, and J. Liu. One and two-photon absorption properties of novel multi-branched molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 47 :4346–4352, 2002.
- [69] D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise, and W. W. Webb. Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo. *Science*, 300 :1434, 2003.
- [70] D. Day and M. Gu. Effects of refractive-index mismatch on three-dimensional optical storage density in a two-photon bleaching polymer. *Appl. Opt*, 37 :62996304, 1998.
- [71] E. P. Walker, Y. Zhang, A. Dvornikov, P. Rentzepis, and S. Esener. Two-photon volumetric optical disk storage systems : experimental results and potentials. *Optics in Computing*, 9 :47, 2003.
- [72] W. G. Fisher, W. R. Partridge, Jr. C. Dees, and E. A. Wachte. Simultaneous two-photon activation of type-i photodynamic therapy agents. *Photochem. Photobiol*, 66 :141155, 1997.
- [73] J. D. Bhawalkar, G. S. He, and P. N. Prasad. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. *Reports on Progress in Physics*, 59 :1041–1070, 1996.
- [74] P. L. Baldeck, Y. Morel, C. Andraud, J. F. Nicoud, and A. Ibanez. Optical power limiting based on two-photon absorption : A step toward practical devices. *Photonics Science*, 4 :5–8, 1999.
- [75] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, and R. J. Jones. Synthesis and structure of (cis)-[1-ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl)ethylene] :an organotransition metal compound with a large second-order optical nonlinearity. *Nature*, 330 :6146, 1987.
- [76] J. Qin, D. Liu, C. Dai, C. Chen, B. Wu, C. Yang, and C. Zhan. Influence of the molecular configuration on second-order nonlinear optical properties of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 65 :188, 1999.

- [77] S. Di Bella and I. Fragala. Synthesis and second-order nonlinear optical properties of bis(salicylaldiminato)m(ii) metalloorganic materials. *Synthetic Metals*, 115 :191–196, 2000.
- [78] I. S. Lee, D. S. Choi, D. M. Shin, Y. K. Chung, and C. H. Choi. Preparation of thiophene-coordinated ruthenium complexes for nonlinear optics. *Organometallics*, 23 :1875–1879, 2004.
- [79] K. Senechal, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, and J. Zyss. Zinc(ii) as a versatile template for the design of dipolar and octupolar nlo-phores. *Journal of the American Chemical Society*, 124 :4560–4561, 2002.
- [80] B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, and A. Persoons. Efficient, reversible redox switching of molecular first hyperpolarizabilities in ruthenium(ii) complexes possessing large quadratic optical nonlinearities. *Angewandte Chemie*, 38 :366–369, 1999.
- [81] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Brédas, J.E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A.A.Heikal, S.E. Hess, T. Kogej, M.D. Levin, S.R. Marder, D. McCord-Maughon, J.W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W.W. Webb, X.-L. Wu, and C. Xu. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. *Science*, 281 :1653–1656, 1998.
- [82] R. Anemian, Y Y. Morel, P. L. Baldeck, B. Paci, K. Kretsch, J.-M. Nunzi, and C. Andraud. Optical limiting in the visible range : molecular engineering around n4,n4'-bis(4-methoxyphenyl)-n4,n4'-diphenyl-4,4'-diaminobiphenyl. *Mat. Chem*, 13 :2157–2163, 2003.
- [83] C. W. Spangler. Recent development in the design of organic materials for optical power limiting. *Mat. Chem*, 9 :2013–2020, 1999.
- [84] M. G. Silly, L. Porres, O. Mongin, P. A. Chollet, and M. Blanchard-Desce. Optical limiting in the red-nir range with soluble two-photon absorbing molecules. *Chem. Phys. Lett*, 379 :74–80, 2003.
- [85] L. Deng and H.-K. Liu. Nonlinear optical limiting of the azo methyl-red doped nematic liquid crystalline films. *Optical Engineering*, 42 :2936–2941, 2003.
- [86] A. C. Walker, A. K. Kar, J. Wei, U. Keller, and S. D. Smith. All optical power limiting of co₂ laser pulses using cascaded optical bistable elements. *Appl. Phys. Lett*, 48 :683–685, 1986.
- [87] I. C. Khoo and H. Li. Nonlinear optical propagation and self-limiting effect in liquid-crystalline fibers. *Appl. Phys. B : Lasers Opt*, 59 :573–580, 1994.
- [88] R. Vestberg, R. Westlund, A. Eriksson, C. Lopes, M. Carlsson, B. Eliasson, E. Glimsdal, M. Lindgren, and E. Malmström. Materials with organic or organometallic functions and their interaction with light. *Macromolecules*, 39 :2238–2246, 2006.
- [89] J. P. Mercier and P. Godard. *Chimie organique (une initiation)*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1995.
- [90] M. G. Kuzyk and C. W. Dirk. *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*. Marcel Dekker, 1998.
- [91] J. L. Oudar and D. S. Chemla. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *J. Chem. Phys*, 66 :2664, 1977.
- [92] A. Moliton. *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*. Collection technique et scientifique des télécommunications, 2003.
- [93] B. A. Reinhardt, L. L. Brott, S. J. Clarson, A. G. Dillard, J. C. Bhatt, R. Kannan, L. Yuan, G. S. He, and P. N. Prasad. Highly active two-photon dyes : design, synthesis, and characterization toward application. *Chem. Mater*, 10 :1863–1874, 1998.

- [94] K. D. Belfield, A. R. Morales, B.-S. Kang, J. M. Hales, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, V. M. Chapela, and J. Percino. Synthesis and characterization and optical properties of new two-photon-absorbing fluorene derivatives. *Chem. Mater*, 16 :4634–4641, 2004.
- [95] S. Delysse, P. Raimond, and J.-M. Nunzi. Two-photon absorption in noncentrosymmetric dyes. *Chem. Phys*, 219 :341–351, 1997.
- [96] P. Feneyrou, O. Doclot, D. Block, P. L. Baldeck, S. Delysse, and J. M. Nunzi. Characterization of the two-photon absorption resonance that is due to the internal charge transfer transition of a push-pull molecule, 4-(diethylamino)-b-nitrostyrene. *Opt. Lett*, 22 :1132–1134, 1997.
- [97] J. W. Perry, S. Barlow, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, Z.-Y. Hu, I.-Y. S. Lee, K. Mansour, S. R. Marder, H. Röckel, M. Rumi, S. Thayumanavan, and X. L. Wu. Two-photon and higher-order absorptions and optical limiting properties of bis-donor substituted conjugated organic chromophores. *Nonlinear Optics*, 21 :225–243, 1999.
- [98] F. Lincker, P. Masson, J.-F. Nicoud, P. Didier, L. Guidoni, and J.-Y. Bigot. Synthesis and characterization of efficient two-photon absorption chromophores with increased dimensionality. *Nonlinear Optics*, 14 :319–329, 2005.
- [99] K. D. Belfield, A. R. Morales, J. M. Hales, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, V. M. Chapela, and J. Percino. Linear and two-photon photophysical properties of a series of symmetrical diphenylaminofluorenes. *Chem. Mater*, 16 :2267–2273, 2004.
- [100] O. Mongin, L. Porrès, L. Moreaux, J. Mertz, and M. Blanchard-Desce. Synthesis and photophysical properties of new conjugated fluorophores designed for two-photon-excited fluorescence. *Org. Lett*, 4 :719–722, 2002.
- [101] I. Cohanoschi, K. D. elfield, and F. E. Hernandez. Three-photon absorption enhancement in symmetrical charge transfer pull-pull fluorene derivatives. *Chem. Phys. Lett*, 406 :462–466, 2005.
- [102] R. Kannan, G. S. He, L. Yuan, F. Xu, P. N. Prasad, A. G. Dombroskie, B. A. Reinhardt, J. W. Baur, R. A. Vaia, and L.-S. Tan. Diphenylaminofluorene-based two-photon-absorbing chromophores with various p-electron acceptors. *Chem. Mat*, 13 :1896–1904, 2001.
- [103] J. M. Hales, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, K. J. Schafer, A. R. Morales, K. D. Belfield, P. Pacher, O. Kwon, E. Zojer, and J. L. Bredas. Resonant enhancement of two photon absorption in substituted fluorene molecules. *J. Chem. Phys*, 121 :3152–3160, 2004.
- [104] P.-A. Chollet, V. Dumarcher, J.-M. Nunzi, P. Feneyrou, and P. L. Baldeck. Dispersion of optical power limiting in stilbene 3 solutions. *Nonlinear Optics*, 21 :299–308, 1999.
- [105] O.-K. Kim, K.-S. Lee, H. Y. Woo, K.-S. Kim, G. S. He, J. Swiatkiewicz, and P. N. Prasad. New class of two-photon-absorbing chromophores based on dithienothiophene. *Chemistry of Materials*, 12 :284–286, 2000.
- [106] B. Paci, J.-M. Nunzi, R. Anemian, C. Andraud, A. Collet, Y. Morel, and P. Baldeck. Molecular engineering of organic materials for nonlinear absorption in the visible range : The excited states of tetraphenyl-diamine derivatives. *Applied Optics*, 2 :268–271, 2000.
- [107] L. Ventelon, S. Charier, L. Moreaux, J. Mertz, and M. Blanchard-Desce. Nanoscale push-push dihydrophenanthrene derivatives as novel fluorophores for two-photon-excited fluorescence. *Angewandte Chemie*, 40 :2098–2101, 2001.
- [108] S. K. Lee, W. J. Yang, J. J. Choi, C. H. Kim, S.-J. Jeon, and B. R. Cho. 2,6-bis[4-(pdihexylaminostyryl) styryl]anthracene derivatives with large two-photon cross sections. *Org. Lett*, 7 :323–326, 2005.

- [109] K. Kamada, K. Ohta, Y. Iwase, and K. Kondo. Two-photon absorption properties of symmetric substituted diacetylene : drastic enhancement of the cross section near the one photon absorption peak. *Chem. Phys. Lett*, 372 :386–393, 2003.
- [110] S. J. Chung, K. S. Kim, T. H. Lin, G. S. He, J. Swiatkiewicz, and P. N. Prasad. Cooperative enhancement of two-photon absorption in multi-branched structures. *J. Phys. Chem. B*, 103 :10741–10745, 1999.
- [111] P. Macak, Y. Luo, P. Norman, and H. Agren. Electronic and vibronic contributions to two-photon absorption of molecules with multi-branched structures. *J. Chem. Phys*, 113 :7055–7061, 2000.
- [112] C. Katan, F. Terenziani, C. Le Droumaguet, O. Mongin, M. H. V. Werts, S. Tretiak, and M. Blanchard-Desce. Branching of dipolar chromophores : effects on linear and nonlinear optical properties. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 5935 :13–27, 2005.
- [113] A. Abbotto, L. Beverina, S. Bradamante, A. Facchetti, G. A. Pagani, R. Bozio, C. Ferrante, D. Pedron, and R. Signorini. Design and synthesis of heterocyclic multi-branched dyes for two-photon absorption. *Synthetic Metals*, 139 :795–797, 2003.
- [114] Y. Morel, A. Irimia, P. Najechalski, Y. Kervella, O. Stephan, P. L. Baldeck, and C. Andraud. Two-photon absorption and optical power limiting of bifluorene molecule. *J. Chem. Phys*, 114 :5391–5396, 2001.
- [115] D. Beljonne, W. Wenseleers, E. Zojer, Z. G. Shuai, H. Vogel, S. J. K. Pond, J. W. Perry, S. R. Marder, and J. L. Bredas. Role of dimensionality on the two-photon absorption response of conjugated molecules : The case of octupolar compounds. *Advanced Functional Materials*, 12 :631–641, 2002.
- [116] C. Katan, F. Terenziani, O. Mongin, M. H. V. Werts, L. Porrès, T. Pons, J. Mertz, S. Tretiak, and M. Blanchard-Desce. Effects of (multi)branching of dipolar chromophores on photophysical properties and two-photon absorption. *J. Phys. Chem. A*, 109 :3024–3037, 2005.
- [117] R. Fortrie. *Etude théorique des propriétés d'absorption à deux photons des oligomères et des dendrimères du 9,9-dihexylfluorène*. Thèse de l'École Normale Supérieure de Lyon, 2005.
- [118] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, and F. Voegtle. *Dendritic Molecules : Concepts, Syntheses, Perspectives*. Editors, 1996.
- [119] C. J. Hawker, R. Lee, and J. M. J. Frechet. One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters. *J. Am. Chem. Soc*, 113 :4583–8, 1991.
- [120] J. P. Majoral and A. M. Caminade. Phosphorus molecular trees (dendrimers) : a coming forest of applications. *Actualite Chimique*, 114 :13–18, 1996.
- [121] P. G. De Gennes and H. Hervet. Statistics of “starburst” polymers. *Journal de Physique*, 44 :351–60, 1983.
- [122] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Editors, 1953.
- [123] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, and P. Smith. A new class of polymers : starburst-dendritic macromolecules. *Polymer Journal (Tokyo, Japan)*, 17 :117–32, 1985.
- [124] W. B. Turnbull, S. A. Klavidouiris, and J. F. Stoddart. Glycodendrimers based on cellobiosyl-derived monomers. *Chem. Eur*, 8 :2988, 2002.
- [125] J. Losada, I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, and M. Barranco. *Anal. Chim. Acta*, 338 :191, 1997.

- [126] G. M. Stewart and M. A. Fox. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 :3978, 1996.
- [127] O. Mongin, J. Brunel, L. Porres, and M. Blanchard-Desce. Synthesis and two-photon absorption of triphenylbenzene-cored dendritic chromophores. *Tetrahedron Letters*, 44 :2813–2816, 2003.
- [128] R. Vestberg, E. Malmstroem, and A. Hult. Dendritic polyesters for optical applications. *Organic Nanophotonics*, 100 :169–176, 2003.
- [129] R. Vestberg, E. Malmstroem, A. Eriksson, C. Lopes, and P. Lindgren. Novel dendrimer-capped pt-acetylides for optical power limiting. *Proceedings of SPIE : Optical Materials in defence Systems Technology*, 5621 :126, 2004.
- [130] C. Barsu. *Ingénierie moléculaire pour l'optique non linéaire : dendrimères à base de fluorène pour l'absorption à deux photons et molécules dipolaires pour l'imagerie biologique*. Thèse de l'École Normale Supérieure de Lyon, 2006.
- [131] C. Girardot. *Synthèse et propriétés optique linéaire et non linéaire du troisième ordre de complexes de coordination à ligands 5-oligofluorène-phénanthroline*. Thèse de l'École Normale Supérieure de Lyon, 2005.
- [132] W. B. Tolman. *Activation of Small Molecules : Organometallic and Bioinorganic Perspectives*. Wiley, 2006.
- [133] R. B. Jordan. *Reaction mechanisms of inorganic and organometallic systems*. Oxford University Press, 2007.
- [134] R. H. Crabtree. *The organometallic chemistry of the transition metals*. Wiley, 2005.
- [135] M. Yanagida, L. P. Singh, K. Sayama, K. Hara, R. Katoh, H. Sugihara, H. Arakawa, M. K. Nazeeruddin, and M. Gratzel. *J. Chem. Soc.*, 260 :2817, 2000.
- [136] M. Pizzotti, R. Ugo, C. Dragonetti, E. Annoni, F. Demartin, and P. Mussini. *Organometallics*, 22 :4001–4011, 2003.
- [137] D. Roberto, R. Ugo, F. Tessore, E. Lucenti, S. Quici, S. Vezza, P. C. Fantucci, I. Invernizzi, S. Bruni, I. Ledoux-Rak, and J. Zyss. *Organometallics*, 21 :161–170, 2002.
- [138] S. L. Murov, I. Carmichael, and G. L. Hug. *Handbook of Photochemistry*. Marcel Dekker Inc, 1993.
- [139] G. Orellana and A. M. Braun. Quantum yields of $^3\text{mlet}$ state formation and triplet-triplet absorption spectra of ru(ii) tris-chelate complexes. *J. Photochem. Photobiol.*, 48 :277–289, 1989.
- [140] I. Wang, P. L. Baldeck, C. Martineau, G. Lemerrier, J. C. Mulatier, and C. Andraud. Photoinitiators for polymerization at 532 nm and 1064 nm by two-photon absorption and evaluation of their initiation efficiency using microlasers. *Nonlinear Optics*, 32 :161–173, 2004.
- [141] A. Harriman, G. Izzet, S. Goeb, A. de Nicola, and R. Ziessel. Photophysical properties of ruthenium (ii) tris(2,2'-bipyridine) complexes bearing conjugated thiophene appendages. *Inorg. Chem.*, 45 :9729–9741, 2006.
- [142] R. Stevens, C. Nguyen, A. Cassell, L. Delzeit, M. Meyyappan, and J. Hana. Improved fabrication approach for carbon nanotube probe devices. *Applied Physics Letters*, 7 :3453, 2000.
- [143] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science*, 290 :1331, 2000.

- [144] J.-M. Bonard, N. Weiss, H. Kind, T. Stöckli, L. Forró, K. Kern, and A. Châtelain. Tuning the field emission properties of patterned carbon nanotube films. *Advanced Materials*, 13 :184, 2003.
- [145] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature*, 424 :654, 2003.
- [146] J. M. Kinaret, T. Nord, and S. Viefers. A carbon-nanotube-based nanorelay. *Applied Physics Letters*, 82 :1287, 2003.
- [147] M. Kociak, A. Yu. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I.I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V.T. Volkov, L. Vaccarini, and H. Bouchiat. Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 86 :2416, 2001.
- [148] H.-M. So, K. Won, Y.H. Kim, B.-K. Kim, B.H. Ryu, P.S. Na, H. Kim, and J.-O. Lee. Swnt biosensors using aptamers as molecular recognition elements. *Journal of the American Chemical Society*, 127 :11906, 2005.
- [149] L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Hache, F. Bacou, M. Andrieux, F. Lafonta, C. Journet, C. Goze, M. Brunet, and P. Bernier. Optical limiting properties of single-wall carbon nanotubes. *Optics Communications*, 174 :271–275, 2000.
- [150] L. Vivien, D. Riehl, J. F. Delouis, J. A. Delaire, F. Hache, and E. Anglaret. Picosecond and nanosecond polychromatic pump-probe studies of bubble growth in carbon-nanotube suspensions. *Journal of the Optical Society of America B*, 19 :208–214, 2002.
- [151] J. L. Bahr and J. M. Tour. Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 12 :1952–1958, 2002.
- [152] A. Hirsch. Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie*, 41 :1853–1859, 2002.
- [153] Y.-P. Sun, K. Fu, Y. Lin, and W. Huang. Functionalized carbon nanotubes : properties and applications. *Accounts of chemical research*, 35 :1096–104, 2002.
- [154] N. Mackiewicz, G. Surendran, H. Remita, B. Keita, G. Zhang, L. Nadjo, A. Hagège, E. Doris, and C. Mioskowski. Supramolecular self-assembly of amphiphiles on carbon nanotubes : A versatile strategy for the construction of cnt/metal nanohybrids application to electrocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 :8110–8111, 2008.
- [155] C. R. Guliano and L. D. Hess. Nonlinear absorption of light : Optical saturation of electronic transitions in organic molecules with high intensity laser radiation. *J. Quant. Electron*, QE-3 :358–367, 1967.
- [156] J. S. Shirk, R. G. S. Pong, F. J. Bartoli, and A. W. Snow. Optical limiter using a lead phthalocyanine. *Appl. Phys. Lett*, 63 :1880, 1993.
- [157] R. B. Martin, H. Li, L. Gu, S. Kumar, C. M. Sanders, and Y. Sun. Superior optical limiting performance of simple metalloporphyrin derivatives. *Optical Materials*, 27 :1340–1345, 2005.
- [158] Y. Hongan, C. Qing, W. Yiqun, H. Chunying, Z. Xia, Z. Jianhong, W. Yuxiao, and S. Yinglin. Optical limiting of metallic naphthalocyanine compound. *Mat. Lett*, 57 :3302–3333, 2003.
- [159] Z. Tian, C. He, C. Liu, W. Yang, J. Yao, Y. Nie, Q. Gong, and Y. Liu. Optical limiting properties of nanoparticles from a copper phthalocyanine-fullerene dyad. *Mat. Chem. Phys*, 94 :444–448, 2005.
- [160] Z. Guo, F. Du, D. Ren, Y. Chen, J. Zheng, Z. Liu, and J. Tian. Covalently porphyrin-functionnalized single walled carbon nanotubes : a novel photoactive and optical limiting donor acceptor nanohybrid. *J. Mater. Chem*, 16 :3021–3030, 2006.

- [161] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56, 1991.
- [162] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. c_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 :162–163, 1985.
- [163] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363 :603–605, 1993.
- [164] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, and R. Saito. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon* 40, 65 :2043, 2002.
- [165] P. M. Ajayan. Nanotubes from carbon. *Chemical Review*, 99 :1787, 1999.
- [166] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents, and P. L. McEuen. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. *Nature*, 397 :598, 1999.
- [167] A. B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, and R. H. Baughman. Super-tough carbon-nanotube fibres. *Nature*, 423 :703, 2003.
- [168] A. Star, J.-C.P. Gabriel, K. Bradley, and G. Gruner. Electronic detection of specific protein binding using nanotube fet devices. *Nano Letters* 3, 459 :754, 2003.
- [169] M. Monthieux, B. W. Smith, B. Burteaux, A. Claye, J. Fisher, and D. E. Luzzi. Sensitivity of single-wall nanotubes to chemical processing : An electron microscopy investigation. *Carbon*, 39 :1261–1272, 2001.
- [170] H. Allouche and M. Monthieux. Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon onto carbon nanotubes ii - structure and texture. *Carbon*, 43 :1649–1652, 2003.
- [171] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60 :2204, 1992.
- [172] N. Hamada, S. I. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensionnal conductors : graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett*, 68 :1579, 1992.
- [173] Ph. Lambin, A. Fonseca, J.P. Vigneron, J.B. Nagy, and A.A. Lucas. Structural and electronic properties of bent carbon nanotubes. *Chemical Physical Letters*, 245 :85, 1995.
- [174] Y. Ando, X. Zhao, S. Inoue, T. Suzuki, and T. Kadoya. Mass production of high-quality single-wall carbon nanotubes by $h_2 - n_2$ arc discharge. *Diamond and Related Materials*, 14 :729, 2005.
- [175] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 388 :605–607, 1993.
- [176] D. Zhou, S. Seraphin, and S. Wang. Single-walled carbon nanotubes growing radially from yc_2 particles. *Applied Physics Letters*, 65 :1593, 1994.
- [177] Y. Saito, K. Kawabata, and M. Okuda. Single-layered carbon nanotubes synthesized by catalytic assistance of rare-earths in a carbon arc. *Journal of Physical Chemistry*, 99 :1607, 1995.
- [178] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, and T. Matsumoto. Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (ru, rh, pd, os, ir, pt) by arc discharge. *Journal of Applied Physics*, 80 :3062, 1996.
- [179] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358 :220, 1992.
- [180] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243 :49, 1995.

- [181] L. M. de la Chapelle, J. Gavillet, J. L. Cochon, M. Ory, S. Lefrant, A. Loiseau, and D. Pigache. A continuous wave CO_2 laser reactor for nanotube synthesis. *Proc. Electronic Properties Novel Materials-XVI Int. Winterschool*, 486 :237–240, 1999.
- [182] L. Alvarez. *Mécanismes de croissance et étude vibrationnelle par spectroscopie Raman des nanotubes de carbone par la méthode solaire*. Thèse de l'Université Montpellier II, 2000.
- [183] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 260 :471, 1996.
- [184] X. Sun, Q. Yu, G. Q. Xu, T. S. A. Hor, and W. Ji. Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett*, 73 :3632–3634, 1998.
- [185] Cécilia Menard. *Nanotubes de carbone : Applications à la limitation optique, la nanoélectronique et développement de nouvelles méthodes de fonctionnalisation*. Thèse de l'Université Paris XI, 2005.
- [186] N. Izard C. Menard, D. Riehl, E. Doris, C. Mioskowski, and E. Anglaret. *E. Chem. Phys. Lett*, 391 :124, 2004.
- [187] D. Riehl, N. Izard, L. Vivien, E. Anglaret, E. Doris, C. Ménard, C. Mioskowski, L. Porrès, O. Mongin, M. Charlot, M. Blanchard-Desce, R. Anémian, J.-C. Mulatier, C. Barsu, and C. Andraud. Broadband optical limiting optimisation by combination of carbon nanotubes and two-photon absorbing chromophores in liquids. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng*, 5214 :124–134, 2003.
- [188] C. J. Ackerson, P. D. Jadzinsky, and G. J. Jensen R. D. Kornberg. *J. Am. Chem. Soc*, 128 :2635, 2006.
- [189] M. Malecki, A. Hsu, L. Truong, and S. Sanchez. *S. PNAS*, 99 :213, 2002.
- [190] M. C. Daniel and D. Astruc. *Chem. Rev*, 104 :293, 2004.
- [191] Y. Liu, S. Wu, H. Ju, and L. Xu. *Electroanalysis*, 19 :986, 2007.
- [192] R. Zhang and X. Wang. *Chem. Mater*, 19 :976, 2007.
- [193] S. S. Kumar, C. S. Kumar, J. Mathiyarasu, and K. L. Phani. *Langmuir*, 23 :3401, 2007.
- [194] Francois L., M. Mostafavi, J. Belloni, J. F. Delouis, J. Delaire, and P. Feyneyrou. Optical limiting induced by gold clusters : 1. size effect. *J. Phys. Chem. B*, 6133 :104, 2000.
- [195] L. Francois. *Mécanisme de la limitation optique des agrégats métalliques synthétisés par voie radiolytique*. Thèse de l'Université Paris XI, 2000.
- [196] K. M. Nashold, A. Sher, R. L. Sharpless, and D. P. Walter. *Non Lin. Opt*, 27 :101, 2001.
- [197] R. Philip, S. Majumdar, H. Ramachandran, N. Sandhyarani, and T. Pradeep. *Non Lin. Opt*, 27 :357, 2001.
- [198] S. Qu, C. Du, Y. Song, Y. Wang, Y. Gao, L. Liu, Y. Li, and D. Zhu. *Chem. Phys. Lett*, 356 :403, 2002.
- [199] K. C. Chin, A. Gohel, W. Z. Chen, H. I. Elim, W. Ji, G. L. Chong, C. H. Sow, and A. T. S. Wee. *Chem. Phys. Lett*, 409 :85, 2005.
- [200] X. Zhang, X. Yu, Y. Sun, Y. Wu, Y. Feng, X. Tao, and M. Jiang. Synthesis and nonlinear optical properties of a new d-p-a two-photon photopolymerization initiator. *Mat. Lett*, 59 :3485–3488, 2005.
- [201] Francois L., M. Mostafavi, J. Belloni, J. F. Delouis, J. Delaire, and P. Feyneyrou. Size dependent efficiency of optical limiting induced by gold clusters. *Non Lin. Opt*, 1336 :126, 2000.

- [202] Y. Gao, Q. Chang, H. Ye, W. Jiao, Y. Li, Y. Wang, Y. Song, and D. Zhu. *Chem. Phys*, 336 :99, 2007.
- [203] H. Wang, X. Sun, Y. Ye, and S. Qiu. *Power Sources*, 161 :839, 2006.
- [204] S. D. Oh, K. R. Yoon, S. H. Choi, A. Gopalan, K. P. Lee, S. H. Sohn, H. D. Kang, and I. S. Choi. *J. Non-Crystal. Sol*, 352 :355, 2006.
- [205] Z. Q. Tian, S. P. Jiang, Y. M. Liang, and P. K. J. Shen. *Phys. Chem. B*, 110 :5343, 2006.
- [206] V. N. Bezmelnitsin, A. V. Eletsii, and E. V. Stepanov. *J. Phys. Chem*, 98 :6665–6667, 1994.
- [207] S. Talukdar, P. Pradhan, and A. Banerji. *Fullerene Sci. and Technol*, 5 :547–557, 1997.
- [208] M. T. Beck. *Pure and Appl. Chem*, 70 :1881–1887, 1998.
- [209] W. A. Scrivens and J. M. Tour. *J. Chem. Soc*, 20 :1207–1209, 1993.
- [210] Y. Marcus, A. L. Smith, M. V. Korobov, A. L. Mirakyan, N. V. Avramenko, and E. B. Stukalin. *J. Phys. Chem. B*, 105 :2499–2506, 2001.
- [211] J. W. Arbogast. *J. Phys. Chem*, 95 :11–12, 1991.
- [212] T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, and S. Karoshima. *Chem. Phys. Lett*, 6 :501, 1992.
- [213] L. Yang, R. Dorsinville, and R. Alfano. *Chem. Phys. Lett*, 226 :605–609, 1994.
- [214] B. Ma, J. E. Riggs, and Y. P. Sun. Photophysical and nonlinear absorptive optical limiting properties of [60]fullerene dimer and poly[60]fullerene polymer. *Carbon*, 102 :5999–6009, 1998.
- [215] R. V. Bensasson, T. Hill, C. Lambert, E. J. Land, S. Leach, and T. G. Truscott. Pulse radiolysis study of buckminsterfullerene in benzene solution. assignment of the c_{60} triplet-triplet absorption spectrum. *Chem. Phys. Lett*, 201 :203–206, 1993.
- [216] Bingel. *C. Chem. Ber*, 126 :1657, 1993.
- [217] L. Dunsch, F. Ziegls, C. Siedschlag, and J. Mattay. ESR spectroscopy of the c_{60} cation produced by photoinduced electron transfer. *Chem. Eur. J*, 6 :19, 2000.
- [218] M. Apostole. On the energy spectrum of the c_{60}^- fullerene anion. *J. Theor. Phys*, 8 :1226–1229, 1995.
- [219] S. Nonell, J. W. Arbogast, and C. S. foote. Production of c_{60} radical cation by photosensitized electron transfer. *J. Phys. Chem*, 96 :4169–4170, 1992.
- [220] L. Huang and T. D. Krauss. Quantized bimolecular auger recombination of excitons in single-walled carbon nanotubes. *PRL*, 96 :407, 2006.
- [221] E. Fron, G. Schweitzer, J. Jacob, A. V. Vooren, D. Beljonne, K. Mullen, J. Hofkens, M. V. D. Auweraer, and F. C. De Schryver. Singlet-singlet annihilation leading to a charge transfer intermediate in chromophore-end-capped pentaphenylenes. *Chem. Phys. Chem*, 8 :1386–1393, 2007.

Résumé : La protection des systèmes d'observations contre les lasers impulsionnels et accordables en longueurs d'onde passe par l'utilisation de matériaux non linéaires auto-activés. Parmi ces matériaux, les absorbeurs à deux photons (ADP), qui suscitent un intérêt croissant de par les nombreuses applications, constituent une solution intéressante pour obtenir des limiteurs présentant une bonne transparence et une réponse rapide. Dans une première partie, nous étudions différentes familles de chromophores ADP pour la limitation optique : systèmes branchés purement organiques à base de fluorène (molécules octupolaires et en "V", dendrimères) optimisés pour le visible, et complexes organométalliques pour le proche infrarouge. Nous présentons et discutons en détail les mesures de limitation optique que nous avons effectuées sur ces chromophores. Dans une seconde partie, une nouvelle voie reposant sur la combinaison de nanotubes de carbones avec d'autres matériaux optiquement non linéaires est explorée afin d'induire des effets coopératifs susceptibles d'améliorer les performances de limitation optique. Nous nous sommes d'abord intéressés à des nanotubes de carbone combinés avec des nano-particules d'or, puis nous nous sommes focalisés sur l'étude d'un nouveau système hybride nanotube de carbone/fullerène C_{60} . Dans ce dernier système, les chromophores C_{60} absorbeurs saturables inverses (ASI) sont directement greffés à la surface des nanotubes. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence un effet coopératif résonnant entre les deux entités, pour lequel nous proposons une interprétation physique basée sur un mécanisme de recombinaison Auger. Grâce aux possibilités de l'ingénierie moléculaire développée dans ces études, plusieurs composés ont révélé de grandes capacités de limitation optique dans une large gamme du visible au proche infrarouge. Une combinaison associant deux types de limiteurs optiques - ASI et matériau diffusant - a également permis d'accéder à un système protecteur très efficace sur une large gamme de longueurs d'onde et de durées d'impulsions.

Mots clés : Absorbeurs à deux photons, Absorbeurs saturables inverses, Nanotubes de carbone, Nano-particules d'or, Fullerènes, Limitation optique, Recombinaison Auger.

Abstract : Lasers are now widely used in various fields of research and systems devices ranging from sensing, communication, switching, entertainment to military applications. The need for passive optical limiters to protect human eyes and sensors from intense laser beams has given rise to the development of optical limiting (OL) devices. OL has been investigated in a number of materials with distinct nonlinear mechanisms. Of these materials, carbon nanotubes and fullerene molecules have been proved to be good optical limiters. In the first part, we study some organic fluorene-based chromophores (octupolar and "V" shaped molecules and dendrimers) optimized in the visible and other ruthenium complexes of fluorene-based for the infrared region. In the second part, we investigate the OL properties of some covalently fullerene-functionalized single-walled carbon nanotubes (CNTs) suspended in chloroform. Nonlinear transmittance measurements in the visible-NIR region were carried out using a nanosecond optical parametric oscillator. The OL performance of functionalized CNTs was found better than that of their parent nanotubes alone, while the modified fullerenes show poorer OL responses. We demonstrate that the functionalization of the CNTs significantly improve their OL properties of the CNTs due to an Auger recombination. The aim of these studies consisted in developing optimized configurations where the properties of existing materials are used to best advantage.

Keywords : Two-photon absorbers, Reverse saturable absorbers, Carbon nanotubes, Gold nanoparticles, Fullerenes, Optical limiting, Auger recombination .