



Études de l'absorption à deux photons dans des matériaux organiques à l'aide de la technique dite de la lentille thermique

Abdelillah Taouri

► To cite this version:

Abdelillah Taouri. Études de l'absorption à deux photons dans des matériaux organiques à l'aide de la technique dite de la lentille thermique. Physique [physics]. Université d'Angers, 2009. Français. NNT: . tel-00485310

HAL Id: tel-00485310

<https://theses.hal.science/tel-00485310>

Submitted on 20 May 2010

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.

Études de l'absorption à deux photons dans des matériaux organiques à l'aide de la technique dite de la lentille thermique

THÈSE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

Spécialité Physique

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Présentée et soutenue publiquement

le 21 décembre 2009

à l'Université Hassan II Mohammedia (Maroc)

par : **Abdelillah TAOURI**

Devant le jury ci-dessous :

Bouchta SAHRAOUI, *Président*, Professeur, Université d'Angers, France

Jean-Michel NUNZI, *Rapporteur*, Professeur, Université de Limoges, France

Mimoune ZAZOUI, *Rapporteur*, Professeur, FSTM Université Hassan II Mohammedia, Maroc

Driss ELKASMI, *Examineur*, Professeur, FSTM Université Hassan II Mohammedia, Maroc

Directeurs de thèse

Rachid MOUNTASSER,
Université Hassan II, Mohammedia, Maroc

Mamadou SYLLA,
Université d'Angers, France

*Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications, FRE CNRS 2988,
UFR Sciences, Université d'Angers, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex 01*

ED 500

Je dédie cette thèse aux personnes très chères à mon cœur.

*À mes parents pour leurs sacrifices et leurs prières, qui m'ont
couvert par leur amour et leur attention.*

À mes frères et sœurs avec tout mon amour et mon affection.

À Céline.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications (POMA), FRE CNRS 2988 de la faculté des Sciences de l'Université d'Angers.

Je tiens à remercier, Monsieur André MONTEIL, ancien Directeur du laboratoire des Propriétés Optiques et Applications (POMA) de l'UFR Sciences d'Angers, et Monsieur Hervé LEBLOND pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire POMA afin d'effectuer mes travaux de recherche pour préparer ma thèse de doctorat.

En tout premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements au Professeur Mamadou SYLLA, pour avoir accepté de m'encadrer et de suivre ce travail de thèse, pour sa patience et sa confiance, pour ses précieuses discussions et conseils qui m'ont été profitables tout au long de cette thèse.

Ces remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur Jean-MICHEL NUNZI, Responsable de l'équipe « Propriétés optoélectroniques des matériaux » et ancien professeur enseignant à l'université d'Angers, qui m'a encadré en DEA et qui a suivi ce travail avec ses remarques, sa disponibilité et la pertinence de ses conseils.

Je remercie aussi Monsieur Rachid MOUNTASSER, Professeur enseignant à l'université Hassan II à Mohammedia au Maroc, pour avoir codirigé cette thèse. Son encadrement, sa disponibilité, ses conseils et remarques m'ont été très favorables et importants pour passer ce travail dans de bonnes conditions.

J'exprime mes remerciements au Professeur P. Hudhomme du Laboratoire CIMMA de l'Université d'Angers et son équipe pour la synthèse des molécules des Pérylènediimide et leurs dérivés.

Je remercie également, Denis Gindre Maître de conférences à l'université d'Angers pour son aide et ses conseils lors de ce travail.

Je tiens à remercier tous les gens qui travaillent au laboratoire POMA (doctorants, post-docs, enseignants et techniciens), qui m'ont aidé lors des mesures expérimentales. Ils ont fortement contribué au bon déroulement de ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à tout le personnel des techniciens qui ont été efficaces et disponibles pour faire face aux différents problèmes rencontrés lors des expériences, notamment Alain MAHOT, Christian AUGUSTE et Christophe CASSAGNE. Je tiens également à associer à ces remerciements l'ensemble du personnel administratif qui travaille à POMA pour leurs aides et leur disponibilité.

Je remercie aussi les membres de jury pour la lecture et le temps consacré à l'étude de mon travail de recherche.

Je remercie également les collègues stagiaires, doctorants et post-doctorants des laboratoires POMA et CIMA, B. Derkowska, K. Bouchouit, Z. Sofiani, R. Czaplicki, J. Luc, Z. Essaïdi, S. Ahmadi Khandjani, F. Chen, W. Chan, A. Chaieb, B. Kulyk, M. El Jouad, M. Saiddine et H. Derbal, pour leur chaleureuse amitié et les moments agréables qu'on a passé dans une atmosphère de respect et d'entraide.

Mes remerciements s'adressent aussi à Céline Heurtebize pour son soutien moral, son encouragement et ses conseils.

Enfin, je dirige mes remerciements vers toutes les personnes que j'aurai pu oublier de citer ci-dessus.

Abdelillah TAOURI

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE I	9
OPTIQUE NON LINEAIRE : GENERALITES ET TECHNIQUES DE MESURE DES PARAMETRES CARACTERISANT L'ABSORPTION A DEUX PHOTONS DANS LES MATERIAUX NON LINEAIRES	9
INTRODUCTION.....	11
I-1 ABSORPTION A DEUX PHOTONS.....	12
I-1-1 DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DE L'OPTIQUE NON LINEAIRE	14
<i>Susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre.....</i>	<i>16</i>
I-1-2 EQUATIONS DE MAXWELL ET EQUATION DE PROPAGATION	17
I-2 METHODES DE MESURES DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE L'A2P.....	21
I-2-1 METHODE UTILISANT LA FLUORESCENCE INDUITE PAR L'A2P	22
<i>Principe</i>	<i>22</i>
<i>Avantages et inconvénients de la fluorescence à deux photons.....</i>	<i>22</i>
I-2-2 LES METHODES PAR TRANSMISSION	25
<i>Principe</i>	<i>25</i>
I-2-2-a Transmission non linéaire TNL	25
I-2-2-b Méthode dite de Z-scan	27
Principe de la technique de Z-scan	28
Configuration fermée et configuration ouverte de la technique de Z-scan	31
Z-scan « fermée » (closed z-scan).....	31
Z-scan « ouverte » (open z-scan).....	32
I-2-3 LES METHODES THERMO-OPTIQUES	35
I-2-3-a méthode photoacoustique.....	36
I-2-3-b Méthode de la lentille thermique.....	38
a- Méthodes de la lentille thermique à un faisceau	39
b- Méthode de lentille thermique à deux faisceaux	41
I-2-3-c Les différentes configurations de la technique de la lentille thermique à deux faisceaux.....	43
I-2-3-c-1 Configuration de LT en modes accordés	44
I-2-3-c-2 Configuration de LT en modes désaccordés.....	44
CONCLUSION.....	46
CHAPITRE II.....	47
ÉQUATION DE LA CHALEUR ET GENERATION DE LA LENTILLE THERMIQUE : METHODE DE LA LENTILLE THERMIQUE A DEUX FAISCEAUX EN MODES DESACCORDES EN REGIME CONTINU ET IMPULSIONNEL.....	47
INTRODUCTION.....	49
II-1- RAPPEL : FONCTION DE GREEN D'UN PROBLEME PHYSIQUE.....	50
II-2- ÉQUATION DE LA CHALEUR, LOI DE FOURIER, EQUATION DE LAPLACE	53
II-3- RESOLUTION DE L'EQUATION HOMOGENE.....	56
II-4- RESOLUTION DE L'EQUATION INHOMOGENE (CAS A 1 DIMENSION) ...	60
II-4-1 CAS D'UNE EXCITATION LASER CONTINUE	61
II-4-2 CAS D'UNE IMPULSION LASER ULTRA COURTE	62

II-5 METHODE DE LENTILLE THERMIQUE A DEUX FAISCEAUX EN MODES DESACCORDES EN REGIME CONTINU.....	63
II-5-1 INTRODUCTION	63
II-5-2 MODELE THEORIQUE.....	64
II-5-2-a Distribution de température dans le processus photo thermique.....	66
II-5-2-b Déphasage induite par l'effet photothermique.....	69
II-5-2-c Expression du signal de lentille thermique LT.....	70
II-6 METHODE DE LENTILLE THERMIQUE A DEUX FAISCEAUX EN MODES DESACCORDES EN REGIME IMPULSIONNEL.....	72
II-6-1 INTRODUCTION	72
II-6-2 MODELE THEORIQUE.....	73
II-6-2-a Détermination de la distribution de température dans le cas impulsionnel.....	73
II-6-2-b Variation de la phase induite par l'effet photothermique	75
II-6-2-c expression du SLT dans le cas impulsionnel	75
CONCLUSION.....	79
CHAPITRE III	81
EXPERIMENTATIONS ET RESULTATS : ABSORPTION NON LINEAIRE DANS DES MATERIAUX ORGANIQUES.....	81
INTRODUCTION.....	83
III-1 PRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL.....	83
III-1-1 LASERS UTILISES	83
La pompe :.....	83
La sonde :	83
III-1-2 MONTAGE EXPERIMENTAL.....	84
III-2 MATERIAUX ORGANIQUES ETUDIES.....	85
III-2-1 SOLVANTS PURS	85
III-2-2 DERIVES DE PERYLENEDIIMIDE.....	89
III-3 MESURES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS LES SOLVANTS PURS	92
III-3-1 METHODE DE LA LENTILLE THERMIQUE : MESURES A $\lambda = 532$ NM.....	93
Mesure des paramètres de l'absorption à deux photons	93
III-3-1-a Benzène.....	95
III-3-1-b Nitrobenzène.....	97
III-3-1-c Chloroforme.....	100
III-3-2 METHODE DE LA LENTILLE THERMIQUE : MESURES A $\lambda = 1064$ NM.....	105
III-3-2-a Nitrobenzène.....	105
III-4 MESURES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS LES DERIVES DE PERYLENEDIIMIDE	107
III-4-1 METHODE DE LA LENTILLE THERMIQUE : MESURES A $\lambda = 1064$ NM.....	107
III-4-1-1 PDI non greffés au C ₆₀	107
III-4-1-1-a PDI-Br ₂	108
III-4-1-1-b PDI (OPhtBu) ₂	110
III-4-1-1-c PDI (OPhtBu) ₄	111
III-4-1-2 PDI greffé au C ₆₀	112
III-4-1-2-a PDI (OPhtBu) ₄ -C ₆₀	113
III-4-1-2-b PDI Cl ₄ -C ₆₀	114
CONCLUSION.....	116

CONCLUSION GENERALE	119
ANNEXES.....	121
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	135

Liste des figures

FIGURE 1 : ILLUSTRATION DE L'A2P AVEC UNE ONDE INCIDENTE DE FREQUENCE ω_1	12
FIGURE 2 : ABSORPTION A DEUX PHOTONS AVEC DEUX IMPULSIONS DE LONGUEURS D'ONDE DIFFERENTES.....	13
FIGURE 3: PRINCIPE DE LA FLUORESCENCE INDUITE A DEUX PHOTONS	22
FIGURE 4: SCHEMA DESCRIPTIF LA METHODE DE TRANSMISSION A UN FAISCEAU	25
FIGURE 5 : PRINCIPE DE MESURE DE LA TRANSMISSION NON LINEAIRE	26
FIGURE 6 : COURBES DE LA TRANSMISSION EN FONCTION DE L'ENERGIE DU FAISCEAU INCIDENT	26
FIGURE 7 : SCHEMA DU MONTAGE EXPERIMENTAL DE LA TECHNIQUE DU Z-SCAN	29
FIGURE 8 : ALLURE DES COURBES DE TRANSMISSION NORMALISEE DANS LE CAS D'UNE VARIATION D'INDICE POSITIVE OU NEGATIVE DANS L'ECHANTILLON []	29
FIGURE 9 : ALLURE DE LA COURBE DE TRANSMISSION EN CONFIGURATION Z-SCAN OUVERTE	33
FIGURE 10: SCHEMA REPRESENTATIF DE LA TECHNIQUE PHOTOACOUSTIQUE	37
FIGURE 11 : PRINCIPE DE LA CREATION DE LA LENTILLE THERMIQUE	40
FIGURE 12: TECHNIQUE DE LA LENTILLE THERMIQUE A DEUX FAISCEAUX.....	41
FIGURE 13: CONFIGURATION DE LT EN MODES ACCORDES	44
FIGURE 14: CONFIGURATION DE LT EN MODES DESACCORDES	45
FIGURE 15: SIGNAL DE LENTILLE THERMIQUE EN MODES DESACCORDES TYPE I.....	45
FIGURE 16: SIGNAL DE LENTILLE THERMIQUE EN MODES DESACCORDES TYPE II.....	46
FIGURE 17 : SCHEMA DU SYSTEME LINEAIRE INVARIANT PAR TRANSLATION.....	51
FIGURE 18 : PROPAGATION DE LA CHALEUR DANS UN CYLINDRE.....	53
FIGURE 19 : SCHEMA DESCRIPTIF DE LA METHODE DE LA LENTILLE THERMIQUE DANS LE CAS DE DEUX FAISCEAUX EN CONFIGURATION DESACCORDEE. Z : POSITION DE L'ECHANTILLON, A_E , A_P , W_{OE} , W_{OP} SONT RESPECTIVEMENT LES POSITIONS DES PLANS FOCALUX ET LES RAYONS MINIMAUX DES FAISCEAUX D'EXCITATION ET SONDE, Z_1 : DISTANCE DU PLAN FOCAL DU FAISCEAU SONDE JUSQU'A L'ECHANTILLON ET Z_2 LA DISTANCE DU PLAN FOCAL AU PLAN DE DETECTION. L'ORIGINE DU SYSTEME DE REFERENCE EST DANS LE PLAN DE A_E	65
FIGURE 20 : ETUDE THEORIQUE DU SLT EN DEPENDANCE : A) TEMPORELLE POUR DIFFERENTES POSITIONS DE L'ECHANTILLON, B) : SPATIALE POUR DIFFERENTS PARAMETRES DE RAYLEIGH []	72
FIGURE 21 : SCHEMA DU MONTAGE EXPERIMENTAL ; LASER Nd :YAG (POMPE), LASER He-Ne (SONDE), LAME DEMI-ONDE, POLARISEUR DE GLAN (G), LAME SEPARATRICE (BS), LENTILLES (L), FILTRE NEUTRE (F), FILTRER INTERFERENTIEL (F1), FILTRE COUPE ROUGE (F2), MIROIR (M), ECHANTILLON, DIAPHRAGME (A), PHOTODIODE (D)	84
FIGURE 22 : STRUCTURE CHIMIQUE DU BENZENE.....	86
FIGURE 23 : SPECTRE UV-VIS DU BENZENE.....	86
FIGURE 24 : STRUCTURE CHIMIQUE DU NITROBENZENE	87
FIGURE 25 : SPECTRE UV-VIS DU NITROBENZENE	88
FIGURE 26 : STRUCTURE CHIMIQUE DU CHLOROFORME	88
FIGURE 27 : SPECTRE UV-VIS DU CHLOROFORME	89
FIGURE 28 : COURBE DE TRANSMISSION NON LINEAIRE EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE A 532 NM POUR LE BENZENE DANS UNE CUVE DE 2MM	96
FIGURE 29 : COURBE EN ECHELLE LOG-LOG DU SIGNAL LT EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE A 532 NM POUR LE BENZENE DANS UNE CUVE DE 2MM.....	97
FIGURE 30 : (A) SIGNAL DE Z-SCAN OUVERT A UN FAISCEAU ET (B) SIGNAL DE LT DU NITROBENZENE A 532 NM POUR UNE ENERGIE DE POMPE EGALE A 100 NJ.....	98
FIGURE 31 : COURBE DE TRANSMISSION NON LINEAIRE EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE A 532 NM POUR LE NITROBENZENE DANS UNE CUVE DE 5MM	99
FIGURE 32 : COURBE EN ECHELLE LOG-LOG DU SIGNAL LT EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE A 532 NM POUR LE NITROBENZENE DANS UNE CUVE DE 5MM	100
FIGURE 33 : COURBE DE TRANSMISSION NON LINEAIRE EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE A 532 NM POUR LE CHLOROFORME DANS UNE CUVE DE 2MM.....	101
FIGURE 34 : COURBE EN ECHELLE LOG-LOG DU SIGNAL LT EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE A 532 NM POUR LE CHLOROFORME DANS UNE CUVE DE 2MM	101

FIGURE 35 : SIGNAL DE LA LENTILLE THERMIQUE POUR LES TROIS SOLVANTS PURS AVEC SEUIL DE L'APPARITION DE L'EFFET NON LINEAIRE	102
FIGURE 36 : TRANSMISSION NON LINEAIRE DES TROIS SOLVANTS EN FONCTION DE L'INTENSITE DE L'ONDE POMPE ; (A) CHLOROFORME, (B) BENZENE ET (C) NITROBENZENE.	103
FIGURE 37 : (A) SIGNAL DE Z-SCAN OUVERT A UN FAISCEAU ET (B) SIGNAL DE LT DU NITROBENZENE A 1064 NM POUR UNE ENERGIE DE POMPE EGALE A 1,6 μ J.	105
FIGURE 38 : COURBE EN ECHELLE LOG-LOG DU SIGNAL LT EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE A 1064 NM POUR LE NITROBENZENE DANS UNE CUVE DE 5MM	106
FIGURE 39 : MESURES DE LA TRANSMISSION NON LINEAIRE DU CHLOROFORME A UNE LONGUEUR D'EXCITATION 1064 NM	108
FIGURE 40 : TRANSMISSION NON LINEAIRE DU PDI-Br2 A 1064 NM	109
FIGURE 41 : SIGNAL DE LENTILLE THERMIQUE EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE POUR PDI-Br2 A 1064 NM.....	109
FIGURE 42 : TNL EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE POUR LE DERIVE PDI(OPHTBu)2	110
FIGURE 43 : SIGNAL DE LT DU DERIVE PDI(OPHTBu)2 A 1064 NM	111
FIGURE 44 : TNL EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE POUR LE DERIVE PDI(OPHTBu)4	111
FIGURE 45 : SIGNAL DE LT EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE DU PDI(OPHTBu)4 A 1064 NM.....	112
FIGURE 46: TNL EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE POUR LE DERIVE PDI(OPHTBu)4-C ₆₀ A 1064 NM....	113
FIGURE 47 : SIGNAL DE LT DU DERIVE PDI(OPHTBu)4-C ₆₀ A 1064 NM	114
FIGURE 48 : TNL EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE POUR LE DERIVE PDI(Cl)4-C ₆₀	114
FIGURE 49 : SIGNAL DE LT EN FONCTION DE L'ENERGIE DE LA POMPE DU PDI(Cl)4-C ₆₀ A 1064 NM	115

Introduction générale

Depuis le début des années soixante avec l'avènement du premier laser auquel est associé l'émergence de l'optique non linéaire, de nombreux phénomènes non linéaire inobservables avec des sources optiques classiques ont été mis en évidence. Les recherches dans ce domaine ont ainsi permis de développer un ensemble de techniques d'investigation des propriétés optiques non linéaires des matériaux. Ces techniques sont très variées en raison de la diversité des phénomènes non linéaires : Mélange à quatre ondes, génération d'harmoniques, effet Kerr, absorption multiphotonique... et la sensibilité varie d'une technique à une autre. Malgré cette différence, ces dernières ont menées à une meilleure compréhension des propriétés optiques non linéaires des matériaux variés aussi bien inorganiques qu'organiques ou encore hybrides et sous différentes formes : liquides, solides ou gaz. Aujourd'hui, grâce à l'ingénierie moléculaire et aux connaissances acquises en optique non linéaire, il est possible de concevoir des matériaux à transfert de charge pouvant présenter de fortes non linéarités optiques. Le travail de la présente thèse s'inscrit dans ce contexte avec comme objectif principal l'étude de l'absorption multiphotonique dans certains matériaux organiques (solvants purs et molécules destinées à des applications photovoltaïques : cellules solaires organiques) en utilisant la technique dite de **la lentille thermique** (LT). Parmi les processus multiphotoniques qui nous intéressent, on distingue notamment l'absorption à deux photons (ou TPA : Two Photon Absorption). L'absorption à deux photons est un processus du troisième ordre ou deux photons de même énergie sont absorbés simultanément par un matériau. C'est un des phénomènes non linéaires qui permettent d'étudier les états excités de molécule inobservables lors d'un processus d'absorption à un photon.

Les matériaux présentant une forte absorption biphotonique sont très attrayants en raison des nombreuses applications qui peuvent en découler. Ces matériaux peuvent ainsi être utilisés dans le domaine de l'optique avec la microscopie de fluorescence, la limitation optique, le stockage optique de l'information ou encore la microfabrication. Un des domaines majeur illustrant l'importance de cette recherche est l'application de ces matériaux dans le domaine médical avec la thérapie photodynamique (PDT). Dans le domaine du traitement des

cancers, la PDT semble être une alternative très prometteuse comparée à la chimiothérapie pour laquelle des effets secondaires indésirables se manifestent chez les patients traités.

La PDT est fondée sur la fixation d'une molécule photosensible non toxique au niveau de tissus cancéreux, puis leur illumination par un laser. L'effet thérapeutique repose sur la formation d'espèces radicalaires ou réactives de l'oxygène entraînant la destruction des tissus pathologiques contenant le colorant. La profondeur de pénétration de la lumière dans les tissus biologiques dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation. Pour la photothérapie l'efficacité de cette pénétration dans les tissus biologiques est un paramètre très important qui est toutefois limité en raison du nombre de source optiques restreint et du nombre de molécules disponibles. Un des challenges actuels consiste donc à augmenter la profondeur de la pénétration lumineuse en utilisant des lasers accordables en longueur d'onde et de concevoir des molécules photosensibles susceptibles d'être excitées à différentes longueurs d'onde permettant ainsi de traiter des tumeurs de plus en plus profondes. Une approche plus récente consiste à utiliser une molécule photosensible excitable par un processus d'absorption biphotonique. Le taux d'absorption d'un seul photon augmente linéairement avec l'intensité de l'onde incidente alors que celui de deux photons augmente quadratiquement. L'avantage majeur de cette absorption biphotonique réside dans l'utilisation de sources lasers excitatrices avec des longueurs d'ondes dans le domaine de l'infra rouge pour lesquelles l'absorption par le tissu biologique est très faible, assurant par conséquent une meilleure pénétration en profondeur.

Ce processus d'absorption non linéaire existe avec une faible probabilité et son application à la photothérapie dynamique demande le développement de nouveaux matériaux photosensibles et performants spécifiquement conçus pour l'absorption à deux photons. A ce jour, très peu de molécules photosensibles présentant une absorption biphotonique adaptées à la photothérapie dynamique ont été développées, cependant le domaine de ces nouveaux matériaux d'intérêt thérapeutique est en pleine émergence.

Habituellement, l'absorption à deux photons est étudiée par l'intermédiaire de la fluorescence qui résulte de la désexcitation radiative des états excités des molécules mises en jeu. Pour les molécules peu (ou pas) fluorescentes, cette technique fluorimétrique n'est cependant pas adaptée. Il faut alors faire appel à d'autres techniques, comme par exemple la méthode de la lentille thermique (*“Thermal lens technique”*) qui a été utilisée avec succès pour l'étude de plusieurs types de matériaux. L'effet photothermique ou lentille thermique (LT) se produit lorsqu'une partie de l'énergie du faisceau d'excitation est absorbée par l'échantillon, ceci induit une variation transverse de la distribution de température au sein de

ce dernier. La LT provoque alors une variation de l'indice de réfraction du milieu. Ce gradient d'indice en fonction de la température a un effet divergeant ou convergeant sur le profil d'intensité du front d'onde qui traverse le milieu. La technique de LT se distingue par sa très grande sensibilité.

Dans le domaine de la spectroscopie linéaire (mettant en jeu un processus à un photon), la technique de LT suscite de plus en plus d'intérêt à cause notamment de la possibilité de l'utiliser en toxicologie, en particulier, dans l'évaluation des dangers environnementaux reliés à l'utilisation des substances toxiques. Cette technique est très connue dans le domaine de la spectroscopie linéaire. Elle permet la mesure de très petites absorptions dans les liquides et les solides de l'ordre de 10^{-6} cm^{-1} .

En spectroscopie multiphotonique (c'est-à-dire mettant en jeu deux photons ou plus simultanément) la méthode de LT a par contre jusqu'à maintenant, été très peu explorée.

Dans ce travail, on utilisera aussi une technique de transmission pour l'étude de l'absorption multiphotonique. Cette technique est connue sous le nom de **transmission non linéaire**. Elle consiste à étudier la transmission d'un échantillon excité par un faisceau laser en fonction de la variation de l'énergie de ce dernier.

La méthode de la lentille thermique et la technique de la transmission non linéaire vont nous servir dans le cadre de ce travail, à mesurer les paramètres optiques non linéaires des différents matériaux organiques étudiés. Une étude comparative entre ces deux techniques sera donnée dans ce travail.

Ce travail se décompose en trois grands chapitres. Le premier chapitre présente différentes techniques qui sont habituellement utilisées pour l'étude des phénomènes de l'optique non linéaire, en particulier, l'absorption multiphotonique. Parmi ces méthodes permettant la mesure des paramètres caractérisant l'absorption à deux photons (A2P), il y a les méthodes utilisant la fluorescence induite par l'A2P, les méthodes par transmission et les méthodes thermo-optiques.

Dans le deuxième chapitre, nous nous intéressons à l'aspect théorique. Nous présentons la résolution de l'équation de propagation qui décrit le problème de propagation de la chaleur dans l'échantillon suite à l'excitation par un faisceau laser intense. Cette résolution est faite pour deux cas de figure. Une solution pour la méthode de la lentille thermique à deux faisceaux en modes désaccordés en régime continu et une solution pour le cas du régime impulsionnel. Une expression du signal de LT dans les deux cas est déduite.

Dans le troisième chapitre, les résultats expérimentaux sont présentés. L'absorption multiphotonique est étudiée dans différents matériaux organiques liquides. Les paramètres

caractérisant l'A2P pour des solvants purs et des molécules organiques destinées à l'application photovoltaïque (cellules solaires organiques) sont calculés en utilisant deux techniques différentes ; la lentille thermique et la transmission non linéaire. Une étude comparative entre ces deux techniques est faite.

Chapitre I

Optique non linéaire : Généralités et techniques de mesure des paramètres caractérisant l'absorption à deux photons dans les matériaux non linéaires

Introduction

Le but principal de ce travail est d'étudier l'absorption non linéaire dans divers matériaux organiques. On s'intéresse, en particulier, au processus de l'absorption à deux photons (A2P) à cause notamment des nombreuses applications de ce type d'absorption telles que la limitation optique, le stockage de données, la spectroscopie non linéaire [1, 2, 3] ou la thérapie photodynamique [4, 5, 6].

Une méthode qui va être utilisée pour cette étude est la méthode dite de la lentille thermique qui sera développée plus loin. Ce sont les nombreuses applications de ce phénomène non linéaire dans les domaines scientifique et technologique qui incitent notre intérêt pour l'étude de l'absorption à deux photons. Le travail portera sur l'étude de l'A2P dans quelques matériaux organiques en mesurant la section efficace σ_2 et le coefficient β (noté parfois α_2) de l'absorption non linéaire à deux photons.

En effet, L'absorption à deux photons est un des phénomènes non linéaires qui permettent d'étudier les états excités des molécules qui sont inobservables lors d'un processus d'absorption à un photon. Les physiciens chimistes se sont intéressés à l'absorption à deux photons pour des études en chimie quantique afin de valider leurs calculs des orbitales moléculaires et les transitions qui peuvent se manifester entre les états énergétiques d'une molécule. Certaines transitions sont interdites lors d'un processus d'absorption à un photon mais sont accessibles par une absorption à deux photons.

En spectroscopie l'A2P a été utilisée pour déterminer la symétrie des états excités des molécules et des atomes [7] et aussi pour valider certains modèles théoriques en semi-conducteurs [8].

En médecine, l'application la plus importante de l'A2P est la photothérapie dynamique qui vient s'ajouter à la chimiothérapie pour le traitement des cancers.

Un autre domaine de l'application de l'A2P est la limitation optique qui est basé sur l'exploitation de l'indice de réfraction non linéaire. En fait, cet indice est relié aux pertes au niveau de la transmission causée par l'absorption non linéaire lors d'une excitation intense. C'est cette caractéristique qui exploitée pour fabriquer des détecteurs optiques ou des lunettes de protection. Le développement de matériaux pour la limitation optique est un domaine de recherche très large et plusieurs recherches ont été faites dans ce sens.

I-1 Absorption à deux photons

L'intense rayonnement monochromatique d'un laser peut induire de profonds changements dans les propriétés optiques d'un matériau. L'absorption non linéaire se réfère au changement dans la transmission d'un matériau en fonction de l'intensité lumineuse.

L'absorption à deux photons (A2P) fait partie des processus optiques dits « non linéaires ». De tels processus ne s'observent que lorsque des ondes électromagnétiques très intenses (typiquement de l'ordre de MW/cm^2 ou GW/cm^2) [9] se propagent dans des milieux matériels appropriés ; il s'en suit alors des réponses des milieux qui ne sont pas proportionnelles aux causes qui les ont produites.

L'absorption à deux photons (A2P) est un effet non linéaire du troisième ordre. C'est un processus optique par lequel deux photons sont absorbés simultanément pour permettre à un système de passer d'un état d'énergie inférieure (ou état fondamental) à un état d'énergie plus élevée (état excité).

Si donc on éclaire un milieu optique approprié par une onde monochromatique suffisamment intense de fréquence ω_1 , ce milieu n'étant pas absorbant pour une intensité faible, il peut alors être très absorbant à plus forte intensité. Ceci peut s'appliquer de la manière suivante en termes quantiques : un tel milieu ne possède pas de niveau d'énergie à la distance $\Delta E = \hbar\omega_1$ du niveau fondamental, mais il en a un à la distance $\Delta E = \hbar(2\omega_1)$.

Le milieu arrache donc deux photons simultanément, au champ de l'onde lumineuse et se retrouve dans le niveau excité. Pour une intensité importante, de tels processus se produisent en grand nombre et le taux de conversion $\omega_1 \rightarrow 2\omega_1$ est proportionnel au flux de photons. Le milieu est alors absorbant à la fréquence ω_1 , bien qu'il n'existe pas de transition à cette fréquence. Ce processus d'absorption à deux photons est illustré dans la figure 1.

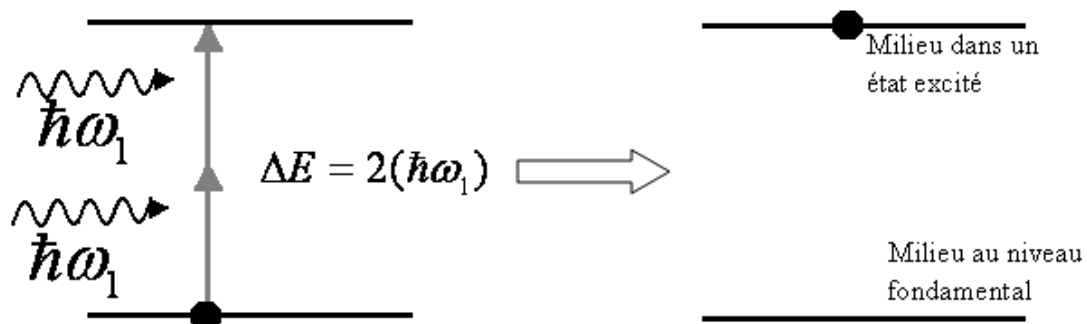


Figure 1 : Illustration de l'A2P avec une onde incidente de fréquence ω_1

Le milieu qui est le siège d'un tel processus est un milieu dit « non linéaire ». Ce processus a été prédit théoriquement par M. Göppert-Mayer en 1931 [10] mais n'a été observé expérimentalement qu'en 1961 avec l'avènement des lasers.

Si au lieu d'éclairer le milieu non linéaire avec une seule onde de fréquence ω_1 , on l'éclairait avec deux ondes de fréquences ω_1 et ω_2 , un photon issu de chacune des deux ondes peut être absorbé (voir figure 2)

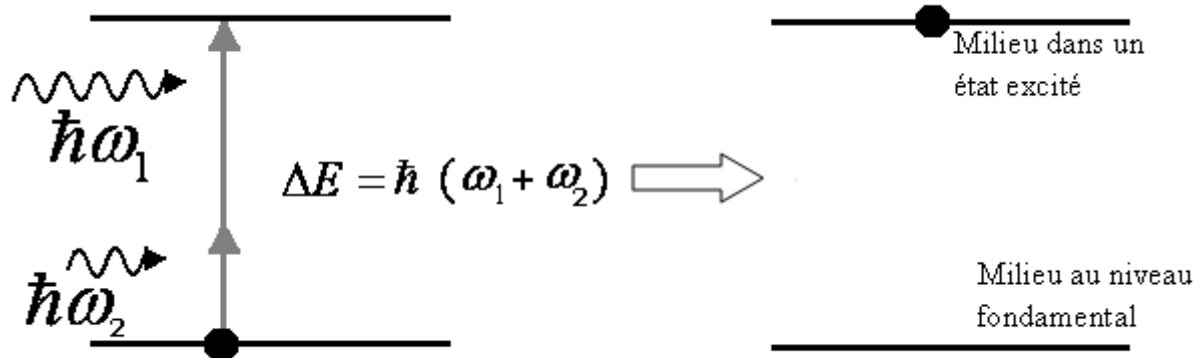


Figure 2 : Absorption à deux photons avec deux impulsions de longueurs d'onde différentes

Le processus réalisé expérimentalement en 1963, est une généralisation de la simple absorption à deux photons, décrite précédemment avec $\Delta E = \hbar(2\omega_1)$: un photon de fréquence ω_1 et un autre de fréquence ω_2 sont absorbés simultanément et provoquent le passage du milieu dans un état excité d'énergie $\Delta E = \hbar(\omega_1 + \omega_2)$.

Une des nombreuses applications de ce type d'absorption a été la spectroscopie non linéaire d'absorption à deux photons. Dans cette application, l'absorption à deux photons est utilisée pour mettre en évidence les niveaux d'énergie qui ne sont pas accessibles par l'absorption à un seul photon, à cause des transitions dites « interdites ». De telles transitions sont par contre possibles par l'absorption simultanée de deux photons, car celle-ci obéit à des règles différentes.

Les niveaux d'énergie atteints par le milieu non linéaire (état excité) n'étant pas stables (durées de vie limitées), un retour vers le niveau de plus basse énergie se met rapidement en place et ce retour vers l'équilibre peut s'accompagner soit :

- D'une émission de lumière à une fréquence différente de celle de l'onde incidence : on parle alors de fluorescence induite par l'absorption à deux photons [11, 12]
- D'effet thermique qui se traduit par un retour à l'état fondamental d'une manière non radiative (libération de chaleur dans le milieu irradié)

Les processus optiques non linéaires, dont l'absorption à deux photons, peuvent être décrits soit par des modèles quantiques [13, 14, 15], soit par des modèles phénoménologiques comme la théorie électromagnétique de Maxwell [13, 14, 15].

- le modèle quantique permet de décrire les effets non linéaires d'une manière microscopique en mettant en évidence les relations entre ces effets et les paramètres atomiques ou moléculaire des matériaux étudiés, comme les niveaux d'énergie ou les moments dipolaires. Dans le cas de l'A2P on s'intéressera au coefficient de l'absorption non linéaire à deux photons β et la section efficace de l'absorption à deux photons σ_2 . Ces deux paramètres seront définis par la suite. Dans le modèle quantique le calcul de la réponse du système étudié est un peu complexe et long car il faut passer par la résolution de l'équation de Schrödinger et définir la fonction d'onde atomique ou moléculaire.

- dans le modèle de Maxwell non linéaire, les paramètres caractéristiques de l'effet non linéaire sont définis d'une manière macroscopique comme étant la réponse du matériau à un signal optique donc le résultat de l'interaction onde-matière. Le calcul avec ce modèle est beaucoup plus léger et simple en passant par les équations de Maxwell et la détermination de l'équation de propagation.

Nous présentons succinctement dans ce qui suit les deux modèles en mettant plus particulièrement l'accent sur le modèle phénoménologique compte tenu de sa simplicité. Cette présentation des modèles nous permettra aussi de mettre en exergue les paramètres caractéristiques de l'absorption à deux photons et les méthodes employées en pratique pour les mesurer.

I-1-1 Description phénoménologique de l'optique non linéaire

Dans un milieu matériel soumis à l'action d'une onde électromagnétique, se développent en général une polarisation $\vec{P}$ et une intensité d'aimantation $\vec{M}$.

D'après la théorie électromagnétique de Maxwell, les grandeurs $\vec{P}$ et $\vec{M}$ sont reliées aux vecteurs déplacements électrique $\vec{D}$ et induction magnétique $\vec{B}$ par :

$$\begin{cases} \vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) + 4\pi\vec{P}(\vec{r}, t) \\ \vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}, t) + 4\pi\vec{M}(\vec{r}, t) \end{cases} \quad (\text{C.G.S.}) \quad (1.1)$$

$\vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{H}(\vec{r}, t)$ sont les champs électrique et magnétique de l'onde au point $\vec{r}$, et à l'instant t .

En général, $\vec{P}$ et $\vec{\mathfrak{M}}$ dépendent de $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{H}(\vec{r}, t)$, et on peut écrire :

$$\begin{cases} \vec{P} = f(\vec{E}, \vec{H}) \\ \vec{\mathfrak{M}} = g(\vec{E}, \vec{H}) \end{cases} \quad (1.2)$$

Les formes explicites de f et g sont déterminées par la structure du milieu, son état thermodynamique et par les intensités relatives de $\vec{E}$ et $\vec{H}$.

En optique classique, où les champs électromagnétiques mis en jeux ne sont pas très intenses, $\vec{P}$ et $\vec{\mathfrak{M}}$ dépendent linéairement de $\vec{E}$ et $\vec{H}$ et dans les milieux isotropes et non magnétiques, la relation linéaire qui relie $\vec{P}$ et $\vec{E}$, dans le cadre de l'optique classique est la suivante :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \chi^{<1>} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.3)$$

$\chi^{<1>}$ est une grandeur scalaire dite susceptibilité électrique du milieu.

Lorsque les ondes électromagnétiques sont très intenses, le champ électrique n'est plus négligeable devant le champ atomique, alors les fonctions f et g définies dans l'équation (1.2) deviennent des fonctions non linéaires de $\vec{E}$ et $\vec{H}$. Les grandeurs induites $\vec{P}$ et $\vec{\mathfrak{M}}$ sont dans ce cas, la somme d'une contribution linéaire et d'une contribution non linéaire [16, 17].

Pour le vecteur de polarisation $\vec{P}$ par exemple, on peut écrire :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}^L(\vec{r}, t) + \vec{P}^{NL}(\vec{r}, t) \quad (1.4)$$

L'étude des phénomènes physiques associés au terme $\vec{P}^{NL}(\vec{r}, t)$ relève de l'optique non linéaire.

Les équations de Maxwell restent valables pour décrire les ondes électromagnétiques dans un milieu quelconque et l'interaction onde-matière. Lorsque le champ électrique $\vec{E}$ de l'onde électromagnétique devient non négligeable devant le champ électrique atomique

$$\left(E_a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e}{a_0^2} \cong 10^{10} \text{V.m}^{-1} \right), \quad a_0 \text{ étant le rayon de Bohr, la réponse du milieu représentée}$$

par le vecteur polarisation $\vec{P}$ devient une fonction non linéaire du champ électrique $\vec{E}$. Dans

les milieux non magnétiques, le vecteur $\vec{P}$ peut s'écrire sous la forme d'un développement en série de puissances du champ électrique de l'onde excitatrice.

$$\vec{P} = \chi^{<1>} \vec{E} + \chi^{<2>} \vec{E}^2 + \chi^{<3>} \vec{E}^3 + \dots \quad (1.5)$$

$\chi^{<1>}$ (sans dimension), $\chi^{<2>}$ (m.V⁻¹), $\chi^{<3>}$ (m².V⁻²) sont respectivement les susceptibilités du premier ordre, second ordre et troisième ordre. Les termes $\chi^{<n>}$ avec n=2, 3, 4, ... sont les tenseurs de susceptibilités non linéaires d'ordre n (de rang n+1) du milieu.

Notons que le nombre de coefficients indépendants de ces tenseurs et leurs valeurs ne dépendent que de la symétrie macroscopique du milieu et de la longueur d'onde d'excitation ; mais pas de l'intensité de l'onde.

Le terme non linéaire qui nous intéresse dans l'équation (1.5) est la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 ($\chi^{<3>}$) car sa partie imaginaire est liée aux pertes au niveau de la transmission d'un échantillon, ces pertes sont liés à l'absorption non linéaire. Dans ce qui suit on présentera la susceptibilité au troisième ordre en mettant en évidence les relations qui les lient les deux parties réelle et imaginaire au coefficient de l'absorption non linéaire et à l'indice de réfraction non linéaire.

Susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre

La susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre est reliée à la polarisation non linéaire par l'équation suivante :

$$\vec{P}^{<3>} = \chi^{<3>} \vec{E}^3 \quad (1.6)$$

$\chi^{<3>}$ est une grandeur complexe qui décrit les effets optiques non linéaire du troisième ordre au niveau macroscopique. Elle est donnée par la relation :

$$\chi^{<3>} = \chi^{<3>'} + i\chi^{<3>''} \quad (1.7)$$

Certains phénomènes du troisième ordre sont associés à la partie réelle de $\chi^{<3>}$ par exemple :

- La génération de second harmonique en présence d'un champ électrique statitique
- Les changements non linéaires de l'indice de réfraction qui entraînent des effets tels que l'autofocalisation

- La génération de troisième harmonique

Quant à la partie imaginaire, elle est due à des phénomènes comme

- L'absorption biphotonique
- Les diffusions stimulées : RAMAN, BRILLOUIN, RAYLEIGH.

$\chi^{<3>'}$ est la partie réelle de la susceptibilité du troisième ordre qui est responsable des variations non linéaires de l'indice de réfraction. L'indice de réfraction non linéaire n_2 est relié à cette partie réelle par la relation :

$$\chi^{<3>} = \frac{n_0^2 \cdot C}{12 \cdot \pi^2} \cdot n_2 \quad (1.8)$$

Où n_0 représente l'indice linéaire de réfraction du milieu et C la vitesse de la lumière dans le vide.

$\chi^{<3>''}$ est la partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre qui liée aux phénomènes d'absorption non linéaire. Le coefficient de l'absorption non linéaire β est relié à cette partie par la relation suivante :

$$\chi^{<3>''} = \frac{n_0^2 \cdot C^2}{24 \cdot \pi^2 \cdot \omega} \cdot \beta \quad (1.9)$$

ω est la pulsation de l'onde incidente, donc la valeur de la susceptibilité $\chi^{<3>}$ dépend de la fréquence des ondes en interaction. Physiquement β représente les pertes au niveau de l'absorption de l'échantillon.

La partie réelle et la partie imaginaire contribuent aux modifications de l'état de polarisation d'une onde traversant un milieu non linéaire.

Nous allons par la suite établir l'équation de propagation et l'expression de la transmission non linéaire à partir des équations de Maxwell.

I-1-2 Equations de Maxwell et équation de propagation

Considérant une onde électromagnétique intense qui se propage dans un milieu diélectrique, isotrope et non magnétique.

La propagation de cette onde est décrite par les équations de Maxwell :

$$\begin{cases} \text{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{rot} \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \text{div} \vec{D} = 0 \\ \text{div} \vec{B} = 0 \end{cases} \quad (1.10)$$

$C = 3 \cdot 10^8$ m/s : vitesse de la lumière dans le vide.

En régime non linéaire le vecteur déplacement électrique $\vec{D}(\vec{r}, t)$ est donné par la relation suivant:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (1.11)$$

Où ϵ est la constante diélectrique du milieu.

En éliminant les grandeurs magnétiques (milieu non magnétique donc $\vec{M} = 0$ et $\vec{B} = \vec{H}$) du système d'équations (1.10) et en tenant compte de la relation (1.11), on déduit l'équation de propagation qui s'écrit :

$$\text{rot}.\text{rot} \vec{E} + \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (1.12)$$

La polarisation du milieu agit alors comme un terme source dans l'équation de propagation de l'onde déduite des équations de Maxwell. Sa bonne caractérisation est indispensable si l'on veut modéliser correctement les processus non linéaires qui sont en jeu dans un dispositif expérimental. L'état de polarisation du milieu étudié dépend de l'onde électromagnétique incidente mais surtout de la susceptibilité du milieu.

Si l'on considère un régime stationnaire atteint dans le milieu, et si le champ $\vec{E}$ est une

somme de composantes de fréquences $f_\alpha = \frac{\omega_\alpha}{2\pi}$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \left(\vec{A}^{<\alpha>}(\vec{r}) \exp \left[i(\omega_\alpha t - \vec{k}^{<\alpha>} \cdot \vec{r}) \right] + c.c \right) \quad (1.13)$$

c.c. : complexe conjugué

$\vec{P}^{NL}$ peut également être considéré comme une somme de composantes de fréquences $f_\alpha = \frac{\omega_\alpha}{2\pi} \cdot \left| \vec{k}^{<\alpha>} \right| = k^{<\alpha>} = \frac{n_0 \omega_\alpha}{C} = \frac{2\pi n_{0\alpha}}{\lambda_\alpha}$, désigne le nombre d'onde dans le

milieu, λ la longueur d'onde dans le vide, n_0 l'indice linéaire du milieu.

En posant : $\vec{E} = \vec{\epsilon}(\vec{r}) e^{i\alpha t}$ et $\vec{P}^{NL} = \vec{p}^{NL} e^{i\alpha t}$

Nous avons l'équation :

$$\text{rot}.\text{rot}\vec{\epsilon} - k^2 \vec{\epsilon} = \frac{4\pi}{n_0^2} k^2 \vec{P}^{NL} \quad (1.14)$$

En utilisant la relation $\text{rot}.\text{rot}\vec{E} = \text{grad}(\text{div}\vec{E}) - \Delta\vec{E}$, on aura :

$$\Delta\vec{\epsilon} + k^2 \vec{\epsilon} + \frac{4\pi}{n_0^2} k^2 \vec{P}^{NL} = 0 \quad (1.15)$$

On suppose que l'onde $\vec{A}$ se propage selon un axe z avec une enveloppe lentement variable,

$\left(\left| \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} \right| \ll \left| k_z \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} \right| \right)$ on a :

$$\Delta_t \vec{A} - 2ik_z \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} - (k_z^2 - k^2) \vec{A} + \frac{4\pi}{n_0^2} \vec{p}^{NL} e^{i\vec{k}\vec{r}} = 0 \quad (1.16)$$

k_z est la composante de $\vec{k}$ selon la direction de propagation z et $\Delta_t = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$.

Dans l'approximation d'ondes planes, $\Delta_t \vec{A} = 0$ et si $k = k_z$, l'équation (1.15) devient :

$$\frac{\partial \vec{A}}{\partial z} = i \frac{2\pi k}{n_0^2} \vec{p}^{NL} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (1.17)$$

Cette relation est l'équation de propagation non linéaire, utilisée pour l'étude des phénomènes stationnaires.

Nous allons par la suite établir l'expression de la transmission non linéaire d'un échantillon soumis à une excitation d'intensité I.

La variation de l'intensité d'un faisceau laser se propageant le long d'un axe z à travers un milieu présentant une absorption non linéaire peut être décrite par la loi de Beer-Lambert généralisée [18, 19] :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_{lin} I - \sum_n \alpha^{<n>} I^n ; \quad n > 1 \quad (1.18)$$

Où α_{lin} est le coefficient de l'absorption linéaire de l'échantillon étudié et $\alpha^{<n>}$ est le coefficient de l'absorption non linéaire d'ordre n.

Dans le cas de l'absorption à deux photons (n=2), on note $\alpha^{<2>} = \beta$. Dans ce cas l'équation (1.18) devient :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_{lin} I - \beta I^2 ; \quad n > 1 \quad (1.19)$$

L'intégration de cette équation donne l'expression de l'intensité en fonction de z .

$$I(z) = \frac{\alpha_{lin} e^{-\alpha_{lin} z}}{\alpha_{lin} + \beta I_0 (1 - e^{-\alpha_{lin} z})} \cdot I_0 \quad (1.20)$$

La transmission de l'échantillon est définie comme le rapport de l'intensité transmise $I(z)$ et l'intensité incidente I_0 par la relation suivante :

$$T(z) = \frac{I(z)}{I_0} \quad (1.21)$$

I_0 est l'intensité du faisceau laser incident.

Dans le cas de l'absorption à n photons cette transmission est donnée par la relation suivante :

$$T_{n, photons} = \frac{T_{lin}}{\left[1 + \alpha^{<n>} I_0^{(n-1)} L_{eff}^{<n>} \right]^{\frac{1}{(n-1)}}} \simeq \frac{T_{lin}}{\left[1 + \left(\frac{1}{n-1} \right) \alpha^{<n>} I_0^{(n-1)} L_{eff}^{<n>} \right]} \quad (1.22)$$

Où I_0 est l'intensité du faisceau incident, $L_{eff}^{<n>} = \left[\frac{1 - e^{-(n-1)\alpha_{lin} \cdot \ell}}{\alpha_{lin}} \right]$ est la longueur effective de l'échantillon, ℓ est l'épaisseur de l'échantillon, et $T_{lin} = \exp(-\alpha_{lin} \cdot \ell)$ est la transmission linéaire de l'échantillon donnée par la loi de Beer-Lambert dans le cas de l'absorption linéaire.

Dans le cas de l'absorption à deux photons et pour un échantillon d'épaisseur ℓ l'équation (1.22) devient :

$$T_{2, photons} \simeq \frac{T_{lin}}{\left[1 + \beta I_0 \left(\frac{1 - e^{-\alpha_{lin} \cdot \ell}}{\alpha_{lin}} \right) \right]} \quad (1.23)$$

Où β est le coefficient de l'absorption à deux photons qui est noté aussi $\alpha^{<2>}$. Ce coefficient est relié à la section efficace de l'absorption à deux photons par la relation :

$$\beta = 2N \frac{\sigma_2}{h \cdot f} \quad (1.24)$$

N représente la densité atomique ou moléculaire (nombre d'atomes ou molécules par unité de volume), le facteur 2 vient du fait de la présence de l'A2P. h est la constante de Planck et f est la fréquence de l'onde d'excitation.

Notons que la mesure d'un seul paramètre permet de déduire l'autre à partir de la relation (1.24) qui relie σ_2 et β .

Si l'absorption linéaire de l'échantillon est faible à la longueur d'onde d'excitation ($\alpha_{lin} \approx 0$), la relation (1.23) devient :

$$T_{2,photons} \simeq \frac{1}{1 + \beta I_0 \ell} \quad (1.25)$$

Après avoir brièvement présenté les deux modèles les plus fréquemment utilisés pour décrire l'absorption à deux photons et surtout mis en évidence les grandeurs physiques qui sont habituellement utilisées pour caractériser ce type d'absorption (le coefficient de l'absorption non linéaire à deux photons β et la section efficace de l'absorption non linéaire à deux photons σ_2), nous allons dans ce qui suit passer en revue les techniques expérimentales habituellement utilisées pour mesurer ces paramètres.

I-2 Méthodes de mesures des paramètres caractéristiques de l'A2P

Pour mesurer les paramètres caractéristiques de l'A2P, pendant longtemps, deux classes de méthodes ont été employées :

- les méthodes qui tirent partie de la fluorescence induite lors du processus de désexcitation du milieu.
- Les méthodes par transmission : inspirées par la relation (1.25) qui décrit la transmission non linéaire qui contient β le coefficient non linéaire de l'A2P

Plus récemment on a vu apparaître une troisième classe de méthodes traitent plutôt de la chaleur ou des vibrations induites dans le milieu lors du processus de désexcitation : ce sont respectivement les méthodes thermo-optiques et photoacoustique.

Dans cette partie nous nous proposons de décrire chacune de ces méthodes en mettant davantage l'accent sur les méthodes thermo-optiques car la technique que nous avons utilisée pour nos mesures fait partie de cette classe de méthodes.

I-2-1 Méthode utilisant la fluorescence induite par l'A2P

Principe

Lors du processus de l'absorption à deux photons, le matériau se trouvant dans un état excité pourra se désexciter en émettant un seul photon d'énergie deux fois supérieur à celle des photons excitateurs. La probabilité de transition de ces états est très faible en comparaison à l'absorption d'un photon unique, d'où la nécessité de disposer d'une forte puissance laser (lasers de type Sa:Ti ou Nd:YAG pulsés) pour obtenir une très grande concentration volumique de photons. Dans ce cas, un matériau irradié avec une onde lumineuse de longueur d'onde λ pourrait présenter une absorption à deux photons qui le passera dans un état excité. Cet état n'est pas stable et il a une durée de vie limitée. Le matériau aura tendance à revenir à son état initial en émettant de la lumière à une longueur d'onde λ_f différente de la longueur d'onde d'excitation λ . C'est ce qu'on appelle fluorescence induite par l'absorption à deux photons.

Le schéma de la figure 3 présente d'une manière simple le principe de la fluorescence induite par l'absorption à deux photons.

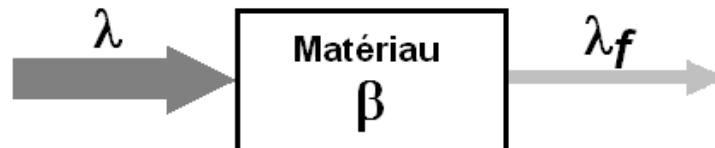


Figure 3: Principe de la fluorescence induite à deux photons

Avantages et inconvénients de la fluorescence à deux photons

Cette technique offre une meilleure sensibilité que les méthodes de transmission, elle convient en particulier à l'étude des molécules fluorescentes. Cette technique est donc plus sélective et plus adaptée à l'étude de ce genre de molécules. En revanche, pour les molécules non fluorescentes ou légèrement fluorescentes, cette technique est peu adaptée du fait qu'elle ne prend pas en considération les effets non radiatifs qui provoquent des excitations ou des désexcitations entre les états énergétiques d'une molécule.

La fluorescence induite à deux photons présente un avantage majeur dans la microscopie non linéaire en particulier l'imagerie en trois dimensions des systèmes vivants : la

fluorescence non linéaire n'ayant lieu qu'en un point localisé et dont la position dans le milieu sera contrôlable par une simple translation d'une lentille afin de modifier l'emplacement du point de focalisation. Cela autorise une excellente qualité de résolution.

Un autre avantage de la fluorescence à deux photons est de palier au problème de la diffusion qui pourrait exister dans le cas de la fluorescence à un photon. En effet, la matière vivante est un milieu exclusivement hétérogène présentant des variations importantes d'indice de réfraction sur des échelles de distances faibles. Les phénomènes de diffusion vont donc être omniprésents et auront tendance à limiter la résolution de l'imagerie.

La diffusion pose donc un réel problème, il n'est pas évident de pouvoir effectuer un tri entre les photons balistiques (non diffusés) et les photons diffusés. Dans le cas de l'utilisation de marqueurs fluorescents à deux photons, l'absorption non linéaire ne se fera qu'au point focal d'un faisceau laser où la densité de photons sera suffisante pour permettre les transitions à deux photons. Une excitation à deux photons permettra également d'utiliser des sources dont les longueurs d'onde sont plus longues, donc moins diffusés.

L'une des propriétés importantes mesurables des matériaux fluorescents est le rendement quantique de fluorescence (Q_f). Il s'agit d'une mesure du taux de transitions non radiative qui entrent en concurrence avec l'émission de lumière. Du point de vue théorique et pratique, les valeurs du rendement quantique de fluorescence sont importantes car elles fournissent des informations sur les processus radiatifs de la désexcitation dans les molécules et les transitions entre les états électroniques. Il est également utile dans l'étude de la fluorescence des matériaux. Son importance est bien connue dans les études de lasers à colorants organiques, la connaissance de Q_f de ces colorants est essentielle pour trouver des matériaux plus efficace pour les lasers [20]

Il est bien connu que les mesures classiques de Q_f exigent l'utilisation d'échantillons étalons pour lesquels le rendement quantique de la fluorescence est connu [21]. Les caractéristiques et les paramètres de la fluorescence de l'échantillon standard seront comparés à ceux du matériau étudié. Toutefois, la fiabilité relative à cette comparaison est limitée par la précision de la valeur du rendement de l'échantillon étalon et du degré de la confiance qui peut être mis en cette comparaison. En plus ces échantillons étalons ne sont pas toujours disponibles. Cela constitue un autre inconvénient des techniques basées sur la fluorescence induite à deux photons.

Afin de mesurer le rendement quantique de fluorescence, une méthode basée sur le principe de conservation d'énergie a été utilisée dans les travaux de Bindhu et al 1999 [22]. On présentera brièvement dans ce qui suit le principe de cette mesure.

Si P_0 est la puissance du faisceau incident et P_t est la puissance du faisceau transmis, la puissance absorbée est la somme de la puissance de l'émission de fluorescence P_f est la puissance thermique P_{th} transformée en chaleur dans l'échantillon à condition qu'aucune réaction photochimique ne soit présente.

La puissance absorbée s'écrit : $P_0 = P_{th} + P_f + P_t$

Le taux de transmission est donnée par : $T = \frac{P_t}{P_0}$

Le facteur d'absorption est donné par : $A = 1 - T$

Nous pouvons écrire la puissance absorbée sous la forme : $AP_0 = P_{th} + P_f$ donc on peut avoir l'expression de l'émission de la fluorescence $P_f = AP_0 - P_{th}$

Dans le cas d'une fluorescence totalement éteinte, on peut considérer que la totalité de l'énergie d'excitation se transforme en un processus de relaxation non radiative. Dans ce cas, le rendement quantique de fluorescence Q_f est donnée par [23] :

$$Q_f = \frac{P_f}{AP_0} \frac{\lambda_f}{\lambda} = \left(1 - \frac{P_{th}}{P_\alpha}\right) \frac{\lambda_f}{\lambda} \quad \text{avec } P_\alpha = AP_0$$

λ_f est la longueur d'onde du pic de fluorescence et λ est la longueur d'onde d'excitation.

Dans le but d'évaluer le rendement quantique de la fluorescence, nous devons à la fois tenir compte des processus radiatifs et non radiatifs qui peuvent avoir lieu dans le milieu lors des processus de désexcitation.

Nous avons vu que les méthodes utilisant la fluorescence présentent certains inconvénients en ce qui concerne la mesure du rendement quantique. En plus, elles sont très sélectives du fait que les contributions non radiatives ne sont pas directement mesurables. Dans le paragraphe I-2-2, on s'intéressera aux méthodes de transmission (transmission non linéaire et Z-scan). Une description de ces deux méthodes sera donnée.

Pour tenir compte des effets non radiatifs les méthodes thermo-optiques sont mieux adaptées. Nous donnerons par la suite dans le paragraphe I-2-3 une description générale de la méthode photoacoustique. La technique de la lentille thermique, qui représente la base de ce travail de recherche, quant à elle, sera plus détaillée.

I-2-2 Les méthodes par transmission

Principe

Les méthodes par transmission consistent en la mesure de l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon en fonction de l'intensité d'entrée. La transmission non linéaire (TNL) est très utilisée dans la pratique pour étudier l'absorption à deux photons. Le principe de la mesure consiste à irradier un matériau non linéaire avec un faisceau laser, les effets non linéaires induits dans le matériau sous l'effet de la forte intensité du laser vont provoquer des variations au niveau de l'intensité transmise. Une mesure de l'intensité du faisceau transmis à l'aide d'un détecteur permettra de caractériser ces effets non linéaires et ainsi mesurer les paramètres caractéristiques du matériau non linéaire. Le schéma de la figure 4 explique d'une façon simplifiée le principe de la mesure.

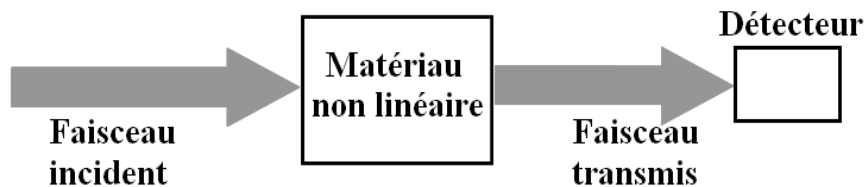


Figure 4: Schéma descriptif la méthode de transmission à un faisceau

Pour observer l'absorption à deux photons avec ces méthodes une intensité laser de quelques centaines de MW/cm^2 au moins est nécessaire dans de nombreux matériaux. À une telle intensité, de nombreux types de phénomènes non linéaires, tels que la diffusion stimulée (diffusion Rayleigh et Raman), l'absorption des états excités ou l'auto modulation de phase, peuvent concurrencer fortement avec l'absorption à deux photons. Dans de nombreux cas, il est très difficile d'interpréter les données correctement. Par conséquent, la prudence s'impose lors de l'utilisation des méthodes de transmission.

I-2-2-a Transmission non linéaire TNL

La figure 5 montre le montage expérimental utilisé dans le cas de la méthode de transmission non linéaire (TNL). Le principe de la mesure consiste à placer l'échantillon plus près du point focal de la lentille de focalisation L_f , un laser puissant sera utilisé pour irradier le matériau étudié. Pour notre expérience on a utilisé un laser Nd-YAG infrarouge à 1064 nm pulsé en picoseconde (la durée des pulses est $\tau \approx 30$ picoseconde). On fait varier l'énergie

du faisceau laser d'excitation à l'aide d'un filtre d'intensité composé d'un polariseur de Glan et d'une lame demi onde $\frac{\lambda}{2}$. La variation de l'énergie est obtenue en tournant simplement la lame demi onde $\frac{\lambda}{2}$. La transmission T de l'échantillon est mesurée en fonction de la variation de l'énergie E du faisceau incident ($T = f(E)$).

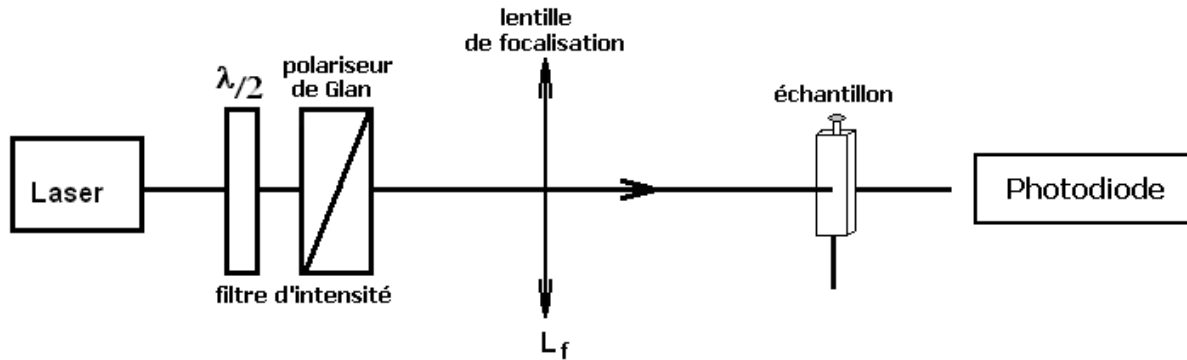


Figure 5 : Principe de mesure de la transmission non linéaire

En cas d'absence d'effet non linéaire (absorption non linéaire) la courbe $T=f(E)$ est une droite horizontale qui représente la courbe de la transmission linéaire de l'échantillon. En présence des effets non linéaires on constate une diminution de la transmission en fonction de l'augmentation de l'énergie du faisceau d'excitation. La figure 6 montre les courbes obtenues de la mesure de la transmission en fonction de l'énergie du faisceau incident en présence et en absence d'effet non linéaire.

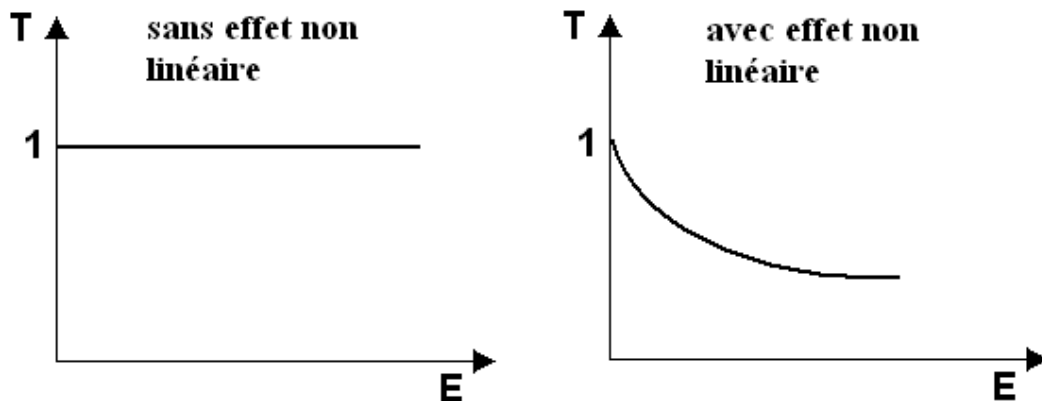


Figure 6 : Courbes de la transmission en fonction de l'énergie du faisceau incident

Parmi les différentes méthodes de mesure de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre ou de l'indice de réfraction non linéaire, il y a aussi la méthode de Z-scan qui sera détaillée dans le paragraphe qui suit. Cette méthode offre une grande simplicité de mise en œuvre et une grande sensibilité.

Dans les travaux expérimentaux la courbe expérimentale de la transmission en fonction de l'énergie ou l'intensité du faisceau laser dans le cas où il y a présence de l'absorption non linéaire sera approchée par l'expression de l'équation(1.25). Le fit de la courbe expérimentale nous permettra de déterminer le coefficient de l'absorption non linéaire à deux photons β de l'échantillon étudié. Le fit sera l'expression la transmission en fonction de l'intensité qui est donnée par la relation : $T(I) \simeq \frac{1}{1 + \beta I \ell}$

I-2-2-b Méthode dite de Z-scan

La technique de balayage en z communément appelée Z-scan est comme la méthode précédente (TNL) basée sur la mesure de l'intensité transmise par l'échantillon pour étudier l'absorption non linéaire de ce dernier. La méthode de « Z-scan » a été développée pour la première fois par M. Sheikh-Bahae et *al.* en 1990 [24] et depuis elle a été très utilisée pour la mesure de l'indice de réfraction et de l'absorption non linéaires. C'est aussi la seule méthode connue qui permet de déterminer simultanément la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire $\chi^{<3>}$ d'un échantillon.

La technique de z-scan est basée sur l'autofocalisation (milieu avec $n_2 > 0$) ou l'autodéfocalisation (milieu avec $n_2 < 0$) qui résulte de l'interaction entre le matériau et le faisceau lumineux incident. Ces variations sont dues à la variation de l'indice de réfraction du matériau étudié qui dépend de l'intensité du faisceau incident donnée par l'équation (1.26) :

$$n = n_0 + \Delta n(I) \quad , \quad \Delta n(I) = n_2 I \quad (1.26)$$

Où I est l'intensité du faisceau incident, n_0 est l'indice de réfraction linéaire du matériau et n_2 est l'indice de réfraction non linéaire.

Cependant, une mesure directe de la déformation du faisceau reste peu sensible et nécessite de connaître le profil spatial complet du faisceau en champ lointain, ceci en présence, et en l'absence d'effets non linéaires. Le principe de cette technique est décrit ci-dessous.

Principe de la technique de Z-scan

Dans le cas de la méthode de Z-scan on utilise un faisceau focalisé et on s'intéresse à l'évolution de l'intensité de ce faisceau sur l'axe optique en champ lointain. L'échantillon est déplacé le long de celui-ci.

Au voisinage du point de focalisation, l'intensité du faisceau sur l'axe optique évolue rapidement, induisant une lentille d'indice plus ou moins prononcée. Ce balayage longitudinal permet donc implicitement de faire varier l'intensité dans l'échantillon. Ceci permet d'induire une variation d'indice dépendante de la position longitudinale de l'échantillon.

La figure 7 ci-dessous schématise la technique de z-scan. Le principe de base de la méthode de Z-scan est de déplacer longitudinalement l'échantillon le long de l'axe optique d'un faisceau laser focalisé à l'aide d'une lentille de focalisation (L_f). Ce balayage va induire un changement de l'intensité du faisceau incident dépendant de la position et donc une variation de l'indice de réfraction de l'échantillon. Cette variation de l'indice induira une focalisation (ou une défocalisation) du faisceau dépendante de la position de l'échantillon. Il reste alors à mesurer la transmission de l'échantillon en fonction de la position de ce dernier sur l'axe du déplacement. On utilise une lame séparatrice (BS) pour diviser le faisceau transmis en deux faisceaux. Cette séparation nous permettra de faire la mesure simultanée de la transmission de l'échantillon en deux configurations de z-scan. Une configuration de z-scan fermée. Dans ce cas la transmission à travers un diaphragme (A) est mesurée sur le détecteur (D1) cela nous permettra de remonter à la variation de la phase suite au changement de l'indice de réfraction. Une configuration de z-scan ouverte. Dans ce cas tout le faisceau est collecté à l'aide d'une lentille convergente (L) et la puissance transmise est mesurée sur le détecteur D2 sans poser un diaphragme devant. (F1) et (F2) sont des densités optiques. Ces deux configurations seront détaillées plus loin.

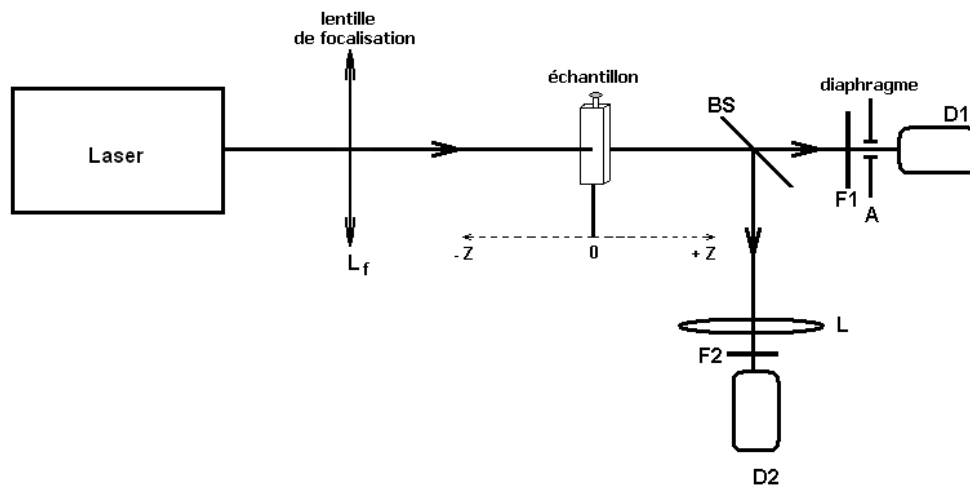


Figure 7 : Schéma du montage expérimental de la technique du z-scan

L'idée de la méthode de Z-scan est de mesurer la variation de la transmission d'un échantillon se déplaçant le long de l'axe optique d'un faisceau incident focalisé en champ lointain. En effet, la focalisation ou la défocalisation du faisceau, suite au changement des propriétés optiques de l'échantillon dues à la forte intensité du faisceau, va provoquer une augmentation ou une diminution de sa divergence qui se traduira, dans un plan fixe (diaphragme A en configuration z-scan fermée), par une diminution ou une augmentation de l'intensité sur l'axe optique. En configuration z-scan ouverte cette variation se traduira par la diminution de la transmission de l'échantillon autour du point focal là où l'intensité est très élevée (voir figure 9). L'allure des courbes de la transmission normalisée en configuration z-scan fermée est représentée sur la figure suivante :

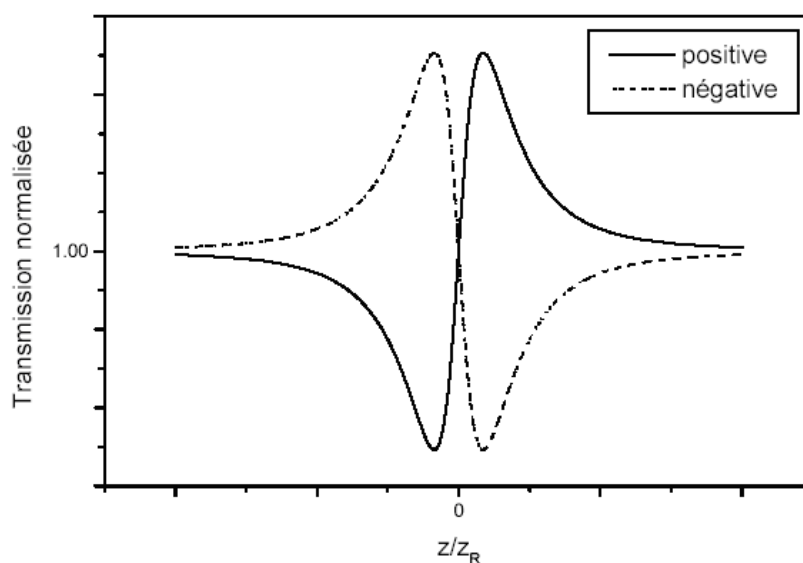


Figure 8 : Allure des courbes de transmission normalisée dans le cas d'une variation d'indice positive ou négative dans l'échantillon [25]

La figure 8 donne les courbes de l'évolution de la puissance transmise par le diaphragme lors du balayage longitudinal de l'échantillon. La variation d'indice photo-induite dans l'échantillon devient de plus en plus prononcée lorsque celui-ci s'approche du point de focalisation (waist), provoquant une focalisation (ou une défocalisation) du faisceau de plus en plus visible. En revanche, aucune déformation du faisceau n'est observée lorsque l'échantillon se trouve dans une zone où l'intensité maximale du faisceau est trop faible pour engendrer une variation d'indice [25].

Dans la figure 8, la courbe continue représente le cas d'une variation d'indice positive ($n_2 > 0$). Lorsque l'échantillon est placé avant le point de focalisation, la lentille d'indice positive a pour effet d'accroître légèrement la divergence du faisceau, ce qui provoque une diminution du flux traversant le diaphragme A placé devant le détecteur. En revanche, un échantillon placé après le point de focalisation a tendance à réduire la divergence du faisceau, ce qui provoque alors une augmentation du flux.

Lorsque l'échantillon se trouve au point de focalisation, l'intensité est maximum : c'est le point de mesure pour lequel la variation d'indice dans l'échantillon est la plus élevée. En revanche, pour ce point de mesure, aucune déformation n'est observée en champ lointain, la puissance transmise retrouve son niveau original.

Notons que dans le cas d'une variation d'indice négative ($n_2 < 0$), la puissance transmise représentée dans la figure 8 par une courbe en pointillé croît puis décroît lorsque l'échantillon se déplace. Ainsi, par une simple observation de la variation de puissance transmise, cette méthode permet de déterminer sans aucune ambiguïté le signe de l'indice de réfraction non linéaire n_2 .

En l'absence d'effets non linéaires dans l'échantillon, le signal transmis resterait constant. En présence des effets non linéaires. On s'intéresse alors à l'évolution de la transmission normalisée en fonction de la position longitudinale de l'échantillon sur l'axe optique du faisceau.

Dans ce qui suit nous présenterons avec plus de détail les deux configurations de la technique de z-scan.

Configuration fermée et configuration ouverte de la technique de Z-scan

Z-scan « fermée » (closed z-scan)

La transmission du diaphragme placé devant le détecteur s'écrit, dans le cas d'un faisceau à profil gaussien [24] :

$$S = 1 - e^{-2r_a^2 / w_a^2} \quad (1.27)$$

où r_a et w_a représentent respectivement le rayon du diaphragme et le rayon en $\frac{1}{e^2}$ du faisceau dans le plan du diaphragme. A partir d'une étude numérique du signal de Z-scan, M. Sheik-Bahae et ses collaborateurs ont montré que la sensibilité de la méthode à la mesure de l'indice de réfraction non-linéaire décroît en $(1-S)^{0.25}$ si $S < 0,7$. Il faut signaler que le maximum de sensibilité est atteint lorsque $S \ll 1$ [24, 25], c'est à dire lorsque le diamètre du diaphragme est faible devant le diamètre du faisceau. On parle alors de configuration de Z-scan "fermée" (closed Z-scan).

Dans toutes les mesures expérimentales de z-scan on travaillera avec une sensibilité de 1% afin de se placer dans le cas $S \ll 1$ pour lequel on a le maximum de sensibilité de cette méthode.

La figure 7 montre la signature caractéristique du signal de Z-scan en configuration fermée comportant un maximum et un minimum de part et d'autre du point de focalisation. Le paramètre ΔT_{p-v} est défini comme étant la différence de transmission normalisée entre ces deux extrema. Moyennant quelques approximations, et dans le cas où $S < 1$, ce paramètre est proportionnel à l'indice de réfraction non linéaire et donné par la relation suivante [24] :

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta \Phi_0| \quad (1.28)$$

$\Delta \Phi_0$ est le déphasage induit par la variation de l'indice de réfraction.

L'indice de réfraction non linéaire n_2 est donné par :

$$n_2(esu) = \frac{Cn_0}{40\pi} \cdot \gamma(m^2W^{-1}) \quad (1.29)$$

Avec n_0 l'indice de réfraction linéaire, $\gamma = \frac{\Delta\Phi_0\lambda}{2\pi I_0 L_{eff}}$, C vitesse de la lumière, I_0 intensité

d'excitation, $L_{eff} = \frac{(1-e^{-\alpha\ell})}{\alpha}$ est la longueur effective de l'échantillon et ℓ est la longueur de l'échantillon traversée par le faisceau.

Z-scan « ouverte » (open z-scan)

Pour $S = 1$, on est en configuration de Z-scan "ouverte" (open Z-scan), la méthode n'est plus sensible à la réfraction non-linéaire. En revanche, elle reste sensible à l'absorption non linéaire de l'échantillon. Tout comme dans le cas de la réfraction non linéaire, il est possible d'observer de l'absorption photo-induite dans certains matériaux. Un coefficient d'absorption non linéaire β est introduit de la même façon que l'indice de réfraction non linéaire n_2 a été introduit.

Si α_0 désigne le coefficient d'absorption linéaire du matériau à faible intensité (exprimé en cm^{-1}), le coefficient d'absorption linéaire global α dépend de l'intensité I de la manière suivante :

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (1.30)$$

β est alors exprimé en cm/W , si l'intensité est exprimée en W/cm^2

En configuration de Z-scan "ouverte", la déformation du faisceau provoquée par le phénomène de réfraction non linéaire n'est plus visible puisque c'est la puissance totale du faisceau transmis qui est mesurée. En revanche, l'absorption photo-induite engendre une perte de puissance dépendant de l'intensité incidente, et donc de la position de l'échantillon dans le faisceau incident focalisé.

Dans le cas d'un faisceau de profil gaussien l'allure de la courbe de transmission normalisée obtenue en configuration "ouverte" est représentée sur la figure 9.

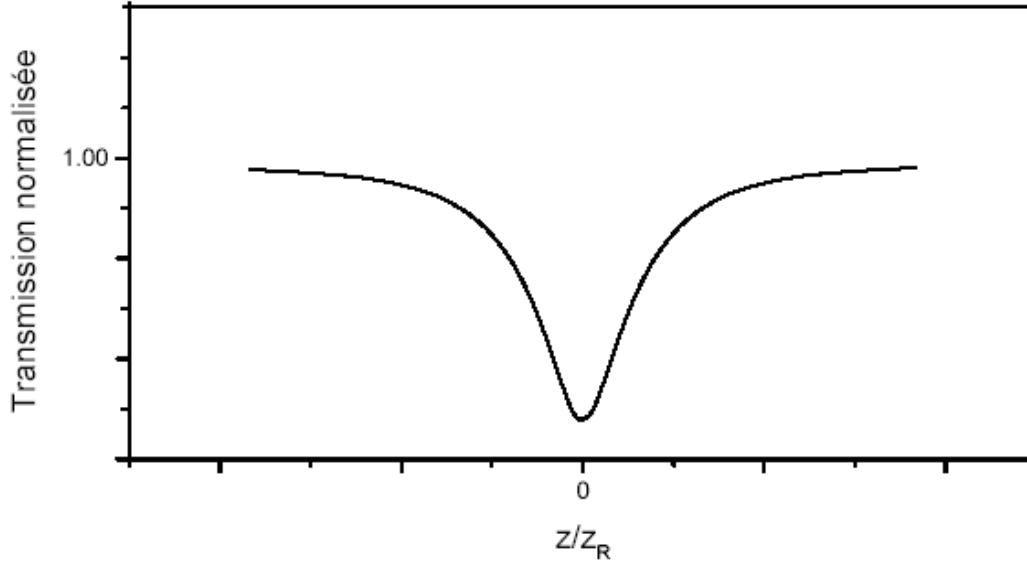


Figure 9 : Allure de la courbe de transmission en configuration z-scan ouverte

En configuration z-scan ouverte et en présence des effets non linéaires (absorption non linéaire) la transmission de l'échantillon dépend de la position z . Cette transmission est donnée par la relation (1.31) [25] :

$$T(z) = \left(1/\sqrt{\pi}q_o(z)\right) \int_{-\infty}^{\infty} \ln\left[1 + q_o(z)\exp(-\tau^2)\right] d\tau \quad (1.31)$$

avec

$$q_o(z) = \frac{\alpha_n I_0^{(n-1)} L_{eff}^{<n>}}{(n-1) \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)} \quad (1.32)$$

Où Z_0 (noté aussi Z_R) est la longueur de Rayleigh donnée par : $z_R = z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$

w_0 est le rayon de du faisceau incident au point focal (beam waist) et λ est la longueur d'onde de ce faisceau.

Nous avons défini dans le paragraphe I-1-2 l'expression de la variation de l'intensité d'un faisceau laser se propageant le long d'un axe z lors d'un processus d'absorption à n -photon par la loi de Beer-Lambert [18, 19]. Rappelons ici que La variation de l'intensité laser en fonction de z est donnée par:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_{lin} I - \alpha^{<n>} I^n ; \quad n > 1 \quad (1.33)$$

Dans le cas de l'A2P, la relation (1.33) se réduit à l'expression suivante :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_{lin}I - \beta I^2 ; n > 1 \quad (1.34)$$

Et la transmission non linéaire dans ce cas s'écrit:

$$T_{2,photons} = \frac{T_{lin}}{\left[1 + \beta I_0 \left(\frac{1 - e^{-\alpha_{lin} \cdot \ell}}{\alpha_{lin}} \right) \right]} \quad (1.35)$$

où β est le coefficient de l'A2P qui est relié à la section efficace de l'absorption à deux photons σ_2 par la relation déjà définie et qu'on rappelle ici :

$$\beta = 2N \frac{\sigma_2}{h \cdot f} \quad (1.36)$$

Si l'absorption linéaire de l'échantillon est faible à la longueur d'onde d'excitation ($\alpha_{lin} \approx 0$), une approximation sur la relation (1.35) donne une expression plus simplifiée de la transmission :

$$T_{2,photons} = \frac{1}{1 + \beta I_0 \ell} \quad (1.37)$$

L'approximation suppose que le profil du faisceau reste uniforme au niveau de l'échantillon, ce qui n'est pas souvent le cas pour des lasers à gain moyen. Pour une impulsion rectangulaire en temps et gaussienne en profil, des études [19] ont montré que la transmission non linéaire de l'échantillon peut s'écrire sous la forme :

$$T_{2,photons} = \frac{1}{\beta I_0 \ell} \ln(1 + \beta I_0 \ell) \quad (1.38)$$

Dans le cas de la présence de l'A2P, L'expression de la transmission donnée par la relation (1.38) sera utilisée dans nos travaux expérimentaux pour trouver la valeur de β en faisant un fit sur les données de la mesure de la transmission en fonction de la variation de l'énergie du faisceau d'excitation. Ces résultats seront exposés dans le chapitre III.

I-2-3 Les méthodes thermo-optiques

Ces techniques sont basées sur la mesure de l'augmentation de la température suite à la conversion du rayonnement optique absorbé en chaleur par le biais du processus de la relaxation non radiative. Le principe de la mesure est schématisé dans les figures 10 et 11.

Ces méthodes sont généralement classées en deux catégories:

- les méthodes photoacoustiques qui se réfèrent à la génération des ondes acoustiques dans l'échantillon [26, 27, 28, 29, 30]. C'est l'exploitation de ces variations acoustiques qui permettra l'étude des propriétés optiques du matériau.
- les méthodes basées sur les effets cumulatifs (effets thermiques). En effet l'échauffement provoqué par l'absorption du faisceau incident dans le matériau entraîne une variation de la densité et donc une variation de l'indice de réfraction.

L'effet thermique engendre une onde de pression qui se déplace à la vitesse de la propagation du son dans le milieu v_s . On définit le temps caractéristique de formation des effets thermique par le rapport entre le rayon du faisceau w_0 et cette vitesse de propagation (w_0/v_s) [J.N.Hayes 1972]. Le temps de relaxation (appelé aussi temps caractéristique et noté par τ_D) est lié à la diffusion de la chaleur dans le milieu et donnée par la relation suivante :

$$\tau_D = \frac{w_0^2}{4D} \quad (1.39)$$

D le coefficient de diffusion thermique du matériau étudié et w_0 le rayon du faisceau incident.

La spectroscopie optique thermique détecte un changement dans l'indice de réfraction du matériau étudié [31,32,33,34]. En effet, suite à une excitation d'un échantillon par un faisceau laser une distribution de la température est créée dans le milieu. Ce gradient de température induit une variation de l'indice de réfraction dépendant de la température, et donne présence à un effet de lentille thermique.

L'indice de réfraction d'un matériau optique peut être changé légèrement par une variation de la température au sein de ce matériau. Dans la majorité des cas, son indice de réfraction est donné par la relation suivante :

$$n = n_0 + n_2 I + \left(\frac{dn}{dT} \right) \Delta T \quad (1.40)$$

où n_0 est l'indice de réfraction linéaire, n_2 désigne le coefficient de réfraction non linéaire en raison de l'augmentation de l'hyperpolarisabilité des états (électroniques) excités, I est l'intensité de l'onde excitatrice et $\frac{dn}{dT}$ exprime le gradient thermique de l'indice de réfraction ou la caractéristique de la lentille thermique en raison de l'absorption du faisceau de lumière qui traverse le matériau.

Utilisant ces petites variations de l'indice de réfraction linéaire, il est possible de mesurer les propriétés optiques et thermiques du matériau, ce qui permet ainsi sa caractérisation.

Ces techniques sont connues dans la spectroscopie linéaire et sont utilisées pour mesurer de faibles absorptions en des liquides et solides. Des absorptions aussi petites que 10^{-6} cm^{-1} peuvent être mesurées en utilisant les techniques thermo-optiques. Mais elles sont également bien adaptées pour la spectroscopie non linéaire, en particulier dans l'étude de certains colorants dans lesquels les relaxations non radiatives sont prédominants [30, 31,32].

La techniques de la lentille thermique est basée sur la détection en champs lointain des changement du front d'onde que subit le faisceau de lumière après avoir traverser un échantillon transparent. La méthode photoacoustique est basée sur la détection des ondes de pression générées dans le milieu suite à l'excitation. Ces deux variations sont dues à l'augmentation de la température dans le milieu qui provoque un changement de ses propriétés optiques. Ces deux techniques seront détaillées dans ce qui suit.

I-2-3-a méthode photoacoustique

En spectrométrie photoacoustique PA, la lumière modulée en intensité d'une source thermique ou d'un laser entre dans une cuve PA contenant l'échantillon à étudier. Tout ou une partie du rayonnement incident est absorbé par le milieu, le choc thermique engendre une onde de pression ce qui provoque une variation de pression dans le milieu convertie en un signal électrique au moyen d'un microphone. Le principe général de la méthode photoacoustique est présenté sur la figure 10.

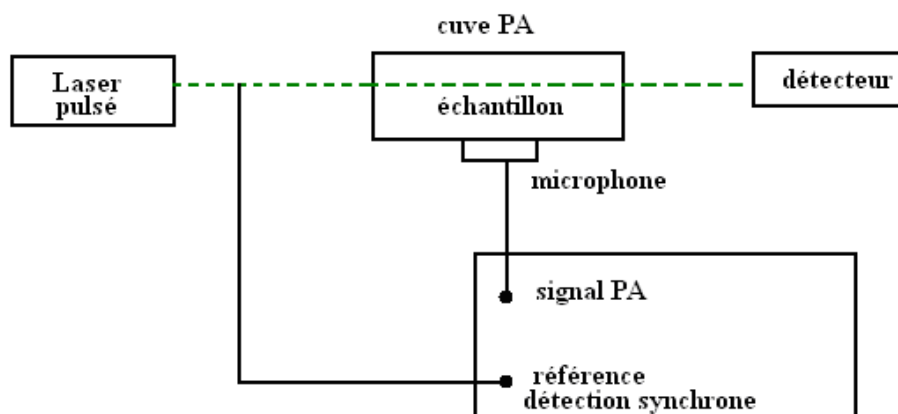


Figure 10: Schéma représentatif de la technique photoacoustique

La détection photoacoustique consiste à exciter des molécules avec de la lumière puis à détecter leur désexcitation, non radiative, grâce à un microphone acoustique. Cette technique est loin d'être nouvelle puisque son origine remonte en 1880, lorsque Alexandre Graham Bell découvrit cet effet dans les solides et, ensuite, dans les gaz. Ce procédé fut oublié puis redécouvert, lors de l'invention du microphone, dans les années 1930, et du laser, dans les années 1970.

Les méthodes de mesures photoacoustiques ont trouvé des applications en spectrométrie et dans l'étude de l'interaction de la lumière avec la matière. L'effet photoacoustique consiste en la formation d'ondes acoustiques dans un échantillon éclairé, périodiquement, par de la lumière. L'origine de cet effet s'explique par les transitions non radiatives transformant une partie de l'énergie du rayonnement absorbé en énergie thermique qui, sous certaines conditions, donne des vibrations acoustiques. L'interprétation de l'effet photoacoustique contient déjà l'esprit des deux principales applications qui vont découler de cette découverte :

- la possibilité de détecter, par l'intermédiaire d'un son, des bandes d'absorption difficilement accessibles aux méthodes optiques (substances très peu transparentes ou incluses dans une matrice opaque, gaz absorbants très dilués, etc.)
- la mesure du retard entre l'absorption lumineuse et l'apparition du son qui caractérise le temps de retour à l'équilibre, ou temps de relaxation du matériau étudié.

À l'origine, Bell, lorsqu'il découvrit le phénomène, le décrivit comme étant la production du son par la lumière. Le dispositif construit pour étudier ce phénomène fut donc baptisé «photophone». Il le développa ensuite pour créer un nouveau type de communication téléphonique. Plus tard, quand l'effet photoacoustique combiné à la lumière monochromatique fut utilisé pour étudier les spectres d'absorption des gaz et des vapeurs, la

cuve fut appelée «spectrophone». Ensuite, le même phénomène fut reconnu sous les noms d'*optoacoustique* ou encore *opticoacoustique*. À partir des années 1980, cette dénomination a été évitée pour ne pas être confondue avec la méthode *acousto-optique* dans laquelle la lumière interfère avec des ondes acoustiques dans un cristal. Le terme générique actuellement employé est donc la méthode *photoacoustique* (PA).

I-2-3-b Méthode de la lentille thermique

Habituellement, l'absorption à deux photons est étudiée par l'intermédiaire de la fluorescence induite qui résulte de la désexcitation radiative des états excités des molécules mises en jeux. Mais quand cette désexcitation est non radiative (thermique par exemple) la technique fluorimétrique n'est cependant pas adaptée pour l'étude des molécules peu (ou pas) fluorescentes. Il faut alors faire appel à d'autres techniques.

Parmi ces techniques qui permettent de palier à ce problème il y a la méthode de la « **lentille thermique** » (Thermal lens technique) qui a été utilisée avec succès pour l'étude de plusieurs types de matériaux.

Les différents effets produits par l'absorption non linéaire dans les matériaux ont abouti à plusieurs applications en science et technologie. Il s'agit notamment des domaines aussi divers comme la spectroscopie non linéaire et la limitation optique.

Dans le domaine de la spectroscopie linéaire (mettant en jeux un processus à un photon), la technique de la lentille thermique suscite de plus en plus d'intérêt à cause notamment de la possibilité de l'utiliser comme un moyen de détection, et en particulier, dans l'évaluation des dangers environnementaux reliés à l'utilisation des substances toxiques. En fait, cette technique est très sensible et permet de détecter des traces très négligeables de polluants.

En spectroscopie multiphotonique (c'est-à-dire mettant en jeux deux photons simultanément ou plus) la méthode de la lentille thermique a par contre jusqu'à maintenant, été très peu explorée. Elle est aussi peu utilisée dans le cas de la détection de l'absorption multiphotonique notamment l'absorption à deux photons. C'est pour cette raison notre travail s'appuie sur cette technique pour la caractérisation de l'absorption à deux photons dans certains matériaux organique à cause notamment de sa grande sensibilité.

La méthode de la lentille thermique est basée sur l'augmentation de la température dans un échantillon liquide éclairé par un laser, cette augmentation de température est due à

l'absorption d'une certaine partie de l'énergie du faisceau laser qui traverse l'échantillon. Ce changement de température localisé crée une variation transverse du gradient de l'indice de réfraction qui dépend de la température ce qui se traduit optiquement par un effet de lentille; « lentille thermique » qui pourrait focaliser ou défocaliser le faisceau laser. Voir figure 11. L'analyse de cet effet thermique s'est avéré un moyen très sensible pour mesurer des très petites absorption dans des liquides [35, 36]. En effet, l'effet de la lentille thermique a été utilisé dans plusieurs applications concernant la mesure du rendement quantique de la fluorescence de certains colorants [37], la spectroscopie multiphotonique et l'investigation du taux et le rendement quantique des réactions photochimiques [38].

Gordon et al [35] ont été les premiers à étudier et discuter en détail l'effet de la lentille thermique. Plusieurs travaux ont été menés pour caractériser cet effet de lentille thermique [35, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45] et a été reporté que sous certaines conditions optimales les propriétés optiques de cette lentille peuvent être simplement liées au coefficient d'absorption de l'échantillon étudié. Les travaux de Hu and Whinnery [37] et d'autres [47, 48] ont consisté à mesurer des absorptions de certains composés à une longueur d'onde fixe. Mais les mesures à une seule longueur d'onde ne sont pas suffisantes pour caractériser proprement l'absorption. D'autres travaux [46] ont permis d'étudier les petites absorptions dans des composés organiques liquides en utilisant un laser accordable.

Pour étudier l'effet de la lentille thermique, deux méthodes ont été proposées : méthode à un faisceau et la méthode à deux faisceaux qui vont être décrites dans ce qui suit.

a- Méthodes de la lentille thermique à un faisceau

Lors de la propagation d'un faisceau lumineux à travers un milieu matériel, l'effet photo thermique ou lentille thermique (LT) se produit si une part de l'énergie d'un faisceau de lumière est absorbée par le milieu. Cela provoque un échauffement du milieu ce qui induit une variation transverse de la distribution de température. Cette augmentation de température se localise le long de l'axe de propagation du faisceau et la LT provoque alors un changement de l'indice de réfraction du milieu d'une quantité $\left(\frac{dn}{dT}\right)\Delta T$ [35]. Un déphasage $\Delta\Phi(\vec{r})$ lié à la variation de l'indice de réfraction est induit. Le faisceau transmis sera modifié par rapport au faisceau incident. Ce gradient thermique ainsi produit a un effet divergent ou convergent sur le profile d'intensité du front d'onde qui se propage dans le milieu. Ces changements de profil

sous sa forme temporelle et en amplitude sont utilisés pour mesurer cet effet thermique permettant ainsi l'étude des propriétés optiques et thermiques du matériau. La figure 11 montre le déphasage induit lors de l'excitation d'un échantillon par un faisceau lumineux.

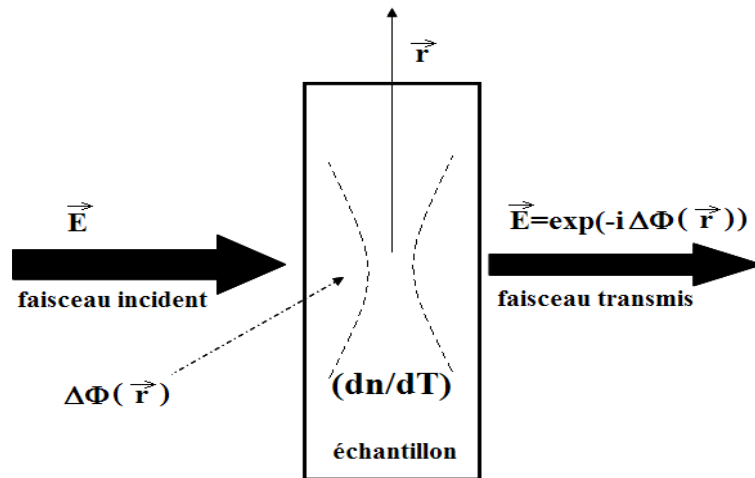


Figure 11 : Principe de la création de la lentille thermique

Les observations expérimentales de la LT ont été effectuées par Gordon et al [35] en plaçant un échantillon transparent à l'intérieur d'un résonateur laser. Ces auteurs ont formulé le premier traitement théorique qui a expliqué la formation de la LT ; ils ont déterminé une expression analytique de la distance focale de LT. Le modèle utilisé est basé sur l'approximation parabolique de l'indice de réfraction et sur l'approximation para-axiale des rayons lumineux. Leite et al [47] et Solimini [48, 49, 50], utilisant cette distance focale de LT, ont déterminé des faibles coefficients d'absorption linéaire dans des divers solvants.

Hu et Whinnery [37, 51] ont proposé une nouvelles expérience dans laquelle l'échantillon est placé à l'extérieur de la cavité laser. Ils ont proposé une expression pour calcul du signal de LT utilisant l'approximation parabolique et la théorie de diffusion de faisceaux gaussiens. Cette méthode a permis de mesurer le coefficient d'absorption linéaire et d'autres propriétés thermiques et optiques des divers types des matériaux transparents [37, 52].

Dans ce modèle parabolique, on ne considère que les 87 % de la distribution d'énergie du faisceau lumineux qui est en interaction avec le milieu. Les 13 % de l'énergie restants qui produisent des effets anormaux dans le profil du faisceau sont négligés. Une variante de ce modèle a été proposée par Sheldon et al. [53]. Ces auteurs, utilisant la théorie de la diffraction de Fresnel, ont donné une expression pour le signal LT qui tient compte des caractéristiques d'aberration provoquée par la LT.

b- Méthode de lentille thermique à deux faisceaux

Les méthodes expérimentales exposées précédemment sont basées sur la spectroscopie de la LT utilisant un seul faisceau lumineux. Des méthodes expérimentales avec deux faisceaux ont été également développées. Le schéma de la figure 12 explique d'une façon globale le principe de cette technique. Cette méthode est une technique pompe-sonde, en effet, on utilise deux faisceaux laser. La pompe est un laser Nd-YAG impulsif à 1064 nm doublé en fréquence. Il servira à l'excitation du matériau étudié. L'échantillon est contenu dans une cuve transparente à faces parallèles qu'on fait déplacer le long de l'axe optique du faisceau pompe à l'aide d'une platine motorisée. La lentille (L_f) focalise le faisceau pompe sur l'échantillon. Le zéro de l'axe z correspond au point focal de cette lentille. La sonde est un faisceau laser rouge à 632 nm provenant d'un laser He-Ne. On utilise des lames séparatrices (BS) et un miroir (M) pour ramener le faisceau sonde sur la pompe. Il faut que les deux faisceaux soient collimatés le long de l'axe de propagation z. deux filtres sont utilisés pour couper les faisceaux. Le filtre interférentiel (F1) sert à couper le faisceau pompe et laisse passer le faisceau sonde à travers un diaphragme (A) afin de mesurer le signal de la lentille thermique (SLT) sur la photodiode (D). Le filtre (F2) sert à stopper le faisceau sonde. Une lentille (L) collecte la partie déviée du faisceau pompe pour les mesures de la transmission et l'absorption non linéaire.

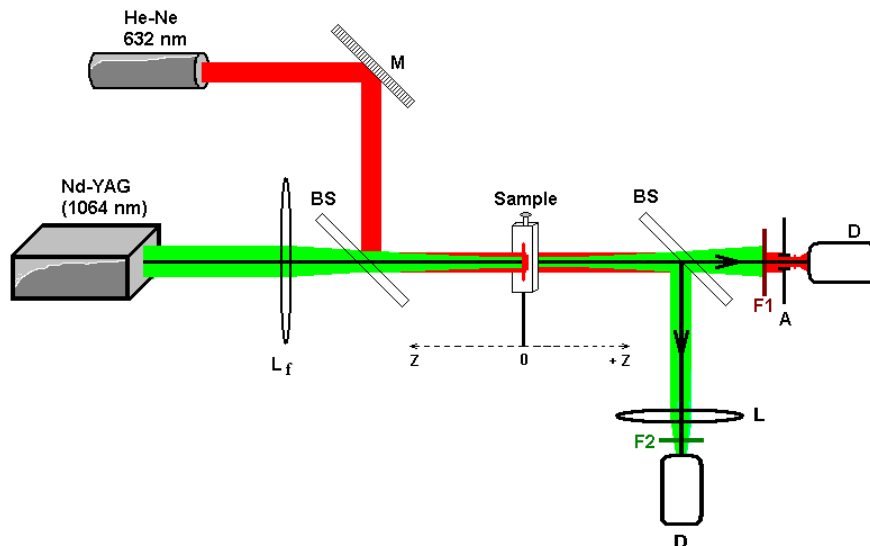


Figure 12: Technique de la lentille thermique à deux faisceaux

La première expérience rapportée qui a utilisé un système à deux faisceaux, était celle de Longue et *al.* [46]. Expérimentalement un deuxième faisceau est utilisé comme sonde pour analyser la LT formée dans l'échantillon. Dans ce type de configuration, les deux faisceaux de

différentes longueurs d'onde ont été focalisés sur l'échantillon, la différence entre les longueurs focales ou de Rayleigh n'étant pas prise en compte. Des expériences avec le même système ont montré plus tard que la sensibilité optimale a été obtenue quand l'échantillon est placé au waist (ou à la position de rayon minimal) du faisceau d'excitation et dans le voisinage du waist du faisceau sonde [54]. Cela a suggéré l'utilisation des théories de faisceaux gaussiens et de la diffraction de Fresnel dans un modèle théorique, le modèle de Shen et *al.* [55], pour étudier le cas des faisceaux en modes désaccordés (dans la configuration de modes accordés, le faisceau pompe et le faisceau sonde sont focalisés sur l'échantillon avec un spot de rayon de même dimension. Par contre, dans la configuration de modes désaccordés, le rayon du faisceau sonde est beaucoup plus large que celui du faisceau pompe).

Le modèle mathématique de Shen et *al.* [55] décrit la variation du profil d'intensités dans le faisceau sonde en raison de l'altération que celui-ci subit après avoir traversé la LT. Le modèle suppose que la taille de l'échantillon est beaucoup plus grande que le rayon du faisceau d'excitation et que l'échantillon est transparent à la longueur d'onde du faisceau laser d'excitation pour que la puissance absorbée soit suffisamment petite pour ne pas produire des effets de convection thermique et que le gradient de l'indice de réfraction soit constant quand la température s'élève légèrement dû à l'absorption de l'énergie lumineuse. Cette méthode à deux faisceaux en modes désaccordés a été mise en œuvre avec succès pour déterminer les propriétés thermiques et optiques dans divers matériaux et substances [55, 56].

Une variante plus prometteuse pour les applications que le modèle de Shen et *al.* [55] a été proposée par Marcano et *al.* [57, 58]. En utilisant la méthode de décomposition d'une onde sur la base des gaussiens et la diffraction de Fresnel, ces auteurs ont établi une fonction décrivant le signal LT dépendant de la position de l'échantillon, du temps et des constantes de phase thermique. Théoriquement, ce modèle exprime que ce signal LT dans sa forme spatiale, fournit les informations sur le coefficient d'absorption de l'échantillon et les paramètres focaux des faisceaux pompe et sonde, ce qui est vérifié expérimentalement [59]. Le modèle démontre qu'il est possible de déduire à partir de la forme temporelle du signal LT, la constante de diffusion thermique de l'échantillon analysé.

La méthode de la « **lentille thermique** » (Thermal lens technique) qui a été utilisée avec succès pour l'étude de plusieurs types de matériaux et la technique du **Z-scan** vont nous servir dans le cadre de ce travail, à mesurer les paramètres optiques linéaires et non linéaires de différents matériaux organiques.

Le passage du montage de LT au montage Z-scan se fait sur le même banc expérimental. En effet, dans le montage Z-scan on élimine le faisceau du laser He-Ne et on a une configuration de Z-scan à un seul faisceau.

Ces deux configurations ont été utilisées pour faire les premières mesures sur des échantillons liquides (CS_2 , Nitrobenzène, Acridine orange et jaune et aussi sur des échantillons en poudre dilués dans l'eau distillée fournis par des médecins chercheurs au CHU de Nantes).

La théorie du modèle utilisé dans ce travail est développée par Marcano et *al.* [57, 58] et une expression analytique est obtenue pour le signal LT. L'étude théorique des formes spatiales et temporelles du signal LT est présentée pour les différentes configurations de faisceaux en modes accordés et désaccordés, utilisant des lasers pompe et sonde en régime continu.

I-2-3-c Les différentes configurations de la technique de la lentille thermique à deux faisceaux

Deux configurations de la technique de la lentille thermique peuvent être utilisées :

- Méthode de la lentille thermique à deux faisceaux en modes accordés.
- Méthode de la lentille thermique à deux faisceaux en modes désaccordés.

Ces deux configurations peuvent être utilisées en deux régimes différents : le régime continu et le régime impulsionnel. C'est ce dernier régime qui sera utilisé dans ce travail car le faisceau pompe provient d'un laser Nd – YAG impulsionnel. Nos mesures seront effectuées selon le schéma à deux faisceaux en modes désaccordés.

Définition et principe des deux schémas (modes accordés et modes désaccordés)

La technique de LT est une technique pompe-sonde. Dans notre cas, on utilise comme pompe un faisceau qui provient d'un laser Nd-YAG impulsionnel à 1064 nm doublé en fréquence. La sonde est un laser He-Ne continu à 632 nm. Une description des deux configurations de LT en modes accordés et en modes désaccordés sera expliquée dans ce qui suit.

I-2-3-c-1 Configuration de LT en modes accordés

En configuration modes accordés les rayons des faisceaux pompe (w_p) et sonde (w_s) ont la même taille et les taches sont confondues au point focal. (Figure 8a). Cet accord est traduit par un facteur m_z appelé *facteur de désaccord de modes* entre les deux faisceaux. Ce facteur est donné par l'équation (1.41)

$$m_z = m(z) = \left(\frac{w_s(z_1)}{w_p(z)} \right) \quad (1.41)$$

Dans le cas de configuration en modes accordés $m_z = 1$. Cette configuration est représentée sur le schéma de la figure 13.

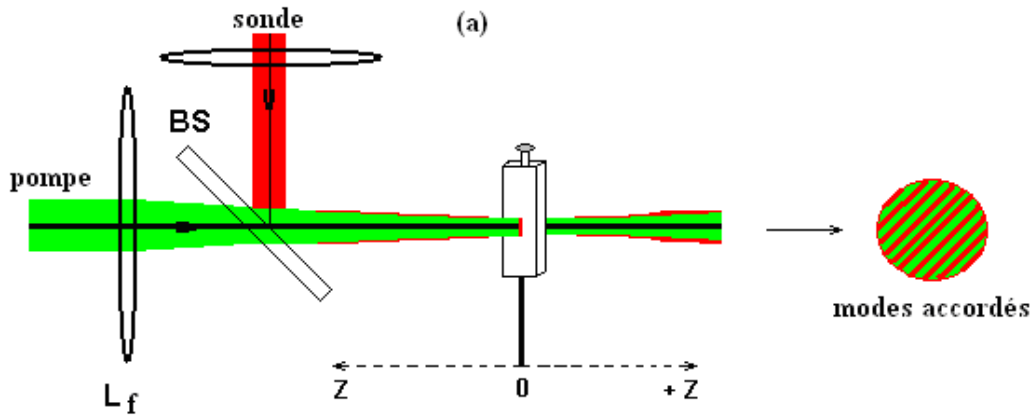


Figure 13: Configuration de LT en modes accordés

Cette configuration n'est pas utilisée dans nos expériences. C'est le mode désaccordé qui sera privilégié vu sa simplicité à mettre en place et la sensibilité de la LT dans cette configuration.

I-2-3-c-2 Configuration de LT en modes désaccordés

Quand les deux diamètres des faisceaux pompe et sonde ne sont pas de la même taille on parle de configuration de LT en modes désaccordés. Dans ce cas là, le facteur de désaccord de modes est différent de 1 ($m_z \neq 1$). Le schéma de la figure 14 montre cet arrangement de faisceaux.

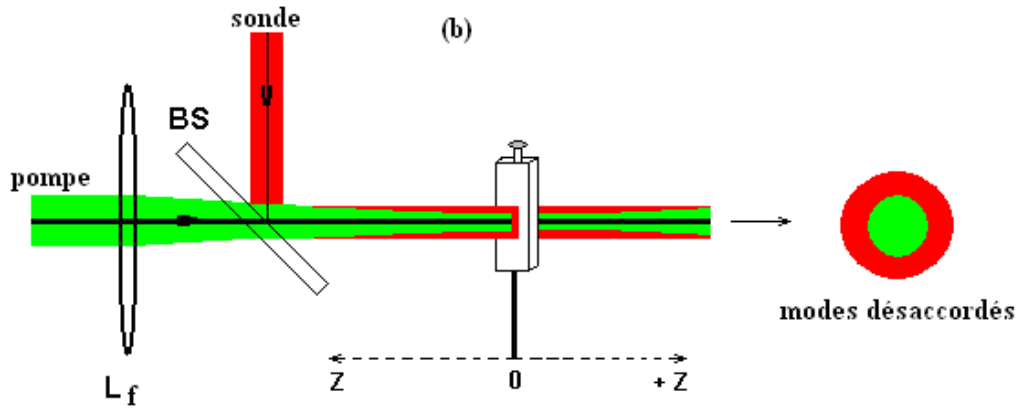


Figure 14: Configuration de LT en modes désaccordés

On définit deux types de configuration en modes désaccordés :

- Modes désaccordés de type I : la pompe est focalisée et la sonde est collimatée. Dans ce cas $m_z > 1$
- Modes désaccordés de type II : la pompe est collimatée et la sonde est focalisée. Dans ce cas $m_z < 1$.

Le montage expérimental que nous utilisons est la technique de LT en configuration modes désaccordés de type I. Selon le type de configuration utilisée la forme du signal de LT n'est pas la même. Les figures 15 et 16 ci-dessous montrent cette différence.

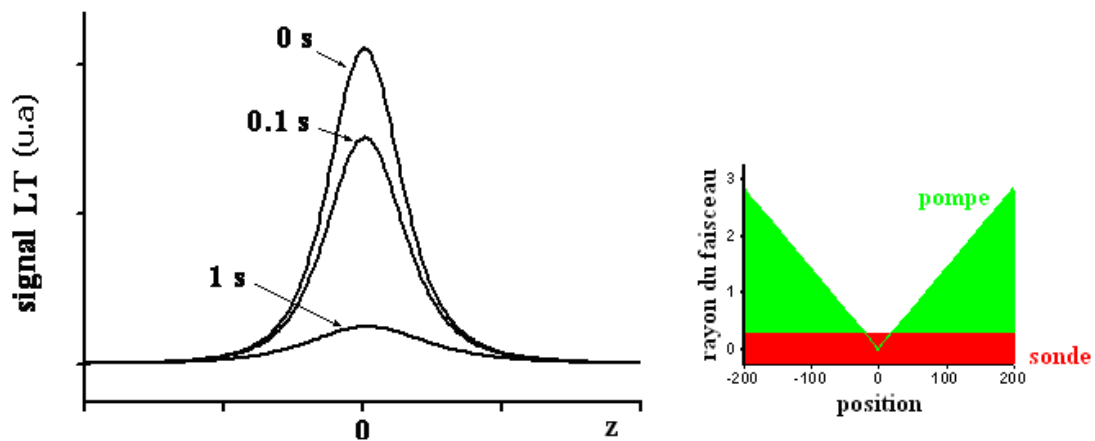


Figure 15: Signal de lentille thermique en modes désaccordés type I

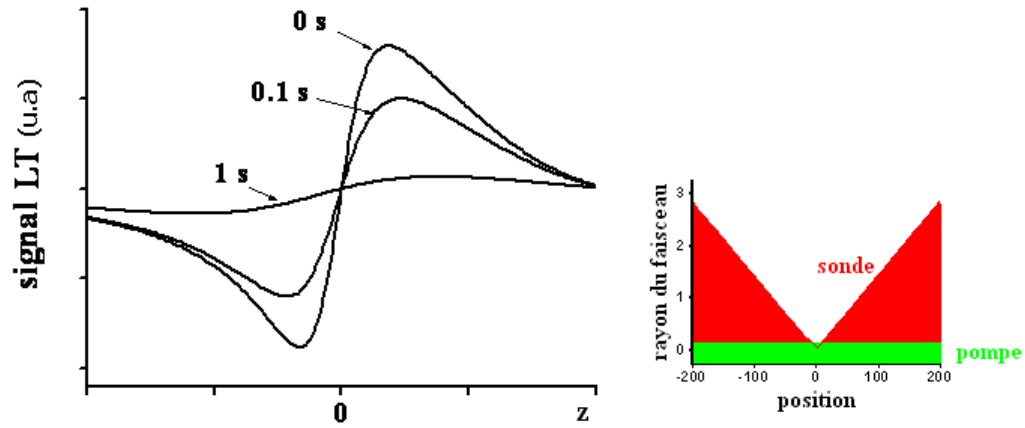


Figure 16: Signal de lentille thermique en modes désaccordés type II

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons passé en revue différentes techniques qui permettent la caractérisation des propriétés optiques des matériaux. Dans le deuxième chapitre nous allons nous intéresser plus à l'aspect théorique, et nous présenterons le calcul pour déterminer la solution de l'équation de propagation de la chaleur. Nous établirons par la suite l'expression du signal de la lentille thermique (SLT) pour la configuration de lentille thermique en modes désaccordés dans le cas où l'excitation est un laser continu et aussi dans le cas d'une excitation impulsionnelle.

Chapitre II

Équation de la chaleur et génération de la lentille thermique : méthode de la lentille thermique à deux faisceaux en modes désaccordés en régime continu et impulsionnel

Introduction

Différentes techniques permettant la caractérisation des propriétés optiques non linéaires des matériaux ont été décrites dans le premier chapitre. Dans ce deuxième chapitre nous nous intéresserons particulièrement à la lentille thermique et au calcul théorique permettant de résoudre la solution de l'équation de propagation de la chaleur dans un milieu dilué. Nous établirons l'expression de la solution générale dans les deux cas de configuration de la lentille thermique, c'est-à-dire dans le cas continu et dans le cas impulsif. Cela nous permettra, par la suite, d'écrire l'expression du signal de la lentille thermique (SLT).

D'abord, nous commencerons par rappeler la fonction de Green qui est un outil mathématique de résolution des équations différentielles. On résoudra par la suite l'équation homogène donc l'équation de la chaleur sans le second membre puis l'équation inhomogène avec cette fois-ci le second membre.

En général, l'équation de la chaleur est définie par la relation suivante:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = Q(t, x) ; & (t, x) \in]0, +\infty[\times \mathbb{R} \\ u(0, x) = u_0(x), & x \in \mathbb{R} \end{cases}$$

Où $u(t, x)$ est la distribution de température au sein du milieu de propagation. $Q(t, x)$ est le terme source (quantité de chaleur induite dans le milieu) et $u(0, x) = u_0(x)$ est la condition initiale.

Dans l'équation donnée ci-dessus, on a pris tous les coefficients qui apparaissent dans l'équation habituelle (ou réelle) égaux à 1 dans un souci de simplification.

Pour résoudre cette équation, on peut utiliser plusieurs techniques :

- La transformation de Fourier (T.F.) « directe »,
- La fonction de Green
- La transformation de Laplace

La résolution de l'équation ci-dessus par le biais des fonctions de Green fait aussi appel à la transformée de Fourier. Toutefois, celle-ci présente l'avantage d'être « algorithmique ». Ce faisant, elle est presque automatique, c'est là tout son intérêt.

La solution par T.F. dite ici « directe » est plus immédiate mais peut être souvent contraignante. Nous allons dans ce qui suit résoudre l'équation de la chaleur en utilisant la fonction de Green et en adoptant les notations de Marcano et *al.* [57, 58, 59]. Pour cela, nous

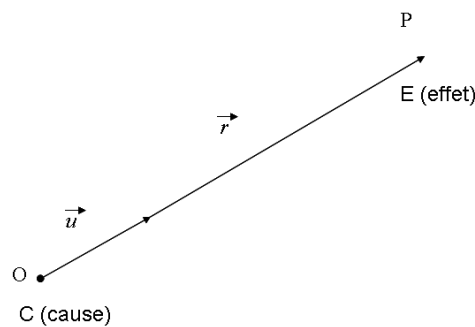
allons revenir à l'équation de la chaleur telle qu'on l'écrit habituellement. Mais au préalable, nous allons faire un rappel et introduire la notion de « fonction de Green ».

II-1- Rappel : fonction de Green d'un problème physique

La fonction de Green d'un problème physique, peut être introduite de plusieurs manières. Mais adoptons ici, dans un premier temps le point de vu général.

Etant donné une cause physique (C) (source de chaleur, charge électrique,...) située en un point O de l'espace pris comme origine. Il s'agit de trouver l'effet (E) de cette cause en tout autre point $P(\vec{r})$ de l'espace.

On définit, alors la fonction de Green du problème comme étant l'expression mathématique reliant l'effet (E) à la cause (C).



$E = G(C)$ avec G est la fonction de Green, $\vec{r} = \overrightarrow{OP} = r\vec{u}$

Supposons qu'en O soit placée une charge ponctuelle (dq) qui crée en P un potentiel dV alors :

$$\begin{array}{ll} (dq) & \rightarrow \text{cause} \\ (dV) & \rightarrow \text{effet} \end{array}$$

On sait que dans un tel cas on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} dV = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \right) dq \\ G(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} : \text{fonction de Green pour le potentiel électrostatique} \end{array} \right.$$

Si au lieu d'une charge élémentaire dq on a une distribution continue de charge $q(\vec{r})$, alors pour obtenir le potentiel en P, on intègre la fonction de Green précédente sur toute la

distribution. Cela revient à faire une convolution pour obtenir le potentiel en P. C'est là, le principal avantage de la fonction de Green.

Pour introduire la notion de fonction de Green, on peut aussi utiliser le langage du traitement du signal ou des capteurs, comme l'illustre l'exemple ci-dessous.

Soit un système linéaires (S), invariant par translation (figure 17), qui reçoit un signal d'entrée $X(t)$ et qui fournit une grandeur de sortie $Y(t)$.

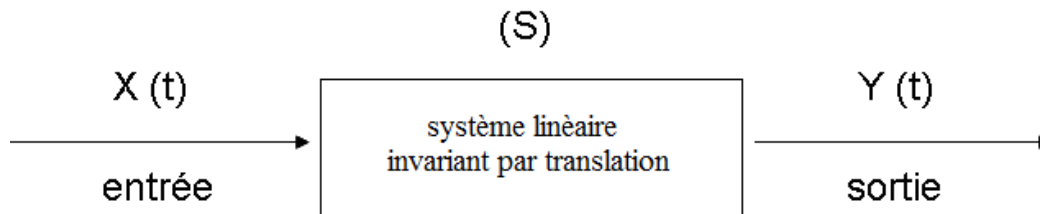


Figure 17 : Schéma du système linéaire invariant par translation

En toute généralité, on peut écrire : $Y = F(X)$

En réalité, Y et X sont reliés par une équation différentielle linéaire à coefficients constants d'ordre n comme décrit par la relation suivante :

$$a_n \frac{d^{(n)}Y}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{(n-1)}Y}{dt^{n-1}} + \dots + a_1 \frac{dY}{dt} + a_0 Y = X(t) \quad (2.1)$$

Ce qui peut aussi s'écrire :

$$\left[\sum_{i=0}^n a_i \frac{d^{(i)}}{dt^i} \right] Y = X(t) \quad (2.2)$$

Ou encore

$$\begin{cases} D \times Y = X(t) \\ D = \sum_{i=0}^n a_i \frac{d^{(i)}}{dt^i} : \text{opérateur différentiel} \end{cases} \quad (2.3)$$

La résolution de l'équation différentielle (2.1) permet de déterminer la réponse $Y(t)$.

L'équation (2.3) décrivant notre système peut s'écrire sous une forme plus générale décrite par la relation suivante :

$$\begin{cases} D \cdot \varphi(x) = j(x) \\ j(x) \text{ est une fonction donnée appelée source} \\ \varphi(x) \text{ est le champ inconnu à déterminer} \end{cases} \quad (2.4)$$

Afin de résoudre le système (2.4), il nous faut déterminer la réponse impulsionnelle du système, à savoir la réponse $Y(t)$ lorsque l'entrée $X(t)$ est une distribution de Dirac. Donc on cherchera d'abord la solution pour une distribution de Dirac ; notons que la solution au problème pour une distribution de Dirac $\delta(x)$ est une fonction de Green du problème :

$$\begin{cases} D \cdot G(x) = \delta(x) \\ G(x) : \text{fonction de Green} \end{cases} \quad (2.5)$$

Il est à souligner que d'une manière générale il existe plusieurs fonctions de Green associées à une même équation. Ces fonctions diffèrent entre elles par leurs conditions aux limites. C'est pourquoi, il est très important de définir les conditions aux limites et initiales pour trouver une fonction de Green d'un problème physique donnée.

Dans le cas où la fonction de Green est connue, la solution $\varphi(x)$ de l'équation différentielle (2.4) s'écrit simplement sous la forme d'un produit de convolution. La solution est donnée par :

$$\varphi(x) = [G \otimes j](x) = \int G(x-y) j(y) dy \quad (2.6)$$

Dans ce qui suit nous donnerons un rappel général concernant l'équation de la chaleur et nous utiliserons la propriété de l'équation (2.6) pour résoudre l'équation de la chaleur.

Mais au préalable, faisons une remarque importante. Dans la majorité des ouvrages de mathématiques (pures) traitant de la chaleur, l'équation de la chaleur est décrite en faisant abstraction du coefficient de diffusion de la chaleur D (dans cette équation $D=1$).

Dans notre traitement, nous allons réécrire l'équation de la chaleur telle qu'elle est connue des physiciens et on montrera en résolvant cette équation (homogène dans un premier temps) comment apparaît « naturellement » la fonction de Green de l'équation de la chaleur. Dans le cas à 1 dimension, l'équation de la chaleur se réduit à l'expression suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} - D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{C_p \rho} Q(x, t) \\ D = \frac{K}{C_p \rho} = a^2 : \text{coeff. de diffusion thermique} \\ Q(x, t) : \text{terme source} \end{cases} \quad (2.7)$$

Avec ρ est la masse volumique du milieu et C_p sa capacité calorifique.

Dans le cas plus général à 3 dimensions, le terme source devient $Q(x, y, z, t)$. Dans tous les cas, ce terme source est lié à tout phénomène interne au milieu et qui produit de la chaleur. Dans un milieu matériel qui absorbe de la lumière (pour le cas d'une absorption linéaire aussi qualifiée d'absorption à 1 photon) le terme source est donné par la relation (2.8):

$$Q = \alpha I_0 \quad (2.8)$$

Où α est le coefficient d'absorption linéaire et I_0 est l'intensité incidente.

Pour l'absorption non linéaire (ou plus généralement, les absorptions multiphotoniques), l'expression du terme source Q n'est pas aussi triviale. Elle sera établie selon les cas plus loin.

La solution générale U_g de l'équation (2.7) est la somme d'une solution de l'équation homogène U_h (c'est-à-dire sans second membre, $Q = 0$) et d'une solution particulière U_p .

$$U_g = U_h + U_p \quad (2.9)$$

Notons que les conditions aux limites imposées au milieu influent grandement sur la distribution de température dans le milieu et donc sur la solution de l'équation de la chaleur (ou équation de Laplace).

II-2- Équation de la chaleur, loi de Fourier, équation de Laplace

Soit un volume cylindrique de section ΔS et d'épaisseur Δx d'un fluide recevant une quantité de chaleur ΔQ entre les instants T_1 et T_2 :

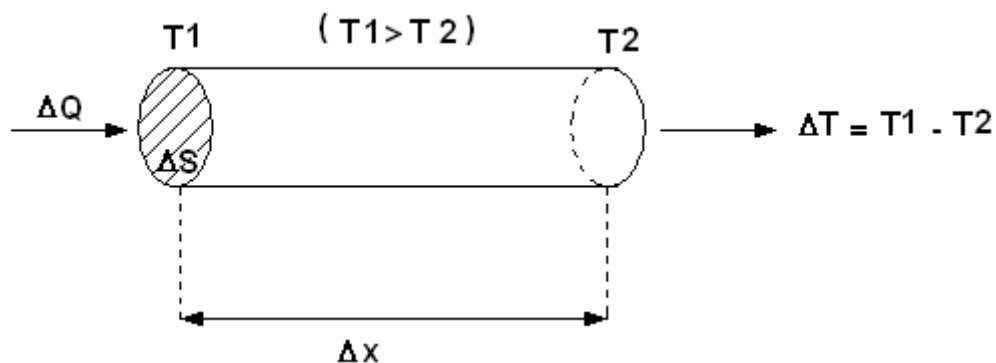


Figure 18 : Propagation de la chaleur dans un cylindre.

D'après la loi de Fourier,

$$\begin{cases} \frac{dQ}{dt} = -K \frac{\partial \Delta T}{\partial x} \cdot \Delta S = -K \frac{\partial \Delta U}{\partial x} \cdot \Delta S \\ K : \text{conductivité thermique du milieu} \end{cases} \quad (2.10)$$

L'équation (2.10) donne $\Rightarrow$

$$\Delta Q = -\Delta S \int_{T_1}^{T_2} K \frac{\partial U}{\partial x} dt \quad (2.11)$$

Nous savons par ailleurs, que la quantité de chaleur ΔQ produite par une variation de température ΔU (ou ΔT) est donnée par la relation suivante :

$$\Delta Q = \int_{x_1}^{x_2} C_p \cdot \rho \cdot \Delta S \cdot \Delta U \cdot dx \quad (2.12)$$

Si dans le volume ΔV il y a des sources de chaleur de flux de densité $F(x,t)$, la chaleur engendrée par ces sources s'écrit :

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} dt \cdot \int_{x_1}^{x_2} \Delta x \cdot \Delta S \cdot F(x,t) \quad (2.13)$$

A l'équilibre thermique dans le volume ΔV , on a :

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta S \cdot K \frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{x_1} dt + \int_{t_1}^{t_2} dt \cdot \int_{x_1}^{x_2} \Delta x \cdot \Delta S \cdot F(x,t) = \int_{x_1}^{x_2} C_p \cdot \Delta S \cdot \rho [U(x,t_2) - U(x,t_1)] dx \quad (2.14)$$

La forme différentielle de l'équation (2.14) s'écrit :

$$\Delta S \cdot dt \cdot K \left[\frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{x_2} - \frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{x_1} \right] + dx \cdot dt \cdot \Delta S \cdot F(x,t) = \Delta S \cdot dx \cdot C_p \cdot \rho [U(x,t_2) - U(x,t_1)] \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{dt} \cdot K \left[\frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{x_2} - \frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{x_1} \right] + F(x,t) = C_p \cdot \rho \cdot \frac{1}{dt} [U(x,t_2) - U(x,t_1)] \quad (2.16)$$

$$\frac{\frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{x_2} - \frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{x_1}}{dx} \cdot K + F(x,t) = C_p \cdot \rho \cdot \frac{U(x,t_2) - U(x,t_1)}{dt} \quad (2.17)$$

$$K \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + F(x,t) = C_p \cdot \rho \frac{\partial U}{\partial t}$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} - \left(\frac{K}{C_p \cdot \rho} \right) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{1}{C_p \cdot \rho} \cdot F(x,t) \quad (2.18)$$

$$D = \frac{K}{C_p \cdot \rho} = a^2 \text{ Coefficient de diffusion thermique}$$

L'équation (2.18) se transforme en (2.19) :

$$\frac{\partial U}{\partial t} - D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{1}{C_p \cdot \rho} \cdot F(x, t) \quad (2.19)$$

L'équation (2.19) est appelée équation de Laplace ou équation de diffusion de la chaleur. Cette équation est approximative : elle est incomplète ; des phénomènes physiques comme l'électrostriction sont négligés. Il faudrait par la suite écrire l'équation complète, il s'agit en fait de l'équation de Naviers-Stokes.

Dans un milieu à 3 dimension, l'équation de Laplace s'écrit :

$$\frac{\partial U}{\partial t} - D \cdot \Delta U = \frac{1}{C_p \cdot \rho} \cdot F(x, y, z, t) \quad (2.20)$$

$F(x, y, z, t)$ est dit terme source. Il est lié à tout phénomène interne au milieu et qui produit de la chaleur. Dans un milieu absorbant de la lumière, $F = \alpha I_0$ pour l'absorption linéaire où α est le coefficient d'absorption linéaire, et I_0 l'intensité de l'onde excitatrice.

Pour l'absorption non linéaire (ou plus généralement les absorptions multiphotoniques), l'expression du terme source F n'est pas triviale. Elle sera établie ultérieurement.

Pour résoudre (2.19) et (2.20) , il faut chercher la solution de l'équation homogène (c'est à dire $F=0$) et une solution particulière.

La solution générale sera la somme de deux termes et s'écrit de la façon suivante :

$$U_g = U_h + U_p \quad (2.21)$$

Il faut noter que les conditions aux limites imposées au milieu influent grandement sur la distribution de température et donc sur la solution de l'équation de Laplace.

L'équation (2.20) est souvent rencontrée sous la forme suivante, pour un problème à symétrie cylindrique :

$$C_p \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - K \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (2.22)$$

Cette forme fait apparaître plus explicitement la variation de la température ΔT induite dans le milieu.

$$U \triangleq \Delta T(r, t) = T(r, t) - T(r, 0) = T(r, t) - T_0$$

Après ce bref rappel de l'équation de la chaleur (ou équation de Laplace) nous allons par la suite résoudre cette équation. On commencera par résoudre l'équation homogène et

après la solution générale de l'équation de la chaleur avec le second membre dans le cas continu et impulsif.

II-3- Résolution de l'équation homogène

Revenons à la résolution de (2.20). L'équation homogène correspondante est :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \quad (2.23)$$

Considérons le milieu infini $-\infty < x < +\infty$, $t > 0$ (causalité du système)

Avec la condition initiale $U(x, 0) = \psi(x)$ et $\left. \frac{dU}{dx} \right|_{t=0} = 0$

Il s'agit donc de résoudre l'équation (2.24) suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 U(x, t)}{\partial x^2} \\ -\infty < x < +\infty, t > 0, & \text{(conditions aux limites)} \\ U(x, 0) = \psi(x), \left. \frac{dU}{dx} \right|_{t=0} = 0, & \text{(conditions initiales et } x \text{ et } t \text{ réels quelconques)} \end{cases} \quad (2.24)$$

Appliquons la méthode de séparation des variables et posons :

$$U(x, t) = R(x) \cdot T(t) \quad (2.25)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial t} = R(x) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \\ \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial R}{\partial x} \cdot T(t) \text{ et } \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} \cdot T(t) \end{cases}$$

$$\frac{T'}{T} = a^2 \frac{R''}{R} \quad (2.26)$$

Chacun des deux rapports ne peut dépendre que de x ou de t , ils sont donc constants.

Posons : $\frac{R''}{R} = -\lambda^2$ où λ est une constante.

Il s'ensuit :

$$\begin{cases} T' + \lambda^2 a^2 T = 0 \\ R'' + \lambda^2 R = 0 \end{cases} \quad (2.27)$$

$$\begin{cases} T = C(\lambda)e^{-\lambda^2 a^2 \cdot t} \\ R = A(\lambda)e^{j[\lambda x + \theta(\lambda)]} \end{cases} \quad (2.28)$$

$\frac{T'}{T} = -a^2 \lambda^2$ car T doit être bornée ainsi que $\psi(x)$; sinon T tendrait vers l'infini pour $t \rightarrow \infty$.

Pour chaque valeur de λ possible on obtient une solution. Il apparaît donc qu'en réalisant la somme de toutes les solutions correspondant aux différentes valeurs de λ on obtiendra toutes les solutions (séparables) de l'équation de la chaleur qui est une équation linéaire (qui obéit donc au principe de superposition). On a donc :

$$U(x, t) = \sum_{\lambda} K(\lambda) e^{\{-(a^2 \lambda^2)t + j[\lambda x + \theta(\lambda)]\}} \quad (2.29)$$

Mais comme λ est un paramètre réel, il nous faut remplacer la somme par une intégrale :

$$U(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\lambda) e^{\{-(a^2 \lambda^2)t + j[\lambda x + \theta(\lambda)]\}} d\lambda \quad (2.30)$$

L'intégration de l'équation (2.30) n'est pas simple, par contre, en utilisant la condition initiale, $U(x, 0) = \psi(x)$, on a :

$$U(x, 0) = \psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\lambda) e^{j[\lambda x + \theta(\lambda)]} d\lambda \quad (2.31)$$

On peut à ce stade remarquer que la transformée de Fourier (T.F.) inverse de ψ s'écrit :

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\psi}(\lambda) e^{j\lambda x} d\lambda \quad (2.32)$$

On voit donc, que les termes $K(\lambda)e^{j\theta(\lambda)}$ sont les coefficients de la T.F. de $\psi(x)$ (à $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ près).

On peut ainsi remplacer $K(\lambda)e^{j\theta(\lambda)}$ par :

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \hat{\psi}(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) e^{-j\lambda \alpha} d\alpha \quad (2.33)$$

D'où :

$$\begin{aligned}
U(x,t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} [K(\lambda)e^{j\theta(\lambda)}] e^{[j(\lambda x) - (a^2 \lambda^2)t]} d\lambda \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(a^2 \lambda^2)t} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) e^{-j\lambda\alpha} d\alpha \right] e^{j\lambda x} d\lambda \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(a^2 \lambda^2)t} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) e^{-j\lambda\alpha} e^{j\lambda x} d\alpha \right] d\lambda \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(a^2 \lambda^2)t} e^{-j\lambda\alpha} e^{j\lambda x} d\lambda \right] d\alpha
\end{aligned} \tag{2.34}$$

$U(x,t)$ peut ainsi se ramener à la forme (2.35) :

$$U(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(a^2 \lambda^2)t} e^{-j\lambda\alpha} e^{j\lambda x} d\lambda \right] d\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x,\alpha,t) \psi(\alpha) d\alpha \tag{2.35}$$

Où
$$G(x,\alpha,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{[-j\lambda(\alpha-x) - (a^2 \lambda^2)t]} d\lambda$$

$G(x,\alpha,t)$ est la fonction de Green du problème. Ainsi l'équation (2.35) fait apparaître la fonction de Green qui est un intermédiaire de calcul puissant comme on va le voir plus loin.

On peut écrire $U(x,t)$ sous la forme :

$$U(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) I(x,\alpha,t) d\alpha \tag{2.36}$$

Revenons à l'équation (2.36) et évaluons l'intégrale I donné par l'expression suivante:

$$I(x,\alpha,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(a^2 \lambda^2)t} e^{-j\lambda\alpha} e^{j\lambda x} d\lambda \tag{2.37}$$

Posons :

$$\begin{cases} z = a\lambda\sqrt{t}, \Rightarrow \lambda = \frac{z}{a\sqrt{t}}, d\lambda = \frac{dz}{a\sqrt{t}} \\ \beta = \frac{\alpha - x}{a\sqrt{t}} \end{cases}$$

$$I(x,\alpha,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(a^2 \lambda^2)t} e^{-j(\alpha-x)\lambda} d\lambda = \frac{1}{a\sqrt{t}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} e^{-j\beta z} dz \tag{2.38}$$

Où encore,

$$I = \frac{1}{a\sqrt{t}} L(\beta) \tag{2.39}$$

Où $L(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} e^{-j\beta z} dz$

$$\frac{dL}{d\beta} = \int_{-\infty}^{+\infty} (-jz) e^{-j\beta z} e^{-z^2} dz = \int_{-\infty}^{+\infty} (-j e^{-j\beta z}) (z e^{-z^2}) dz \quad (2.40)$$

Calculons cette dernière intégrale en utilisant la méthode d'intégration par parties. Pour cela posons :

$$\begin{cases} u = -j e^{-j\beta z} \\ dv = z e^{-z^2} dz \end{cases} \rightarrow \begin{cases} u' = -\beta e^{-j\beta z} \\ v = -\frac{1}{2} e^{-z^2} \end{cases}$$

Sachant que : $\int u dv = uv - \int v du$ on :

$$\frac{dL}{d\beta} = \underbrace{\left[\frac{j}{2} e^{(-z^2 - j\beta z)} \right]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - \frac{\beta}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} e^{-j\beta z} dz \quad (2.41)$$

$$\frac{dL}{d\beta} = -\frac{\beta}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} e^{-j\beta z} dz = -\frac{\beta}{2} L$$

$$\frac{dL}{d\beta} = -\frac{\beta}{2} L \Rightarrow \frac{dL}{L} = -\frac{1}{2} \beta d\beta$$

$$\ln L = -\frac{1}{4} \beta^2 + cte \Rightarrow L(\beta) = C e^{-\frac{\beta^2}{4}}$$

$$L(\beta) = C e^{-\frac{\beta^2}{4}} \quad (2.42)$$

$$L(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} dz = \sqrt{\pi} \quad (2.43)$$

Finalement, il en résulte :

$$L(\beta) = \sqrt{\pi} e^{-\frac{\beta^2}{4}} = \sqrt{\pi} e^{-\frac{(\alpha-x)^2}{4a^2t}} \quad (2.44)$$

$$I = G(x, \alpha, t) = \frac{\sqrt{\pi}}{a\sqrt{t}} e^{-\frac{(\alpha-x)^2}{4a^2t}} \quad (2.45)$$

L'expression (2.45) résultante est la fonction de Green du problème unidimensionnel.

L'équation finale est donnée par :

$$U(x, t) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) e^{-\frac{(\alpha-x)^2}{4a^2t}} d\alpha \quad (2.46)$$

II-4- Résolution de l'équation inhomogène (cas à 1 dimension)

L'équation inhomogène est donnée par l'expression (2.47) suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} - a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = f(x,t) \\ -\infty < x < +\infty, \quad t > 0 \\ u(x,0) = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial u(x,0)}{\partial t} \right|_{t=0} = 0 \end{cases} \quad (2.47)$$

Posons :

$$\begin{cases} u(x,t) \triangleq \int_{-\infty}^{+\infty} A(\lambda,t) \exp(j\lambda x) dx \\ A(\lambda,t) : (\text{T.F.}) \text{ inverse de } u(x,t) \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} f(x,t) \triangleq \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\lambda,t) \exp(j\lambda x) dx \\ \phi(\lambda,t) : (\text{T.F.}) \text{ de } f(x,t) \end{cases}$$

Donc on a $\frac{\partial u}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial A(\lambda,t)}{\partial t} \exp(j\lambda x) dx$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = j\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} A(\lambda,t) e^{(j\lambda x)} dx \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -\lambda^2 \int_{-\infty}^{+\infty} A(\lambda,t) e^{(j\lambda x)} dx$$

En remplaçant dans (2.47) on obtient :

$$\frac{\partial A(\lambda,t)}{\partial t} + a^2 \lambda^2 A(\lambda,t) = \phi(\lambda,t) \quad (2.48)$$

On voit immédiatement que :

$$A(\lambda,t) = \int_0^t \phi(\lambda,\tau) \exp[a^2 \lambda^2 (t-\tau)] d\tau \quad (2.49)$$

Et d'après l'équation (2.6) , on a :

$$\begin{cases} u(x,t) = \int_0^t \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi,\tau) G(x,\xi,t,\tau) d\xi d\tau \\ G(x,\xi,t,\tau) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi(t-\tau)}} \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4a^2(t-\tau)}\right] \end{cases} \quad (2.50)$$

A ce stade, nous sommes amenés à déterminer l'expression du terme source $f(x,t)$ pour les deux cas de figure :

- Cas d'une excitation continue (laser continu)
- Cas d'une excitation d'une impulsion laser ultra courte.

II-4-1 Cas d'une excitation laser continue

Dans le cas d'une excitation laser continue de profil gaussien, l'expression du terme source se traduit par l'équation (2.51) :

$$f(r,t) = f_0 \exp \left[-2 \frac{r^2}{(r_0)^2} \right] \quad (2.51)$$

L'expression du paramètre f_0 sera différente dans ce cas là et elle est donnée par l'expression suivante :

$$f_0 = \frac{2\alpha P_0}{\rho C_p (r_0)^2} \quad (2.52)$$

Où P_0 est la puissance totale du faisceau incident.

En inserant cette expression dans l'équation inhomogène, la solution recherchée s'écrit sous la forme suivante :

$$u(r,t) = \int_0^t \int_0^\infty \exp \left[-\frac{\xi^2 + r^2}{4a^2(t-\tau)} - \frac{2\xi^2}{(r_0)^2} \right] \cdot f_0 \cdot \frac{J_0 \left[\frac{r\xi}{2a^2(t-\tau)} \right]}{4\pi a^2(t-\tau)} d\tau d\xi \quad (2.53)$$

L'intégration de l'équation (2.53) s'effectue en utilisant la propriété de l'intégrale de l'expression (2.54) :

$$\int_0^\infty J_0(bx) \cdot \exp(-p^2 x^2) \cdot x dx = \frac{1}{2p^2} \cdot \exp \left(\frac{-b^2}{4p^2} \right) \quad (2.54)$$

L'expression de la température générée par l'absorption de lumière d'une excitation laser continue s'exprime alors sous la forme suivante :

$$u(r,t) = \frac{f_0}{2\pi} \cdot \int_0^t \left(\frac{\exp \left[-2 \frac{r^2}{(r_0)^2 \cdot \left[1 + 2 \frac{(t-\tau)}{t_c} \right]} \right]}{1 + 2 \frac{(t-\tau)}{t_c}} \right) d\tau \quad (2.55)$$

Avec r_0 le rayon du faisceau laser.

Où $t_c = \frac{(r_0)^2}{4D}$ représente le temps caractéristique de la lentille thermique. D la constante de diffusion thermique.

II-4-2 Cas d'une impulsion laser ultra courte

En considérant une impulsion laser ultra courte de profil d'intensité gaussien. L'expression du terme source est donnée par :

$$f(r,t) = f_0 \exp \left[-2 \frac{r^2}{(r_0)^2} \right] \delta(t) \quad (2.56)$$

Avec $f_0 = \frac{\alpha}{\rho C_p} \cdot F_0$ où F_0 le flux de photons sur l'axe de propagation, ρ masse volumique,

α le coefficient de l'absorption linéaire et C_p la capacité calorifique.

En remplaçant ce terme dans l'équation (2.50) l'intégration par rapport au temps est immédiate, et nous avons :

$$u(r,t) = \int_0^\infty f_0 \exp \left[\frac{-(r^2 + \xi^2)}{4a^2t} - 2 \frac{\xi^2}{(r_0)^2} \right] \cdot \frac{J_0 \left(r \cdot \frac{\xi}{2a^2t} \right)}{4\pi a^2t} \cdot \xi d\xi \quad (2.57)$$

Où J_0 est la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre zéro.

En utilisant la propriété de l'intégrale de l'équation (2.54), nous obtenons alors l'expression de la température générée par l'absorption d'une impulsion laser ultracourte de profil gaussien :

$$u(r,t) = \frac{f_0}{2\pi \left(1 + \frac{2t}{t_c}\right)} \cdot \exp \left[-2 \frac{r^2}{(r_0)^2 \cdot \left(1 + 2 \frac{t}{t_c}\right)} \right] \quad (2.58)$$

Avec r_0 le rayon du faisceau laser.

Et $t_c = \frac{(r_0)^2}{4D}$ le temps caractéristique défini précédemment.

L'expression de la solution générale de l'équation de la chaleur est ainsi donnée pour les deux types de sources laser considérées (continue et impulsionnelle). Par la suite, nous établirons l'expression du signal de la lentille thermique dans le cas de la configuration à deux faisceaux en modes désaccordés en régime continu et impulsionnel.

En se référant aux propos du premier chapitre, dans lequel nous avons expliqué le choix du régime impulsionnel pour nos mesures expérimentales, du fait de la nécessité de grandes puissances d'excitation afin de créer les effets non linéaires dans les matériaux étudiés. Les expériences de lentille thermique dans ce travail ont été faites en utilisant comme pompe un laser impulsionnel Nd -YAG picosecond à 1064 nm doublé en fréquence, et comme sonde un laser HeNe de longueur d'onde 632 nm continu. L'établissement de l'expression du signal de lentille thermique (SLT) dans le cas du régime pulsé est nécessaire. Cela nous permettra de calculer le coefficient et la section efficace de l'absorption à deux photons pour les échantillons organiques liquides étudiés.

II-5 Méthode de lentille thermique à deux faisceaux en modes désaccordés en régime continu

II-5-1 Introduction

Cette configuration requiert l'utilisation de deux faisceaux lasers continus (pompe et sonde), de longueurs d'onde différentes et de profils d'intensité gaussiens. L'expression analytique du signal de la lentille thermique SLT associée sera donnée par la suite en se basant sur les calculs de Marcano *et al.* [57, 58]. Le faisceau pompe est focalisé sur l'échantillon tandis que la sonde le traverse directement. Nous présentons l'étude théorique des formes spatiales et temporelles du signal LT pour les différentes configurations de faisceaux désaccordés, utilisant des lasers pompe et sonde en régime continu. Le schéma de

cette configuration est présentée dans la figure 19. Deux lasers continus de différentes longueurs d'onde sont collimatés et traversent l'échantillon. Dans la configuration modes désaccordés le faisceau pompe est focalisé à l'aide d'une lentille convergente tandis que le laser sonde n'est pas focalisé de telle manière à avoir deux faisceaux de diamètres différents. Le rayon du faisceau pompe est plus petit que celui du faisceau sonde. Cette configuration est appelée configuration en modes désaccordés de type I ($m_z > 1$).

II-5-2 Modèle théorique

La figure 19 représente le schéma de la configuration modes désaccordés des faisceaux continus. Les paramètres nécessaires pour déterminer de l'expression analytique du signal de la lentille thermique (LT) sont définis sur la figure 19. Le modèle suppose que le faisceau d'excitation et celui de la sonde sont des faisceaux lasers à profil d'intensités gaussien et ont des longueurs d'onde différentes.

La longueur du faisceau pompe est représentée par λ_e et la position de son rayon minimal w_{eo} est a_e .

λ_p , w_{po} et a_p représentent respectivement la longueur d'onde, le rayon minimal et la position du plan focal du faisceau sonde.

Les paramètres de Rayleigh de la pompe et de la sonde sont respectivement z_{oe} et z_{op} .

z : position de l'échantillon, z_1 : distance du plan focal du faisceau sonde jusqu'à l'échantillon et z_2 est la distance de l'échantillon au plan de détection.

Nous nous inspirons de la procédure décrite dans les références [49,51,53] et [60] pour déterminer l'expression du signal de la lentille thermique pour le cas d'une excitation continue et impulsionnelle.

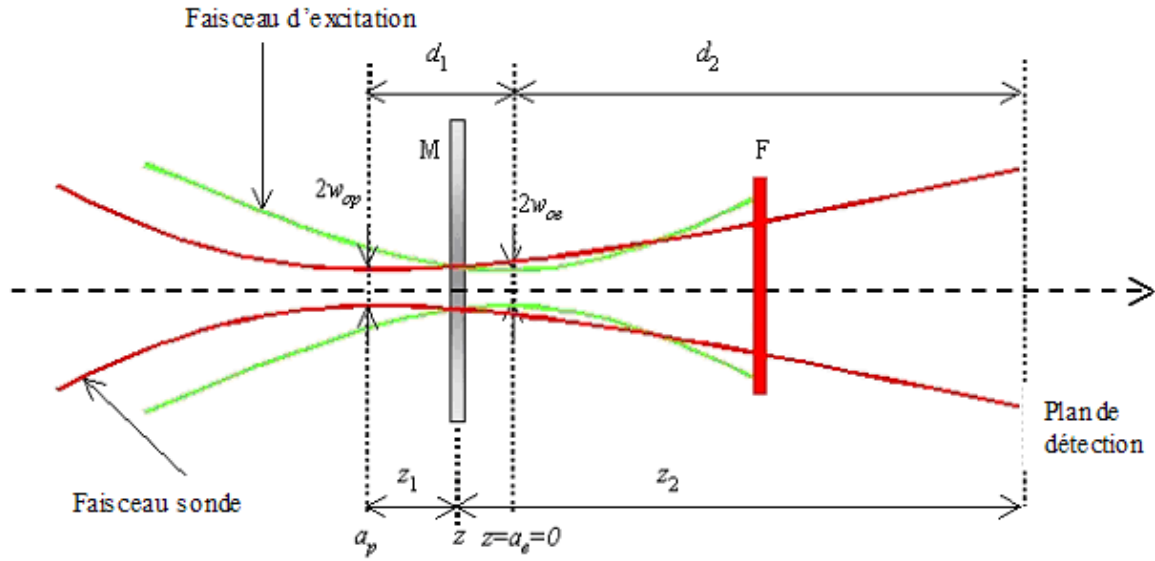


Figure 19 : Schéma descriptif de la méthode de la lentille thermique dans le cas de deux faisceaux en configuration désaccordée. z : position de l'échantillon, a_e , a_p , w_{oe} , w_{op} sont respectivement les positions des plans focaux et les rayons minimaux des faisceaux d'excitation et sonde, z_1 : distance du plan focal du faisceau sonde jusqu'à l'échantillon et z_2 la distance du plan focal au plan de détection. L'origine du système de référence est dans le plan de a_e

A partir de l'équation différentielle de propagation dans un milieu présentant des absorptions linéaires et non linéaires et en tenant compte de l'augmentation de la température du milieu due à l'absorption d'énergie du faisceau d'excitation, le champ électrique du faisceau sonde à la sortie de l'échantillon peut être déterminé en fonction de la variation de phase que produit la LT sur le front d'onde du faisceau sonde. La théorie de la diffraction de Fresnel permet de déterminer le champ électrique de ce faisceau dans le plan de détection en fonction de la différence de phase induite.

L'expression du signal LT est obtenue en faisant le rapport des intensités du faisceau sonde en présence et en absence de la différence de phase induite c'est-à-dire en présence et en absence de l'effet photothermique. Ce signal peut s'écrire alors sous la forme suivante :

$$SLT = \frac{I(\Delta\Phi \neq 0)}{I(\Delta\Phi = 0)} \quad (2.59)$$

II-5-2-a Distribution de température dans le processus photo thermique

En présence de l'absorption linéaire et non linéaire L'équation différentielle de propagation d'un faisceau de lumière à travers un milieu de longueur l peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{\partial I(z')}{\partial z'} = -\alpha I(z') - \beta I^2(z') \quad (2.60)$$

α et β représentent respectivement les coefficients de l'absorption linéaire et non linéaire du milieu. $I(z')$ désigne l'intensité et z' , la coordonnée longitudinale dans le repère liée à l'échantillon. Z représente le déplacement de l'échantillon sur l'axe de propagation.

Supposant que la longueur de l'absorption du milieu est inférieure à la longueur de diffraction ou le paramètre de Rayleigh Z_{oe} du faisceau $l < Z_{oe}$, on peut intégrer l'équation (2.60) pour obtenir la relation suivante reliant les intensités à l'entrée et à la sortie de l'échantillon :

$$I(l) = \frac{I_z e^{-\alpha l}}{1 + \beta I_z (1 - e^{-\alpha l}) / \alpha} \quad (2.61)$$

En posant $q = \beta I_z (1 - e^{-\alpha l}) / \alpha$ et en remplaçant dans l'équation (2.61) et en supposant que la longueur de l'absorption linéaire du milieu est inférieure à la longueur d'onde de l'excitation et que q est inférieur à l'unité, l'expression (2.61) peut être développée en série de puissances de q :

$$I(l) = I_z e^{-\alpha l} - I_z e^{-\alpha l} q + o(q^2) \quad (2.62)$$

Généralement la condition $\alpha l \ll 1$ est vérifiée, et l'équation (2.62) développée en série de puissances de αl donne l'intensité du faisceau de lumière à la sortie de l'échantillon de longueur l :

$$I(l) = (1 - \alpha l) I_z - (1 - \alpha l) L \beta I_z^2 \quad (2.63)$$

Où $L = (1 - e^{-\alpha l}) / \alpha$ est la longueur effective du milieu non linéaire et le terme I_z est l'intensité du faisceau d'excitation. La variation de cette intensité après avoir traversé l'échantillon d'épaisseur l est donnée par:

$$\Delta I = I_z \Big|_{z=l} - I_z \Big|_{z=0} \quad (2.64)$$

Nous remplaçons l'équation (2.63) dans (2.64) et nous obtenons l'expression suivante :

$$\Delta I = (1 - \alpha l) L \beta I_z^2 + \alpha l I_z \quad (2.65)$$

L'expression (2.66) définit le flux de chaleur $Q(r)$ par unité de volume et par unité de temps à une distance r , du à l'absorption de l'échantillon du faisceau lumineux [54] :

$$Q(r) = \frac{\Delta I}{l} = \alpha I_z + \frac{(1-\alpha l)L\beta I_z^2}{l} + \dots \quad (2.66)$$

La relation (2.66) est l'expression de la quantité de chaleur dans l'échantillon due à l'absorption de la lumière. Nous supposons que les conditions suivantes : $\alpha \ll 1$ et $\frac{(1-\alpha l)L\beta}{l} \ll 1$ soient vérifiées dans l'échantillon. La génération de chaleur dépend fortement de l'intensité de la source excitatrice. Aux basses intensités, le processus de génération de chaleur dans l'échantillon est dû à la contribution de l'absorption linéaire. Quand l'intensité du faisceau d'excitation augmente, le terme au deuxième ordre de l'équation (2.66) devient prédominant. Le processus photo thermique dans ce cas est dû à la présence de l'absorption non linéaire dans l'échantillon. En tenant compte de ces suppositions, il est possible de séparer dans l'équation (2.66) les parties linéaire et non linéaire.

Dans le cas d'un faisceau laser d'excitation à profil d'intensité gaussien, la partie linéaire de (2.66) donnera l'expression du signal LT dans le cas continu à basses puissances. Tandis que la partie non linéaire de (2.66) permettra d'établir l'expression du signal de lentille thermique dans le cas d'une excitation impulsif.

Dans le cas d'une excitation continue, l'échantillon absorbe l'énergie lumineuse et nous pouvons écrire l'expression de la quantité de chaleur par unité de volume et par unité de temps [53] sous la forme de l'équation (2.67) :

$$Q(r) = \frac{\Delta I(r)}{l} = \alpha I_e(r) \quad (2.67)$$

L'intensité du laser d'excitation continue à profil d'intensité gaussien est donnée par l'expression (2.68) [53] :

$$I_e(r) = \frac{2P_e}{\pi w_e^2(z)} \exp \left\{ -\frac{2r^2}{w_e^2(z)} \right\} \quad (2.68)$$

Où P_e est la puissance du laser et $w_e(z)$, la variation de son rayon en fonction de la position le long de l'axe de propagation. Les paramètres définis dans la figure 19 permettent d'exprimer ce rayon par :

$$w_e(z)^2 = w_{e0}^2 \left(1 + (z - a_e)^2 / z_e^2 \right) \quad (2.69)$$

Avec $w_{e0} = (\lambda_e z_e / \pi)^{1/2}$ le rayon minimal ou waist de la pompe, et Z_e est la longueur de Rayleigh.

En remplaçant (2.69) dans (2.68) on obtient l'expression de la chaleur apportée par la source continue. Cette chaleur s'écrit sous la forme :

$$Q(r) = \frac{2P_e \alpha}{\pi w_e^2(z)} \exp \left\{ -\frac{2r^2}{w_e^2(z)} \right\} \quad (2.70)$$

Nous avons résolu auparavant l'équation de la chaleur qui décrit le processus photothermique. L'effet de la lentille thermique est processus qui pourrait être décrit par l'équation de propagation. En coordonnées cylindrique, l'équation de propagation s'écrit :

$$c_p \rho \frac{\partial}{\partial t} \Delta T(r, t) - \kappa \nabla^2 \Delta T(r, t) = Q(r) \quad (2.71)$$

Où $\Delta T(r, t)$ désigne la variation de la température du milieu, c_p la chaleur spécifique, ρ la densité et κ la conductibilité thermique du milieu. La résolution de l'équation (2.71) pour le cas continu ou impulsionnel permettra de trouver l'expression de la distribution de température induite par l'absorption de l'énergie de l'excitation.

Dans le cas où la largeur de l'échantillon est infinie par rapport au rayon du faisceau d'excitation, la variation de température doit vérifier les conditions aux limites suivantes:

$$\begin{aligned} \Delta T(r, 0) &= 0 \\ \Delta T(\infty, t) &= 0 \end{aligned} \quad (2.72)$$

La résolution de l'équation (2.71) se fait en utilisant les équations (2.72) et (2.70), la solution s'écrit sous la forme :

$$\Delta T(r, t) = 2\pi \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t') r' dr' dt' \quad (2.73)$$

Où $G(r, r', t')$ est la fonction de Green du problème, précédemment introduite qui s'écrit sous la forme :

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi \kappa t'} \exp \left(-\frac{(r^2 + r'^2)}{4Dt'} \right) I_0 \left(\frac{rr'}{2Dt'} \right) \quad (2.74)$$

$D = \kappa / \rho c_p$: constante de diffusion thermique du milieu.

En remplaçant (2.74) dans (2.73), cela permet d'écrire l'expression de la distribution de la température sous la forme :

$$\Delta T(r, t) = \frac{\alpha}{2\kappa} \int_0^t \frac{\exp(-r^2/4Dt')}{t'} \int_0^\infty r' \exp\left[-r'^2 \left(\frac{1}{w_e^2(z)} + \frac{1}{4Dt'}\right)\right] I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) dr' \quad (2.75)$$

Pour résoudre l'équation (2.75) nous utilisons la propriété de l'expression (2.76) :

$$\int_0^\infty I_0(ar') \exp(-p^2 r'^2) r' dr' = \frac{1}{2p^2} \exp\left(\frac{-a^2}{4p^2}\right) \quad (2.76)$$

L'expression finale de la distribution de la température est donc :

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e \alpha}{\pi c \rho \omega_e^2(z)} \int_0^t \frac{\exp\left(\frac{-2r^2}{w_e^2(z)} \frac{1}{1+2t/t_c(z)}\right)}{(1+2t/t_c(z))} dt \quad (2.77)$$

$t_c(z)$ est le temps caractéristique du signal de la lentille thermique lié au rayon du faisceau d'excitation. Ce temps caractéristique s'écrit :

$$t_c(z) = \frac{\omega_e^2(z)}{4D} \quad (2.78)$$

II-5-2-b Déphasage induite par l'effet photothermique

L'indice de réfraction dépend de la température. Cette dépendance est traduite par l'équation (2.79) suivante :

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (2.79)$$

Où n_0 est l'indice de réfraction linéaire, $\Delta T(r, t)$ est la variation de la température et $\frac{dn}{dT}$ le gradient de température de l'indice de réfraction.

Cette dépendance induit une variation radiale de la phase du front d'onde du faisceau sonde qui s'écrit :

$$\Delta \Phi(r, t) = k_p l (n(r, t) - n(0, t)) \quad (2.80)$$

Avec $k_p = 2\pi/\lambda_p$ est le vecteur d'onde de la sonde et l l'épaisseur du milieu.

En remplaçant l'équation (2.77) dans (2.79) et après dans (2.80) nous obtenons l'expression de la variation de la phase induite sous la forme suivante :

$$\Delta\Phi(z, r, t) = \frac{\phi_0}{t_c(z)} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c(z)} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2/w_z^2(z)}{1 + 2t'/t_c(z)}\right) \right] dt' \quad (2.81)$$

Ave ϕ_0 la constante de phase définie par :

$$\phi_0 = \left(\frac{dn}{dT} \right) \frac{P_e \alpha l}{\kappa \lambda_p} \quad (2.82)$$

Avec α coefficient de l'absorption linéaire, κ la conductivité thermique, l la longueur de l'échantillon, λ_p la longueur de la sonde, $\frac{dn}{dT}$ gradient thermique de l'indice de réfraction et

P_e la puissance du faisceau d'excitation.

II-5-2-c Expression du signal de lentille thermique LT

En se basant sur la théorie de propagation des faisceaux gaussiens, l'amplitude du champ électrique du faisceau sonde à la sortie de l'échantillon est donnée par l'équation (2.83) [61] :

$$E_s(r, z, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{\exp(-jk_p Z_1)}{w_p(z)} \exp\left(-r^2/w_p^2(z) - j.k.r^2/R(z) - j.\Delta\Phi(r, z, t)\right) \quad (2.83)$$

Où $R(z)$ est le rayon de courbure et $w_p(z)$ le rayon du faisceau sonde à une distance z . ces deux rayons sont donnée par les expressions suivantes :

$$R(z) = ((z - a_p)^2 + z_p^2)/(z - a_p) \quad (2.84)$$

Et

$$w_p(z)^2 = w_{p0}^2 \left(1 + (z - a_p)^2 / z_p^2 \right) \quad (2.85)$$

$z_p = k_p w_{p0}^2 / 2$ est le paramètre de Rayleigh de la sonde.

Au plan de détection, l'amplitude du champ de l'onde sonde est donnée par:

$$E(L, t) = \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp(-jk_p L) \int_0^\infty \left[E_s(r, L, t) \cdot \exp(-jk_p r^2/L) \right] r dr \quad (2.86)$$

posons :

$$C = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} j \frac{k_p w_p}{L} \exp(-jk_p (Z_1 + Z_2)) \quad (2.87)$$

Et remplaçons (2.83) dans (2.86) et en posant le changement de variable $g = (r/w_p)^2$ nous obtenons l'expression du champ électrique au plan de détection, donnée par l'équation (2.88) :

$$E(L,t) = C \int_0^\infty \left[\exp \left(-g - j \left(k_p w_p^2 (1/R(L) + 1/L) g / 2 + \Delta\Phi(r,z,t) \right) \right) \right] dg \quad (2.88)$$

En posant :

$$V(z) = \frac{(z - a_p)}{z_p} + \frac{(1 + (z - a_p)^2 / z_p^2) z_p}{L - z} \quad (2.89)$$

L'équation (2.88) se simplifie et nous avons l'expression suivante :

$$E(L,t) = C \int_0^\infty \left[\exp \left(-(1 + jV(z)) g \right) \exp(-j\Delta\Phi(r,z,t)) \right] dg \quad (2.90)$$

Si $j\Delta\Phi(r,z,t) \ll 1$ nous faisons un développement en série de puissance de la fonction exponentielle. L'équation (2.90) devient alors :

$$E(L,t) = C \int_0^\infty \left[\exp \left(-(1 + jV(z)) g \right) (1 - j\Delta\Phi(r,z,t)) \right] dg \quad (2.91)$$

On définit le facteur de désaccord de modes entre les faisceaux pompe et sonde par :

$$m(z) = (w_p(z)/w_e(z))^2 \quad (2.92)$$

En remplaçant $g = (r/w_p)^2$ dans (2.81) nous avons l'expression de la variation de phase induite par l'effet photothermique, donnée par l'expression :

$$\Delta\Phi(z,r,t) = \frac{\phi_0}{t_c(z)} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c(z)} \left[1 - \exp \left(\frac{-2m(z)g}{1 + 2t'/t_c(z)} \right) \right] dt' \quad (2.93)$$

Nous remplaçons (2.93) dans (2.91) et on résout l'intégrale. Le signal de la lentille thermique (SLT) est défini comme le rapport entre les intensités du faisceau sonde en présence et en absence de l'effet photothermique. Ce signal est donné par l'équation (2.94) :

$$SLT = \frac{I(\phi_0) - I(0)}{I(0)} \quad (2.94)$$

$$SLT = T(r, \phi_0) - 1 \quad (2.95)$$

où $I(\phi_0) = |E(L,t)|^2$ est l'intensité de l'onde sonde au plan de détection en présence de l'effet photothermique. $I(0)$ est l'intensité de l'onde sonde en absence de l'effet photothermique.

Finalement, le signal de la lentille thermique est donné par l'expression (2.96) :

$$SLT(z, t) = \phi_0 \arctan \left\{ \frac{4 \frac{m(z)V(z)t}{t_c(z)}}{V(z)^2 + (1 + 2m(z))^2 + \frac{(1 + 2m(z) + V(z)^2)2t}{t_c(z)}} \right\} \quad (2.96)$$

Ce signal pourra être étudié sous sa forme temporelle ou spatiale. Les courbes de la figure 20 présentent l'allure du SLT obtenu selon une étude temporelle (a) ou spatiale (b).

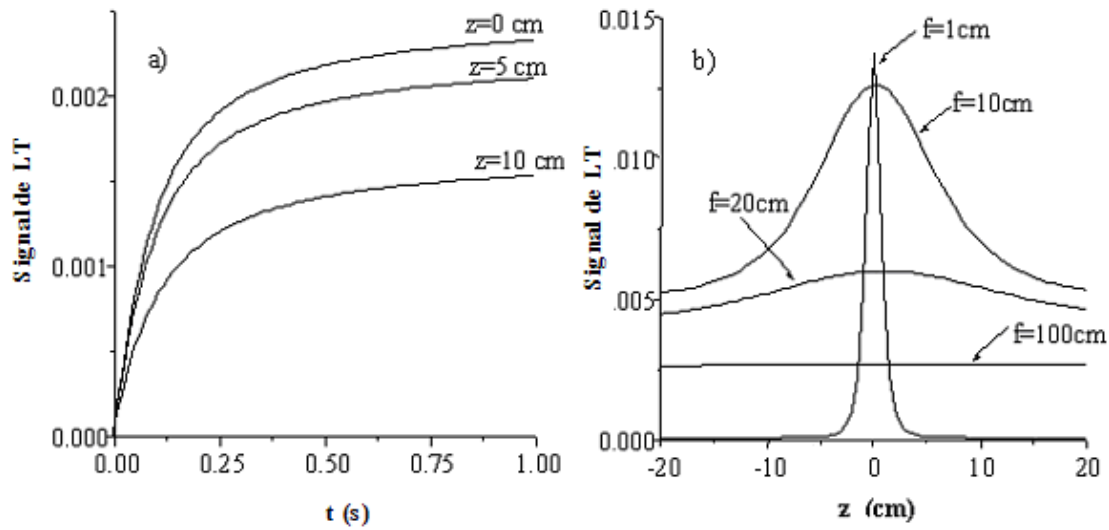


Figure 20 : Etude théorique du SLT en dépendance : a) temporelle pour différentes positions de l'échantillon, b) : spatiale pour différents paramètres de Rayleigh [62]

Dans le paragraphe qui suit, nous établirons l'expression du SLT dans le cas d'une excitation impulsionnelle pour une configuration de LT en modes désaccordés.

II-6 Méthode de lentille thermique à deux faisceaux en modes désaccordés en régime impulsionnel.

II-6-1 Introduction

Dans cette configuration le schéma reste semblable à celui de la figure 19 avec une petite modification. En effet, le faisceau pompe dans ce cas là est un laser impulsionnel. Nous allons utiliser la méthode de la lentille thermique à deux faisceaux en modes désaccordés de type I précédemment décrite dans le chapitre 1, c'est cette configuration, en régime pulsé, qui

sera utilisée dans toutes nos mesures expérimentales vu sa simplicité de mise en place et de sa sensibilité.

Dans cette configuration, un faisceau laser d'excitation ou faisceau pompe impulsif est focalisé à l'aide d'une lentille convergente sur un échantillon. Un faisceau laser continu He-Ne non focalisé rejoint le faisceau pompe et traversent tous les deux l'échantillon. Les changements induits par l'effet photothermique sur le profil d'intensité du faisceau sonde sont étudiés

II-6-2 Modèle théorique

Nous utiliserons les mêmes paramètres de la figure 19 pour établir l'expression du signal de lentille thermique. La seule différence avec la cas continu est que le faisceau pompe provient d'un laser impulsif. La sonde restera une source continue.

Nous nous basons sur les travaux de Twarowski *et al* [36], Shen *et al.* [63] et Marcano *et al.* [57,58,59] pour déduire l'expression du SLT en régime impulsif. Nous suivrons la même procédure dans le cas impulsif.

II-6-2-a Détermination de la distribution de température dans le cas impulsif

L'expression de la chaleur établie dans le cas continu regroupe une contribution linéaire et non linéaire, elle est donnée par l'équation (2.97) :

$$Q(r) = \frac{\Delta I}{l} = \alpha I_z + \frac{(1-\alpha l)L\beta I_z^2}{l} \quad (2.97)$$

En régime impulsif nous nous intéressons au deuxième terme de l'expression. Si l'excitation est suffisamment intense pour induire des effets non linéaires, alors nous pouvons supposer que l'absorption non linéaire est prépondérante. En supposant que la génération de chaleur dans l'échantillon est due à l'absorption non linéaire et que la longueur effective L est très proche de la longueur de l'échantillon l , nous pouvons simplifier l'équation (2.97). Dans ce cas, l'expression de la quantité de chaleur induite s'écrit sous la forme :

$$Q(r) = (1-\alpha l)\beta I_z^2 \quad (2.98)$$

L'intensité I_z du faisceau laser à profil d'intensité gaussien est donnée par [64] :

$$I_z = \frac{I_o}{1 + (z - a_e)^2 / z_{oe}^2} \exp(-4t^2 / \tau^2) \exp(-2r^2 / w_e(z)^2) \quad (2.99)$$

où $w_e(z) = w_{oe} \left(1 + (z - a_e)^2 / z_{oe}^2\right)^{1/2}$ est le rayon du faisceau laser à la position z et w_{oe} est le waist du faisceau pompe. τ est la durée de l'impulsion d'excitation et $I_o = 4\varepsilon_o^2 / (\pi\sqrt{\pi}\tau w_{oe}^2)$, l'intensité au plan focal, avec ε_o l'énergie moyenne de l'impulsion.

Nous remplaçons l'équation (2.99) dans (2.98) et nous avons l'expression (2.100) :

$$Q(r) = \frac{\beta(1-\alpha)I_o^2}{\left(1 + z^2/z_{oe}^2\right)^2} \exp(-8t^2/\tau^2) \exp(-4r^2/w_e(z)^2) \quad (2.100)$$

C'est l'expression de la chaleur produite dans l'échantillon du fait de l'A2P.

Si la durée de l'impulsion de la pompe est très inférieure au temps caractéristique du processus photothermique, nous pouvons supposer que l'excitation est un Dirac ce qui se traduit par une génération instantanée de chaleur dans l'échantillon. En intégrant l'équation (2.100) sur la durée τ de l'impulsion du laser, nous obtenons l'expression de la quantité de chaleur par unité de volume due à l'absorption à deux photons:

$$Q(r) = \frac{\sqrt{\pi}\tau\beta I_o^2}{4\left(1 + z^2/z_{oe}^2\right)^2} \exp(-4r^2/w_e(z)^2) \quad (2.101)$$

Comme pour le cas continu, il est possible de déterminer la variation de température (ΔT) dans l'échantillon suite à une absorption biphotonique en utilisant l'expression (2.102) suivante [36] :

$$\Delta T(r, t) = 2\pi \int_0^\infty \tilde{Q}(r') G(r, r', t) r' dr' \quad (2.102)$$

où $G(r, r', t)$ est une fonction de Green du problème de propagation de la chaleur, donnée par :

$$G(r, r', t) = \frac{1}{4\pi\kappa t'} \exp\left(-\frac{(r^2 + r'^2)}{4Dt'}\right) J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (2.103)$$

avec $D = \kappa/\rho c_p$ diffusivité thermique du milieu.

L'expression (2.102) a été résolue précédemment dans le cas continu. En suivant la même procédure pour le cas impulsif, nous obtenons la variation de température exprimée par l'équation (2.104) :

$$\Delta T(r, t) = A_1 \frac{\exp\left(-\frac{r^2}{w_e(z)^2} \frac{4}{1 + 4t/t_c}\right)}{(1 + 4t/t_c)} \quad (2.104)$$

avec

$$A_1 = \frac{\sqrt{\pi} \tau \beta I_o^2 D}{4 \left(1 + z^2 / z_{oe}^2\right)^2 \kappa} \quad (2.105)$$

II-6-2-b Variation de la phase induite par l'effet photothermique

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'augmentation de la température s'écrit :

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (2.106)$$

Le déphasage induit sur le front d'onde de la sonde est donné par l'équation suivante :

$$\Delta \Phi(r, t) = k_p l (n(r, t) - n(0, t)) \quad (2.107)$$

où $k_p = 2\pi / \lambda_p$ c'est le vecteur d'onde du faisceau de sonde.

En remplaçant (2.104) dans (2.106) et après dans (2.107) on obtient l'expression du déphasage induit par la lentille thermique :

$$\Delta \Phi = C_0 \frac{\left[\exp \left(-\frac{r^2}{w_e(z)^2} \frac{4}{(1 + 4t/t_c)} \right) - 1 \right]}{1 + 4t/t_c} \quad (2.108)$$

$$\text{Avec } C_0 = \frac{\sqrt{\pi} \tau D k_p l}{4 \kappa} \left(\frac{dn}{dT} \right) \frac{\beta I_o^2}{\left(1 + z^2 / z_{oe}^2\right)^2} \quad (2.109)$$

Nous constatons que la phase dépend quadratiquement de l'intensité de la pompe dans le cas d'une absorption biphotonique.

II-6-2-c expression du SLT dans le cas impulsif

Pour un faisceau laser continu (faisceau sonde) à profil d'intensité gaussien, l'effet photothermique induit un changement transversal de la phase de ce dernier. En utilisant la théorie de diffraction de Fresnel à la sortie du milieu, le champ électrique correspondant est décrit par l'équation (2.110) [63] :

$$E_{sp}(r, z_1) = B \exp \left[-j \left(\frac{k_p r^2}{R_p(z_1)} + \Delta \Phi \right) - \frac{r^2}{w_p(z_1)^2} \right] \quad (2.110)$$

avec

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{w_p(z_1)} \exp(-jk_p z_1) \quad (2.111)$$

En utilisant la théorie de diffraction de Fresnel, l'amplitude du champ électrique dans le plan de détection est donnée par l'expression suivante [63] :

$$E_{dp}(r, z_1 + z_2) = j \frac{k_p}{z_2} \exp(-jk_p z_2) \int_0^\infty E_{sp}(r, z_1) \exp\left(-j \frac{k_p r^2}{2z_2}\right) r dr \quad (2.112)$$

En remplaçant l'amplitude du champ (2.110) dans l'équation (2.112) on obtient l'équation (2.113) :

$$E_{dp}(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left[-\frac{jk_p w_p(z_1)^2}{2} \left(\frac{1}{R_p(z_1)} + \frac{1}{z_2}\right) g - g - j\Delta\Phi\right] dg \quad (2.113)$$

Avec C et g des coefficients donnés par :

$$C = j \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{k_p w_p(z_1)}{2z_2} \exp(-jk_p(z_1 + z_2)) \quad (2.114)$$

et

$$g = \frac{r^2}{w_p(z_1)^2} \quad (2.115)$$

Nous définissons, comme pour le cas continu, le rayon de courbure et le rayon du faisceau sonde à une position z qui sont donnés par les relations suivantes :

$$w_p(z_1)^2 = w_p(z)^2 = w_{op}^2 \left(1 + (z - a_p)^2 / z_{op}^2\right) \quad (2.116)$$

$$R_p(z_1) = R_p(z) = (z^2 + z_{op}^2) / z \quad (2.117)$$

où w_{op} est le waist et z_{op} la longueur de Rayleigh. En remplaçant les expressions de ces rayons dans l'équation (2.113) on obtient :

$$V_z = \frac{k_p w_p(z_1)^2}{2} \left(\frac{1}{R_p(z_1)} + \frac{1}{z_2}\right) \quad (2.118)$$

$$V_z = \frac{z_1}{z_{op}} + \frac{z_{op}}{z_2} \left(\left(\frac{z_1}{z_{op}}\right)^2 + 1\right) \quad (2.119)$$

en posant $z_1 = -a_p + z$ et $z_2 = d_2 - z$ l'expression (2.119) peut être écrite sous la forme suivante:

$$V_z = V(z) = \frac{z - a_p}{z_{op}} + \frac{z_{op}}{(d_2 - z)} \left(\left(\frac{z - a_p}{z_{op}}\right)^2 + 1\right) \quad (2.120)$$

L'amplitude du champ dans le plan de détection est donc donnée par l'expression (2.121) :

$$E_{dp}(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1 + jV_z)g] \exp(-j\Delta\Phi) dg \quad (2.121)$$

Si nous supposons que $\Delta\Phi \ll 1$, la seconde exponentielle dans (2.121) peut être développée en séries de Taylor, et on obtient l'expression suivante :

$$E_{dp}(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - j\Delta\Phi) \exp[-(1 + jV_z)g] dg \quad (2.122)$$

Nous remplaçons l'équation (2.120) dans (2.108) et celle-ci dans (2.122) et nous trouvons l'expression du champ électrique complexe du faisceau sonde au plan de détection :

$$E_{dp}(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} \left(1 - jC_0 \left[\exp(-4m_z g / (1 + 4t/t_c)) - 1 \right] / (1 + 4t/t_c) \right) \times \exp(-(1 + jV_z)g) dg \quad (2.123)$$

où m_z représente le facteur de désaccord de modes entre les deux faisceaux sonde et pompe, qui est défini par :

$$m_z = m(z) = \frac{w_p(z)^2}{w_e(z)^2} \quad (2.124)$$

L'intensité dans le plan de détection est donnée par l'équation (2.125) :

$$I(C_0) = |E_{dp}(z_1 + z_2, t)|^2 \quad (2.125)$$

Dans l'équation (2.109), le terme C_0 est proportionnel à la constante de phase du processus photothermique $\Delta\Phi$. En supposant que cette constante de phase est plus petite que l'unité et en résolvant l'équation (2.125) jusqu'au terme du premier ordre en C_0 nous obtenons l'expression de l'intensité de la sonde au plan de détection :

$$I(C_0) = 2 \frac{k_p^2 w_p(z)^2 P_p}{z_z^2 (V_z^2 + 1) \pi} + 16 \frac{k_p^2 m_z w_p^2(z)^2 P_p V_z}{(16m_z^2 + (8 + 32t/t_c)m_z + (V_z^2 + 1)(1 + 4t/t_c)^2)(V_z^2 + 1) z_z^2 \pi} C_0 \quad (2.126)$$

La transmittance sur le plan de détection est définie comme le rapport des intensités du faisceau sonde en présence et en absence de la phase photothermique :

$$T = \frac{I(C_0)}{I(0)} \quad (2.127)$$

En remplaçant C_0 par l'équation (2.109) et en remplaçant l'équation (2.126) dans (2.127), on obtient l'expression analytique de la transmittance normalisée de la lentille thermique induite par l'A2P en fonction de la position de l'échantillon, du temps d'évolution et de la phase photothermique :

$$T(z, t, \phi_{0,2ph}) = 1 + \frac{8m(z)V(z)\phi_{0,2ph}}{\left(16m(z)^2 + (8 + 32t/t_c(z))m(z) + (V(z)^2 + 1)(1 + 4t/t_c(z))^2\right)\left(1 + (z - a_e)^2/z_{oe}^2\right)^2} \quad (2.128)$$

avec $\phi_{0,2ph}$ représente le facteur de phase photothermique induit par l'absorption à deux photons donné par :

$$\phi_{0,2ph} = \frac{\sqrt{\pi}\tau Dk_p l \beta I_o^2}{4\kappa} \left(\frac{dn}{dT} \right) \quad (2.129)$$

L'équation (2.128) représente le cas particulier de l'effet photothermique induit par l'absorption à deux photons dans l'échantillon.

En prenant l'équation de propagation (2.60) dans le cas général, il est possible d'étendre la méthode proposée pour étudier l'effet de LT au cas de l'absorption multiphotonique. Marcano et Rodriguez [65] ont dérivé une expression mathématique semblable à (2.128) pour le cas général d'absorption multiphotonique. Dans ce cas la transmittance normalisée de l'échantillon est donnée par l'expression (2.130) :

$$T(z, t) - 1 = \frac{4.n.m(z).V(z).\Phi_0}{\left((1 + 2.n.t/t_c(z) + 2.n.m(z))^2 + V(z)^2(1 + 2.n.t/t_c(z))^2\right)\left(1 + (z - a_e)^2/z_{oe}^2\right)^n} \quad (2.130)$$

Le facteur de phase thermique dans le cas d'une absorption multiphotonique est défini par :

$$\Phi_0 = \left[\frac{(\partial n / \partial T) 2\pi l N \alpha_n (\hbar \omega_e)^n}{\lambda_p \rho C_p} \right] \cdot \int_0^{\tau_p} |\varphi(t')|^n dt' \quad (2.131)$$

où n est le nombre de photons absorbés par le milieu, N est le nombre de molécules par cm^3 , $\alpha_n = nN \frac{\sigma_n}{(\hbar \omega_e)^{(n-1)}}$ coefficient d'absorption multiphotonique, σ_n est la section efficace

du processus d'absorption non linéaire et $\varphi(t')$ est le flux de photons incident au waist du faisceau. ω_e pulsation de l'excitation, λ_p longueur d'onde de la sonde et C_p la capacité calorifique de l'échantillon. Les fonctions $m(z)$, $V(z)$ et $t_c(z)$ sont données précédemment.

L'équation (2.130) montre que le signal de la lentille thermique SLT est proportionnel au déphasage induit par l'effet de LT. On peut écrire alors :

$$SLT \propto \Phi_0 \quad (2.132)$$

Le déphasage induit Φ_0 dont l'expression est donnée dans l'équation (2.131) dépend de l'intensité I (ou l'énergie E) du faisceau pompe à la puissance n , avec n le nombre de photons absorbés dans le processus de l'absorption. Nous pouvons écrire :

$$SLT \propto \Phi \propto I^n \propto E^n \quad (2.133)$$

Donc une étude de SLT en fonction de l'énergie (ou de l'intensité I) à une position fixe de l'échantillon nous donnera la valeur de n si nous connaissons la tendance de l'évolution de ce SLT en fonction de l'énergie (ou l'intensité I) de l'excitation. Il suffit de tracer l'évolution de SLT en fonction de I et tracer cette courbe en échelle log-log pour remonter à n . Dans ce cas n représente la pente de la droite :

$$\log(SLT) = n \log(I) \quad (2.134)$$

Dans le cas où la durée de l'impulsion est très inférieure au temps caractéristique t_c du processus photothermique, les termes en t/t_c de l'équation (2.130) tendent vers zéro et cette équation se réduit à l'expression suivante :

$$T(z, t) - 1 = \frac{4.n.m(z).V(z).\Phi_0}{\left((1 + 2.n.m(z))^2 + V(z)^2 \right) \left(1 + (z - a_e)^2 / z_{oe}^2 \right)^n} \quad (2.135)$$

Dans ce travail, nous utilisons un laser impulsionnel de durée de pulse $\tau = 30 \cdot 10^{-12}$ s, le temps caractéristique pour le chloroforme, par exemple à 1064 nm, est $t_c \approx 2.8 \cdot 10^{-6}$ s. Donc la condition $\tau \ll t_c$ est vérifiée et nous pouvons alors utiliser l'équation (2.135) pour tracer la courbe $SLT = f(z)$ pour déterminer Φ_0 . Le déphasage induit par l'effet photothermique Φ_0 est déterminé en faisant un fit sur la courbe $SLT = f(z)$. Un exemple est donnée dans l'annexe D.

Conclusion

Dans ce deuxième chapitre nous avons présenté l'aspect théorique de la lentille thermique en partant de l'équation de propagation de la chaleur. Une résolution de cette équation a été faite dans le cas d'une excitation continue et impulsionnelle.

Nous avons donné aussi l'expression du signal de la lentille thermique SLT dans le cas du régime continu et impulsionnel.

Dans le chapitre III, nous présenterons les résultats expérimentaux de l'étude de l'A2P dans différents matériaux organiques. L'équation (2.135) nous servira à calculer le signal de la lentille thermique dans le cas du régime impulsionnel, tracer les courbes $SLT=f(\text{position de l'échantillon})$ afin de déterminer la valeur du déphasage induit. Cette valeur nous permettra de calculer les paramètres de l'absorption biphotonique à l'aide de l'équation (2.129).

Chapitre III

Expérimentations et résultats : absorption non linéaire dans des matériaux organiques

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux de la méthode de la transmission non linéaire et de la lentille thermique pour différents matériaux organiques. Nous commencerons par présenter le montage expérimental utilisé dans nos expériences et ses composants. Les matériaux organiques étudiés seront présentés par la suite. Ces matériaux se divisent en deux catégories : les solvants purs (benzène, nitrobenzène et chloroforme) et les dérivés du perylène diimide. Nous avons utilisé les deux méthodes (TNL et LT) pour étudier l'absorption à deux photons dans ces matériaux organiques. Les résultats expérimentaux seront présentés. Les paramètres caractérisant l'A2P sont calculés pour chaque échantillon. Les deux longueurs d'ondes utilisées pour exciter l'échantillon dans ces expériences sont $\lambda = 532$ nm et $\lambda = 1064$ nm.

III-1 Présentation du montage expérimental

III-1-1 Lasers utilisés

La technique de LT est une technique pompe-sonde qui consiste à utiliser deux lasers différents. Un laser puissant qui servira de pompe et un laser He-Ne continu comme sonde. Nous avons utilisé un laser Nd-YAG pulsé comme pompe et un laser continu He-Ne pour sonde.

La pompe :

C'est un laser Quantel Nd-YAG pulsé picoseconde qui délivre de l'infrarouge à $\lambda = 1064$ nm et doublé en fréquence à l'aide d'un cristal. A l'aide du doublage on a du vert à $\lambda = 532$ nm. Le taux de répétition du varie entre 1Hz, 5Hz et 10Hz. La durée du pulse est $\tau = 30$ ps. Le diamètre du faisceau à $\lambda = 1064$ nm et à $\lambda = 532$ nm ont été déterminés expérimentalement en utilisant une caméra CCD. (Voir Annexe A)

La sonde :

La sonde est un simple laser continu He-Ne de classe III de puissance 4mW qui délivre un faisceau laser rouge de longueur d'onde $\lambda = 632$ nm.

III-1-2 Montage expérimental

Le montage expérimental avec toutes ses composantes est représenté sur la figure 21 ci-dessous.

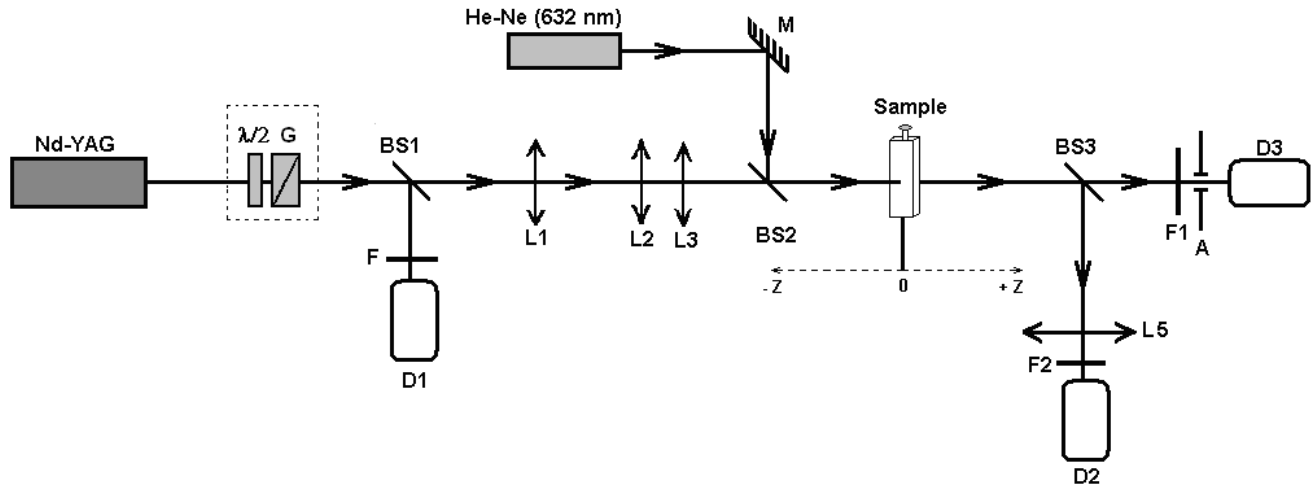


Figure 21 : Schéma du montage expérimental ; laser Nd :YAG (pompe), laser He-Ne (sonde), lame demi-onde, polariseur de Glan (G), lame séparatrice (BS), lentilles (L), filtre neutre (F), filtre interférentiel (F1), filtre coupe rouge (F2), miroir (M), échantillon, diaphragme (A), photodiode (D)

Le faisceau de la pompe provient du laser Nd-YAG doublé en fréquence, pulsé avec une durée d'impulsion $\tau = 30\text{ps}$. Son énergie est modifiée à l'aide d'un système optique composé d'un polariseur de Glan et d'une lame demi-onde $\lambda/2$. En faisant tourner la $\lambda/2$ l'intensité lumineuse en sortie du polariseur de Glan (G) varie selon la loi de Malus entre un maximum I_{max} (axes parallèles) et un minimum I_{min} (axes perpendiculaires). De cette manière on peut agir sur la quantité de l'énergie qui arrive sur l'échantillon.

Après le passage du faisceau laser pompe dans le système de variation de l'énergie, il est divisé en deux faisceaux à l'aide d'une lame séparatrice (ou beam splitter) (BS1). Une partie du faisceau arrive sur la photodiode (D1) qui constitue notre signal de contrôle afin de contrôler l'énergie du laser et sert aussi à mesurer l'énergie moyenne d'excitation du faisceau pompe. (F) est un filtre neutre pour diminuer l'intensité pour ne pas saturer la photodiode. La deuxième partie du faisceau est dirigée vers l'échantillon à étudier. Avant d'arriver à l'échantillon le faisceau pompe est élargi à l'aide d'un système afocal constitué de deux lentilles convergentes (L1) de focale 50 mm et (L2) de focale 200 mm. Un élargissement de diamètre du faisceau pompe de 4 fois est atteint. Le faisceau pompe est focalisé en suite en utilisant une lentille convergente (L3) de focale 300 mm. Le faisceau pompe traverse

l'échantillon et arrive sur la lame séparatrice (BS3). Ce faisceau est divisé en deux faisceaux ; le premier est focalisé à l'aide de la lentille L5 et arrive sur la photodiode (D2). Nous utilisons un filtre (F2) pour couper le faisceau sonde pour faire la mesure sur le faisceau pompe. Le deuxième faisceau de la pompe est stoppé par un filtre interférentiel (F1) à 632 nm pour faire la mesure sur la sonde.

La sonde est un faisceau laser continu qui provient d'un laser He-Ne. Le faisceau sonde est réfléchi par le miroir (M) et dévié à l'aide de la lame séparatrice (BS2). Après la lame (BS2), les deux faisceaux pompe et sonde traversent tous les deux l'échantillon qui se trouve dans la cuve (sample). Le faisceau sonde passe par un diaphragme (A) de petit rayon (0.5 mm) et il est détecté sur la photodiode (D3).

L'échantillon est placé sur une platine de 10 cm de course automatisée afin de le déplacer sur une distance z entre (-25 mm et +25mm) autour du point focal de la lentille de focalisation (L3). Le point focal de (L3) constitue le zéro de l'axe de déplacement de l'échantillon. Toutes les photodiodes sont reliées à un oscilloscope numérique Tektronix TDS 3034B de 300 MHz pour faire la mesure. La manipulation est automatisée à l'aide d'une centrale et un programme LabVIEW qui gère le déplacement de l'échantillon sur la platine et la relevée des mesures sur les différentes photodiodes.

Dans ce qui suit une présentation des matériaux organiques étudiées sera donnée. Nous commençons par présenter les solvants purs et ensuite les molécules organiques (les dérivés du Pérylènediimide).

III-2 Matériaux organiques étudiés

Dans ce travail deux familles de matériaux organiques ont été choisies : trois solvants purs qui sont le Benzène, le Nitrobenzène et le Chloroforme, et six molécules organiques (pérylènediimide) pour l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques.

III-2-1 Solvants purs

Les spectres d'absorption des solvants purs sont donnés par la suite, nous présentons dans ce qui suit les trois solvants utilisés (benzène, nitrobenzène et chloroforme) et leurs spectres d'absorption correspondants.

a) Benzène C₆H₆

La figure 22 représente une molécule du benzène.

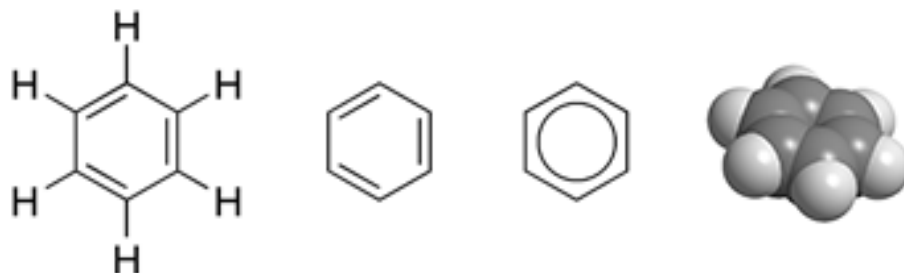


Figure 22 : Structure chimique du benzène

Le benzène qui est un composé organique constitué de six atomes de carbone et de six d'hydrogène. C'est un hydrocarbure aromatique monocyclique et incolore. Il est très utilisé dans l'industrie comme solvant, il entre aussi dans la fabrication des médicaments, plastique et caoutchouc synthétique. Le spectre d'absorption UV-Vis est donné dans la figure 23.

Ce spectre montre que le benzène présente une absorption dans l'infrarouge autour de 1150 nm et entre 1300 nm et 1500nm. Une très grande absorption se localise dans l'UV entre 200 nm et 300 nm.

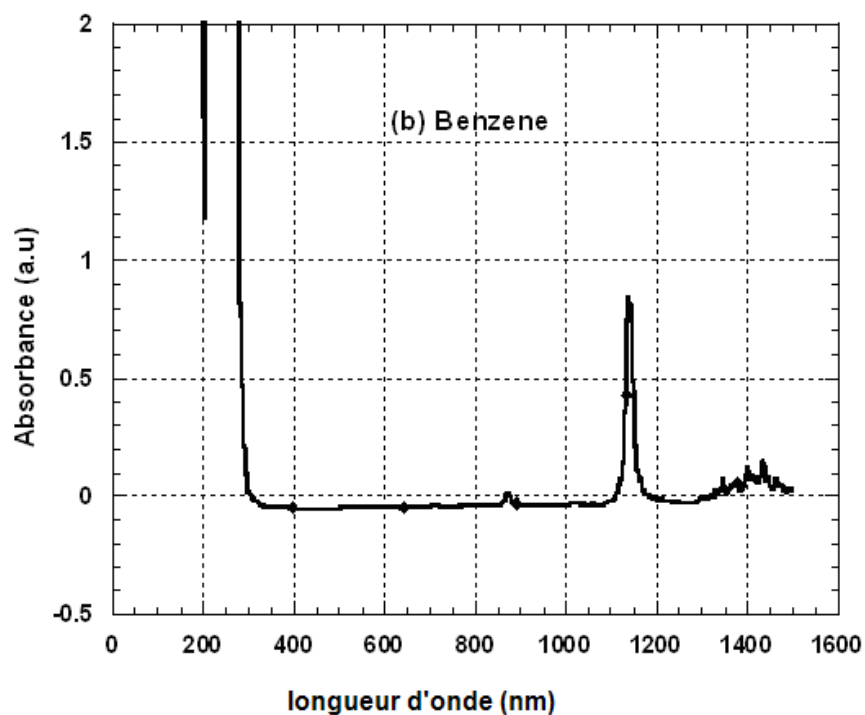


Figure 23 : Spectre UV-Vis du benzène

b) Nitrobenzène $C_6H_5NO_2$

La figure 24 ci-dessus représente la structure chimique de la molécule du nitrobenzène.

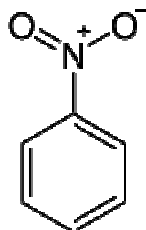


Figure 24 : Structure chimique du nitrobenzène

Le nitrobenzène qui est un composé organique constitué de six atomes de carbone, cinq d'hydrogène, un atome d'azote et deux atomes d'oxygène. Le nitrobenzène est un solvant organique important utilisé à grande échelle pour la fabrication d'un grand nombre de composés chimiques. Il est utilisé pour la fabrication de caoutchouc synthétique, de pesticides, de colorants et de médicaments, ainsi que de vernis pour les sols et de cirage. Il est utilisé aussi en pharmacie dans la fabrication de paracétamol. Il est utilisé comme solvant dans des peintures et dans d'autres types de produits pour masquer les odeurs désagréables. Toutefois, son utilisation dans les produits cosmétiques a été interdite du fait de sa toxicité.

Le spectre d'absorption UV-Vis du nitrobenzène est donné dans la figure 25. Ce spectre montre la présence d'une absorption dans l'infrarouge entre 1100 nm et 1150 nm, et entre 1350 nm et 1500 nm. Une grande absorption dans l'UV entre 200 nm et 500 nm est mise en évidence sur le spectre.

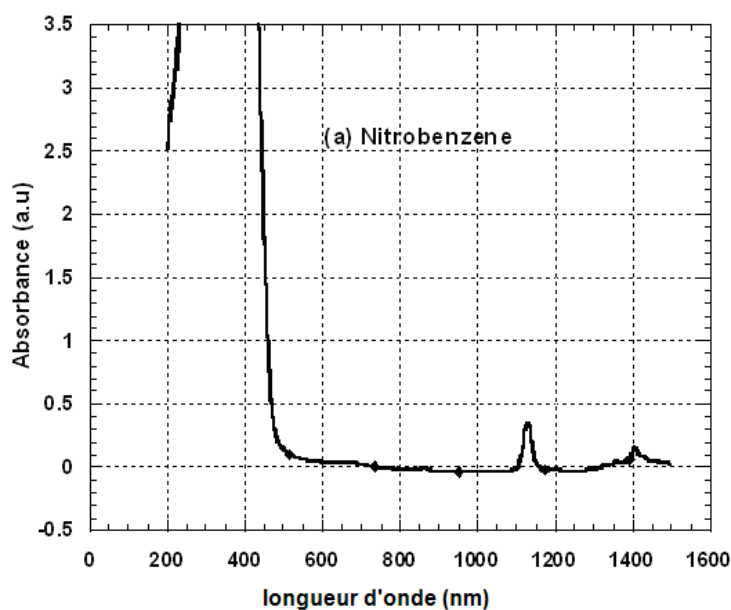


Figure 25 : Spectre UV-Vis du nitrobenzène

c) Chloroforme CHCl_3

La figure 26 représente la molécule du chloroforme ou trichlorométhane.

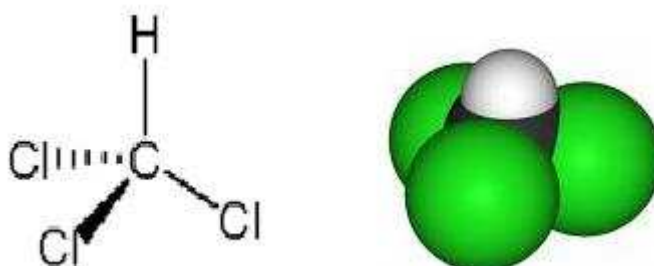


Figure 26 : structure chimique du chloroforme

La molécule du chloroforme est composée de trois atomes de chlore, un atome d'hydrogène et un atome de carbone. Le chloroforme est un composé organique liquide transparent et hautement volatil. Il constitue un excellent solvant pour de nombreux matériaux organiques tels que graisses, huiles, résines, cires, etc. Il est complètement miscible avec de nombreux solvants organiques. Le spectre UV-Vis du chloroforme est donné dans la figure 27 ci-dessus. Ce spectre montre la présence de deux pics d'absorption dans l'infrarouge autour de 1150 nm et de 1370 nm. Dans la région de l'UV, le spectre du chloroforme montre une absorption autour de 230 nm.

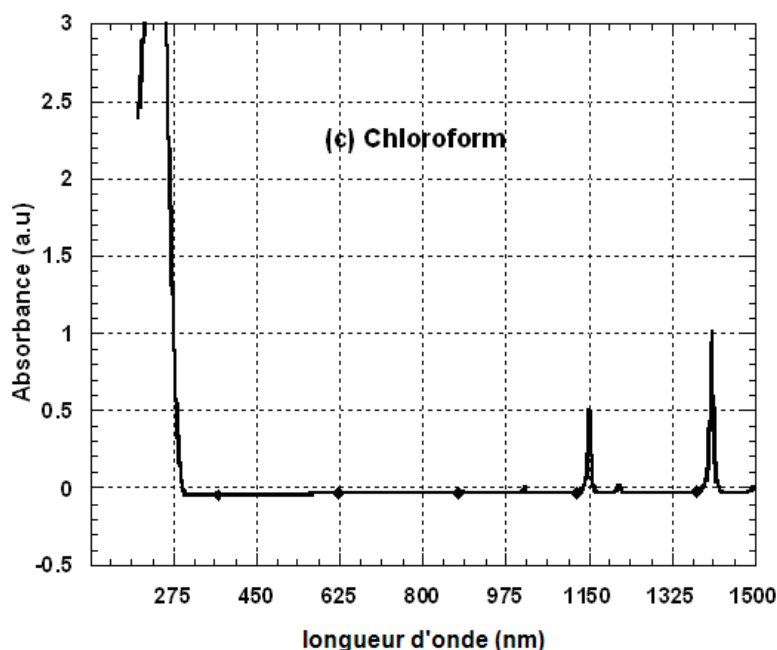


Figure 27 : Spectre UV-Vis du chloroforme

III-2-2 Dérivés de pérylènediimide

Le tableau 3.1 ci-dessous présente la structure moléculaire et le spectre d'absorption des cinq composées organiques étudiées dans notre travail. Ce sont des dérivés du Pérylènediimide. Deux parmi eux sont greffés à du fullerène (C_{60}) et trois autres dérivés non greffés.

Les travaux N.S. Sariciftci *et al.* [66] ont mis en évidence le transfert d'électrons photo-induit entre un polymère conjugué et un fullerène [67]. Depuis plusieurs études ont été réalisées afin de comprendre les phénomènes physicochimiques mis en jeu et d'améliorer les performances photovoltaïques des systèmes élaborés. De ce fait, le rendement de conversion des cellules photovoltaïques organiques a pu atteindre ~5% pour des cellules solaires organiques à réseau interpénétré ITO/PEDOT :PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al [68, 69, 70], et 6 % pour une cellule tandem ITO/PEDOT :PSS/PCPDTBT :PCBM/TiO_x/P3HT :PC₇₀BM/TiO_x/Al [71].

Les dérivés de fullerènes ont une faible solubilité dans différents solvants organiques et une faible absorption dans le visible, mais ils représentent les molécules de type-*n* les plus favorables pour des applications en photovoltaïque pour élaborer des cellules solaires organiques avec des rendements très élevés en raison de leurs propriétés électroniques

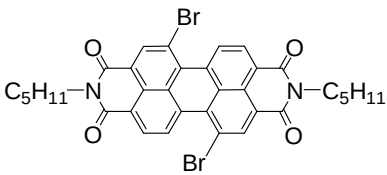
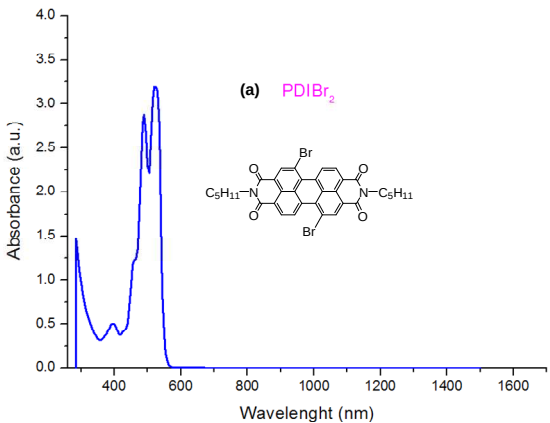
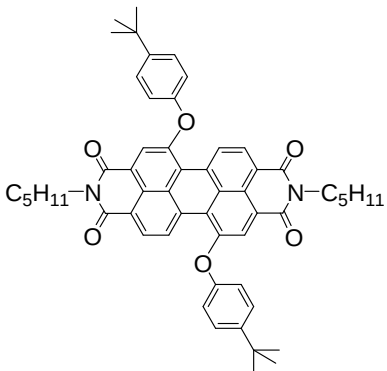
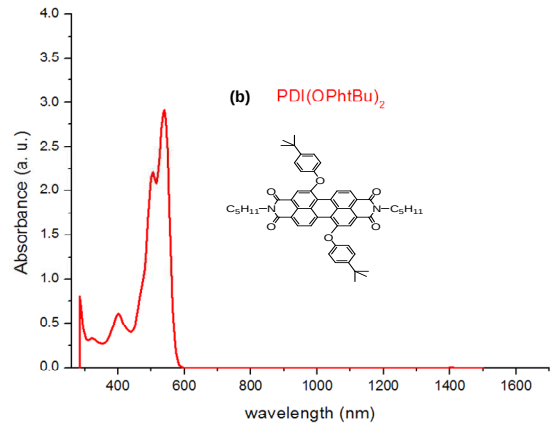
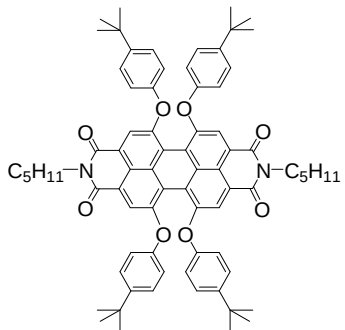
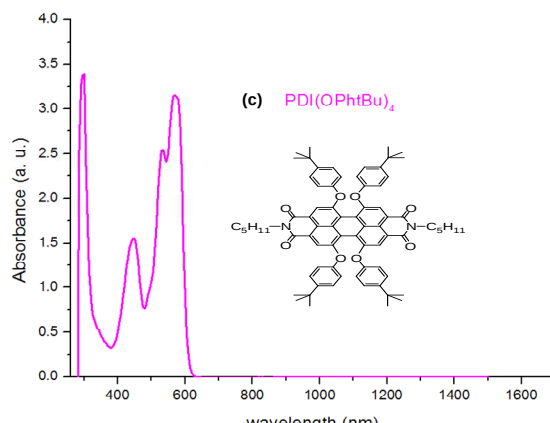
intéressantes : affinité électronique très élevée, mobilité, etc. [67]. Ces molécules peuvent intervenir dans les couches photo-actives à base de mélanges de polymères : dérivés de C₆₀, polymères double câble où les unités de C₆₀ sont greffées sur des polymères alternés. Mais des problèmes majeurs restent liés à l'utilisation de ces nouveaux matériaux organiques dans les cellules solaires photovoltaïques, tels que la solubilité ou la dissociation des excitons.

Dans cette étude nous nous intéressons à l'absorption multiphotonique de ces dérivés de PDI greffées et non greffées au C₆₀, en particulier l'absorption à deux photons dans ces dérivés. Des mesures sur des PDI non greffés et greffés sont faites dans le but d'étudier l'influence du greffage du fullerène sur le processus de l'absorption non linéaire.

Les polymères conjugués tels que le PCBM sont des semi-conducteurs de type -n, possédant une mobilité d'électrons entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [72, 73, 74]. Cette mobilité augmente d'un facteur 2 quand il est mélangé avec d'autres polymères. L'inconvénient des dérivés de fullerènes est leur faible absorption dans le visible, ce qui limite leur participation à la génération des excitons. Pour pallier à ce défaut, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur la fonctionnalisation du C₆₀ [75, 76, 77]. Les travaux de J.L. Segura *et al.* [75] consistaient à greffer sur le noyau de C₆₀ un donneur (oligomère : dihexyloxynaphthalène, dihexyloxybenzène/thiophène et dihexyloxynaphthalène/thiophène) qui sert d'antenne collectrice de lumière. Sous éclairage du dispositif, ils obtiennent à la fois un transfert d'électrons et d'énergie vers le C₆₀. Ces résultats intéressants ont conduit d'autres équipes [78, 79, 80] à élaborer des systèmes identiques par incorporation d'une antenne collectrice d'énergie à un système donneur/accepteur (D/A) dans une cellule photovoltaïque. Ils ont utilisé comme antenne des dérivés de Pérylène. Ces molécules de type -n sont des colorants fortement absorbants dans le visible mais également des bons accepteurs d'électrons [81,82]. Ils sont stables chimiquement [83] et peuvent être facilement fonctionnalisés à l'air.

De nombreux travaux ont été faits sur ces molécules dans le domaine des OLED diode électroluminescentes organiques [84] et cellules solaires photovoltaïques [85, 86, 87, 88]. Les travaux de J-M. Nunzi et H. Derbal du laboratoire POMA de l'Université d'Angers et en collaboration avec le groupe du Prof. P. Hudhomme du Laboratoire CIMMA de l'Université d'Angers, ont mis en évidence une nouvelle approche qui consiste à greffer au C₆₀, de manière covalente, une entité de dérivé de pérylène-diimide (tableau 3.1) afin d'assurer un transfert de l'énergie absorbée par la molécule vers le C₆₀ [80, 89, 90, 91]. Cette entité joue le rôle de collectrice de lumière [90]. Les caractéristiques chimiques de ces molécules sont rapportées dans ces travaux. La spectrophotométrie en UV-Visible est faite sur les différents

composés organiques à base de différents dérivés de fullerènes purs et les spectres d'absorption sont représentés sur le tableau (3.1).

Dérivées du PDI	Spectres d'absorption
	 (a) PDI(Br)_2
	 (b) PDI(OPhBu)_2
	 (c) PDI(OPhBu)_4

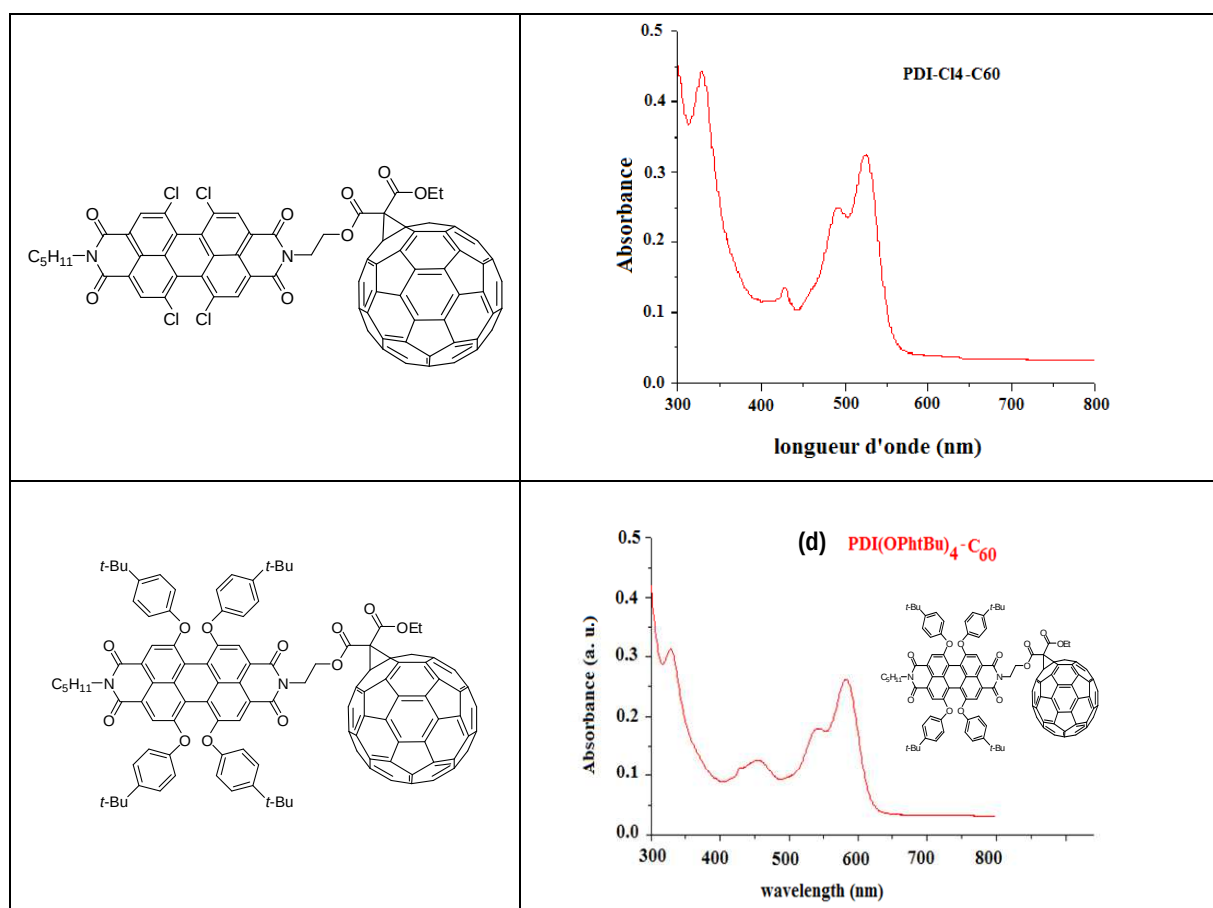


Tableau 3.1 : Structure chimiques des dérivés du Pérylènediimide (PDI) et leurs spectres d'absorption

Pour les cinq composés PDI nous constatons qu'ils présentent tous une absorption linéaire entre 400 nm et 600 nm, par contre il n'y a pas d'absorption dans le domaine de l'infrarouge. Donc si on excite à 1064 nm et si les PDI présentent de l'absorption à deux photons on tombe dans la bande d'absorption des PDI car il faut l'énergie de deux photons à 1064 nm pour avoir l'énergie d'un photon à 532 nm.

Après cette présentation des différents composés organiques qui sont étudiés dans ce travail (solvant purs et dérivés de pérylènediimide) nous présentons dans la partie III-3 et III-4 les résultats expérimentaux de l'étude de l'absorption non linéaire dans ces composés.

III-3 Mesures et résultats expérimentaux dans les solvants purs

L'absorption non linéaire a été étudiée dans les trois solvants purs. Nous présentons dans ce qui suit les résultats expérimentaux de cette étude par la technique de la lentille thermique précédemment présentée, à deux longueurs d'ondes d'excitation. Dans la partie (III-3-1) seront présentés les résultats dans le cas d'une excitation de longueur d'onde 532 nm

(vert) et dans la partie (III-3-2) nous présenterons les résultats dans le cas d'une excitation de longueur d'onde 1064 nm (infrarouge).

Dans ce travail nous avons mesuré le coefficient de l'absorption non linéaire (absorption à deux photons) dans le nitrobenzène, le benzène et le chloroforme, à une longueur d'excitation (532 nm) en utilisant la technique de la transmission non linéaire et la méthode de la lentille thermique en modes désaccordés précédemment présenté. Nous avons aussi étudié l'absorption non linéaire dans le cas d'une excitation dans l'infrarouge à 1064 nm pour le nitrobenzène.

Les spectres UV-Vis pour les trois solvants sont présentés dans les figures (3.3), (3.5) et (3.7). Ces spectres montrent une grande absorption à un photon dans l'UV pour les trois solvants. Pour le nitrobenzène cette absorption est autour de 350 nm, autour de 250 nm pour le benzène et autour de 226 nm pour chloroforme. On remarque aussi que ces spectres montrent qu'il n'y a pas d'absorption linéaire dans la région 500-1100 nm pour le nitrobenzène, 300-850 nm pour le benzène et dans la région 300-1125 nm pour chloroforme. Cela nous conduit à dire qu'on peut s'attendre à une absorption à deux photons si on excite ces matériaux avec un faisceau laser de longueur d'onde de 532nm. Avoir une absorption à deux photons lors d'une excitation à 1064 nm est exclu en se basant sur les spectres d'absorption des différents solvants.

Pour vérifier notre supposition nous avons effectué des mesures de la transmission en fonction de la variation de l'énergie du faisceau pompe en utilisant les deux techniques présentées dans le chapitre I et en s'appuyant sur les modèles théoriques pour la mesure des paramètres caractérisant l'A2P (coefficient de l'absorption non linéaire et de la section efficace de l'absorption à deux photons). Ces résultats de mesures sont reportés dans ce qui suit pour les trois solvants dans le cas d'une excitation de longueur d'onde de 532 nm. Pour une excitation à 1064 nm seul le nitrobenzène a été étudié.

III-3-1 Méthode de la lentille thermique : mesures à $\lambda = 532$ nm

Mesure des paramètres de l'absorption à deux photons

Dans le chapitre II nous avons donné l'expression du signal de la lentille thermique SLT en fonction du déphasage induit suite à l'effet photothermique dû à l'absorption de l'échantillon du faisceau lumineux en utilisant l'approximation de Fresnel [57,58]. Dans le

cas des faisceaux pompe et sonde à profil d'intensité Gaussien et dans le cas d'une absorption multiphotonique ce signal est donné par l'expression (3.1):

$$S(z,t) = \frac{4n\Phi_0 m(z) \nu(z)}{((1 + 2nt/t_c(z) + 2nm(z))^2 + \nu^2(1 + 2nt/t_c(z))^2)(1 + (z - a_b)^2/z_{oe}^2)} \quad (3.1)$$

Où n est le nombre des photons absorbés.

Φ_0 représente le déphasage induit par l'effet de lentille thermique. Si ce déphasage est du à l'absorption multiphotonique alors Φ_0 est proportionnel à I_0^n avec I_0 est l'intensité du faisceau pompe. On peut alors écrire:

$$\Phi_0 \propto I_0^n \quad (3.2)$$

Cette proportionnalité est valable quand les processus de relaxation sont purement non radiatives c'est à dire que toute l'énergie absorbée est transformée en chaleur. Dans le cas où la lentille thermique générée dans l'échantillon est due à une absorption biphotonique ($n=2$) alors le signal LT a une dépendance quadratique avec l'intensité du faisceau pompe. Cette dépendance n'est plus valable dans le cas de la présence d'autres effets radiatifs comme la fluorescence.

Quand le matériau étudié présente de l'absorption non linéaire le coefficient de l'absorption dépend de l'intensité du faisceau d'excitation et on peut écrire la relation (3.3) :

$$\alpha(I_0) = \alpha_1 + \alpha_2 I_0 + \alpha_3 I_0^2 + \dots + \alpha_n I_0^{(n-1)} \quad (3.3)$$

où α_n est le coefficient de l'absorption non linéaire à n photons qui est relié à la section efficace σ_n par la relation (3.4):

$$\alpha_n = nN \frac{\sigma_n}{(\hbar\omega_e)^{(n-1)}} \quad (3.4)$$

où $(\hbar\omega_e)$ représente l'énergie des photons du faisceaux d'excitation. Les différents paramètres de l'équation (3.4) sont définis dans le chapitre I paragraphe I-1-2.

Dans le cas de Z-scan à un faisceau la transmission de l'échantillon dépend de sa position sur l'axe de translation donc de l'intensité du faisceau pompe. Quand l'absorption non linéaire est présente et dans le cas de l'absorption à deux photons α_2 et noté β et on peut écrire l'expression de la transmission sous la forme suivante :

$$T_{2,photons} \simeq \frac{1}{1 + \beta I_0 \ell} \quad (3.5)$$

où β coefficient de l'A2P, I_0 intensité du faisceau pompe et ℓ l'épaisseur de l'échantillon. β est relié à la section efficace σ_2 par la relation (3.6) suivante :

$$\beta = 2N \frac{\sigma_2}{h \cdot f} \quad (3.6)$$

N représente la densité atomique ou moléculaire (nombre d'atomes ou molécules par unité de volume), le facteur 2 vient du fait de la présence de l'A2P. h est la constante de Planck et f est la fréquence de l'onde d'excitation

Dans le cas des expériences à l'aide de la méthode de la lentille thermique nous utilisons l'équation (3.1) pour faire un fit afin de déterminer le déphasage induit par l'effet photothermique Φ_0 . Cette valeur du déphasage est ensuite injectée dans l'équation (2.129) pour calculer la valeur de β pour l'absorption à deux photons.

Dans le cas des mesures avec la transmission non linéaire, nous utiliserons l'équation (3.5) et nous faisons un fit des mesures afin de tirer le coefficient de l'A2P β . La section efficace de l'A2P est déduite de l'équation (3.6). Un exemple de calcul des paramètres de l'A2P est donnée dans l'annexe C

III-3-1-a Benzène

La courbe de la figure 28 présente les mesures de la transmission non linéaire dans le benzène pour le faisceau pompe. L'échantillon a été introduit dans une cuve de silice de 2 mm d'épaisseur. L'échantillon est ensuite placé à une position z fixe de l'axe de propagation et autour du point focale de la lentille de focalisation. Nous faisons tourner la $\lambda/2$ pour faire varier l'énergie de la pompe et on mesure la transmission sur la photodiode (D2) (voir figure 3.1). Pour chaque valeur de l'énergie on relève la transmission de l'échantillon et on trace la courbe $TNL=f(E)$. En absence de l'absorption non linéaire cette courbe restera constante en fonction de l'énergie de la pompe, mais dans le cas de nos solvants nous remarquons une diminution de la transmission en fonction de l'énergie qui est un indicateur de la présence d'effets non linéaires notamment l'absorption non linéaire. Tout ce que nous pouvons dire à ce stade c'est qu'il y a présence de l'absorption non linéaire mais nous ne pouvons rien dire sur son ordre, c'est-à-dire est-ce qu'il s'agit de l'absorption biphotonique ou multiphotonique.

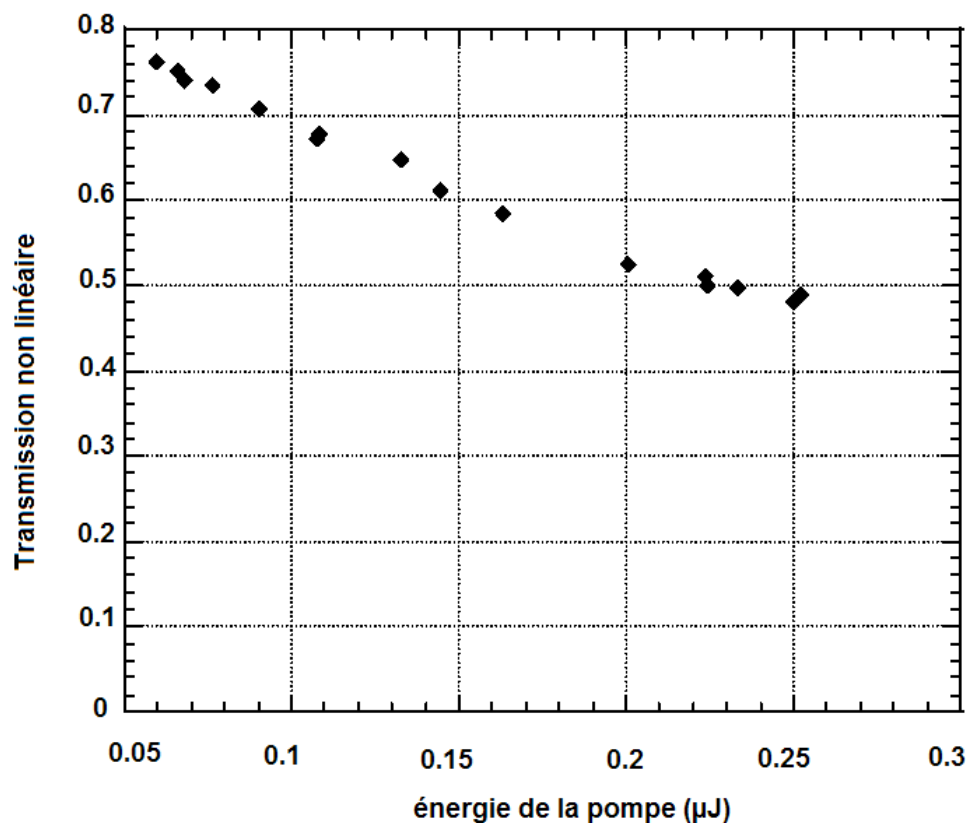


Figure 28 : Courbe de transmission non linéaire en fonction de l'énergie de la pompe à 532 nm pour le benzène dans une cuve de 2mm

Le modèle théorique qu'on utilise prévoit une dépendance entre le signal de la lentille thermique et l'énergie de l'excitation sous la forme de l'équation (3.2).

La courbe de la figure 29 représente le signal de la lentille thermique en échelle log-log en fonction de l'énergie du faisceau pompe pour une excitation de longueur d'onde 532 nm pour un échantillon de benzène d'épaisseur 2 mm. Cette courbe est obtenue en fixant la position de l'échantillon autour du point focal de la lentille de focalisation et en mesurant la transmission de la sonde sur la photodiode (D3) tout en variant l'énergie de la pompe.

Nous constatons la présence de deux régions de dépendance du SLT de l'énergie de l'excitation; une région avec une droite de pente = 1 qui traduit l'absorption linéaire de l'échantillon, et une région avec une droite de pente = 2 qui traduit l'absorption à deux photons de l'échantillon. Cette courbe donne deux informations; la présence de l'absorption non linéaire dans l'échantillon et l'ordre de cette absorption. Cette technique est beaucoup plus précise que la transmission non linéaire du fait de la possibilité de déterminer de quelle absorption non linéaire il s'agit.

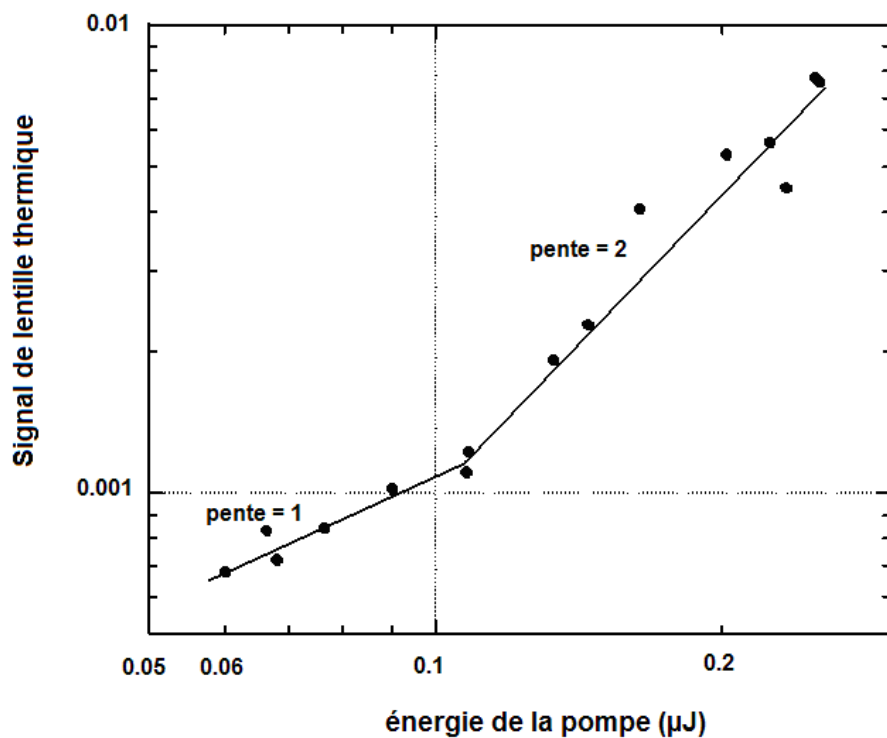


Figure 29 : Courbe en échelle Log-log du signal LT en fonction de l'énergie de la pompe à 532 nm pour le benzène dans une cuve de 2mm

Un tableau sera donné plus loin regroupant les valeurs des coefficients de l'absorption à deux photons et de la section efficace calculés par les deux méthodes pour les matériaux étudiés afin de comparer les deux techniques entre elles.

III-3-1-b Nitrobenzène

Dans le cas des mesures pour l'échantillon de nitrobenzène, la figure 30 montre les transmissions de l'échantillon en fonction de la position de la cellule dans le cas d'une mesure avec la méthode de Z-scan à un faisceau (a) et dans le cas d'une mesure à l'aide de la technique de la lentille thermique (b). Ces courbes sont obtenues en déplaçant l'échantillon sur une platine autour du point focal de la lentille de focalisation et en mesurant la transmission de la pompe sur la photodiode (D2) pour la transmission non linéaire et le SLT sur la photodiode (D3) dans le cas de la méthode de la lentille thermique.

Sur la courbe de la figure 30 (a), nous constatons une diminution de la transmission de l'échantillon autour de $z=0$ qui représente le point focale de la lentille de focalisation. En ce point l'intensité du faisceau pompe est tellement grande que des effets non linéaires sont

induits dans l'échantillon. La diminution de la transmission est due à l'absorption non linéaire de l'échantillon suite à la modification de ses propriétés par l'effet non linéaire induit.

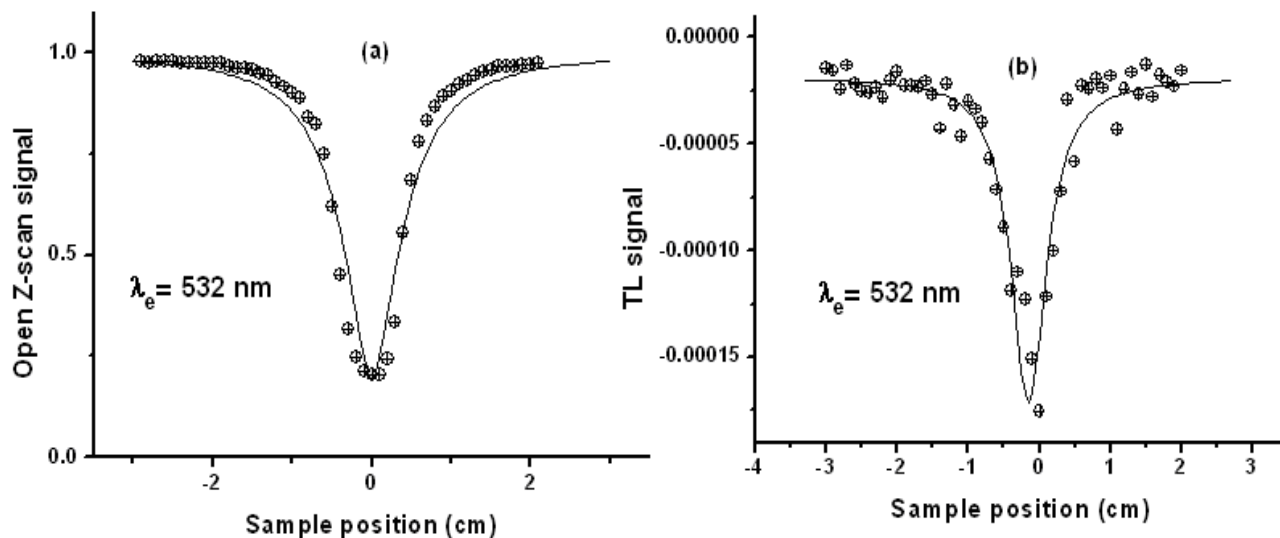


Figure 30 : (a) Signal de Z-scan ouvert à un faisceau et (b) Signal de LT du nitrobenzène à 532 nm pour une énergie de pompe égale à 100 nJ.

En faisant un fit de la courbe de la figure (30b) à l'aide de l'équation (3.1) on détermine la valeur du déphasage induit par l'effet photothermique Φ_0 .

La même manière utilisée pour le benzène pour obtenir les courbes de la TNL et de LT est utilisée pour trouver les courbes de transmission du nitrobenzène dans le but d'étudier l'absorption non linéaire de ce dernier.

La courbe de la figure 31 représente la transmission du nitrobenzène en fonction de l'énergie de la pompe. La transmission du nitrobenzène diminue avec l'augmentation de l'énergie de l'excitation indiquant une présence de l'absorption non linéaire comme pour le benzène.

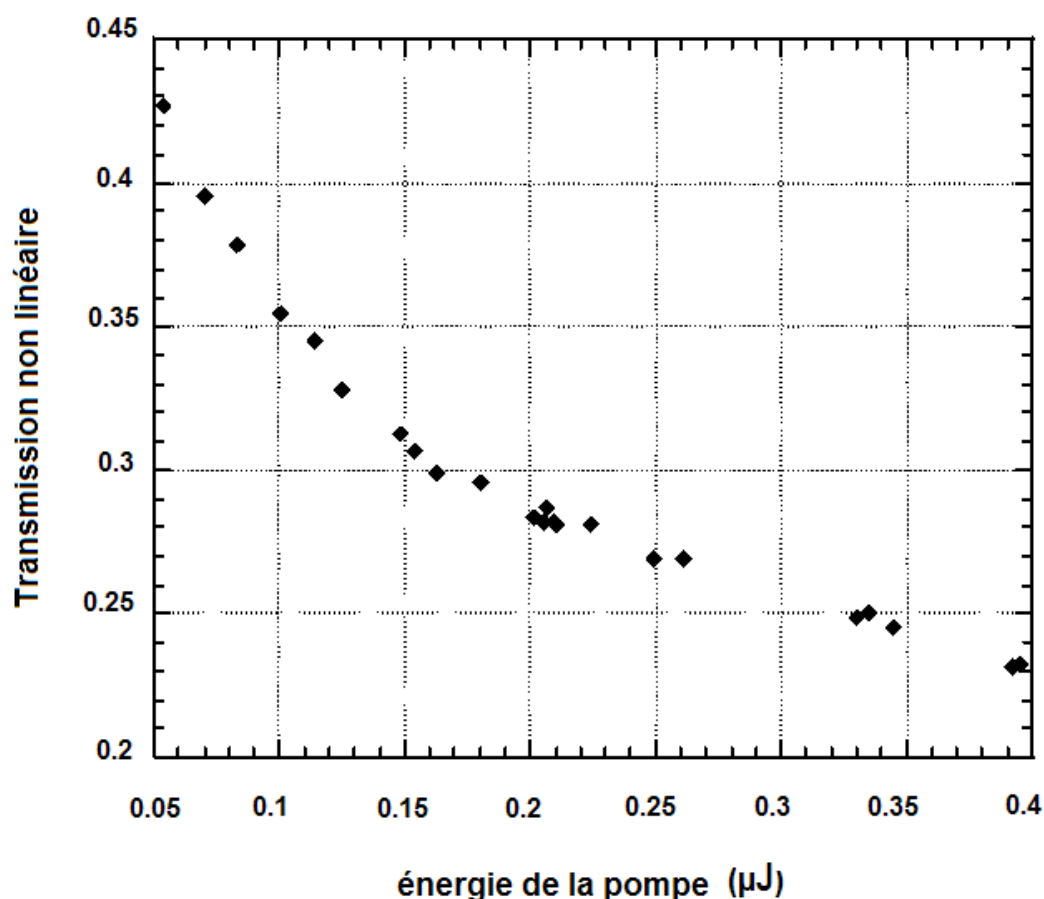


Figure 31 : Courbe de transmission non linéaire en fonction de l'énergie de la pompe à 532 nm pour le nitrobenzène dans une cuve de 5mm

Pour déterminer l'ordre de cette absorption non linéaire constatée par la mesure de la transmission non linéaire on mesure le SLT en fonction de l'énergie du faisceau pompe.

Dans la figure 32 la présence de l'absorption non linéaire est confirmée par la région avec une droite de pente = 1.7 proche de 2 qui traduit l'absorption à deux photons. Donc le nitrobenzène présente une absorption non linéaire à deux photons à 532 nm prédite auparavant par le spectre d'absorption UV-Vis. Les paramètres non linéaires (coefficient d'absorption à deux photons et sa section efficace) pour le nitrobenzène seront donnés dans un tableau plus loin.

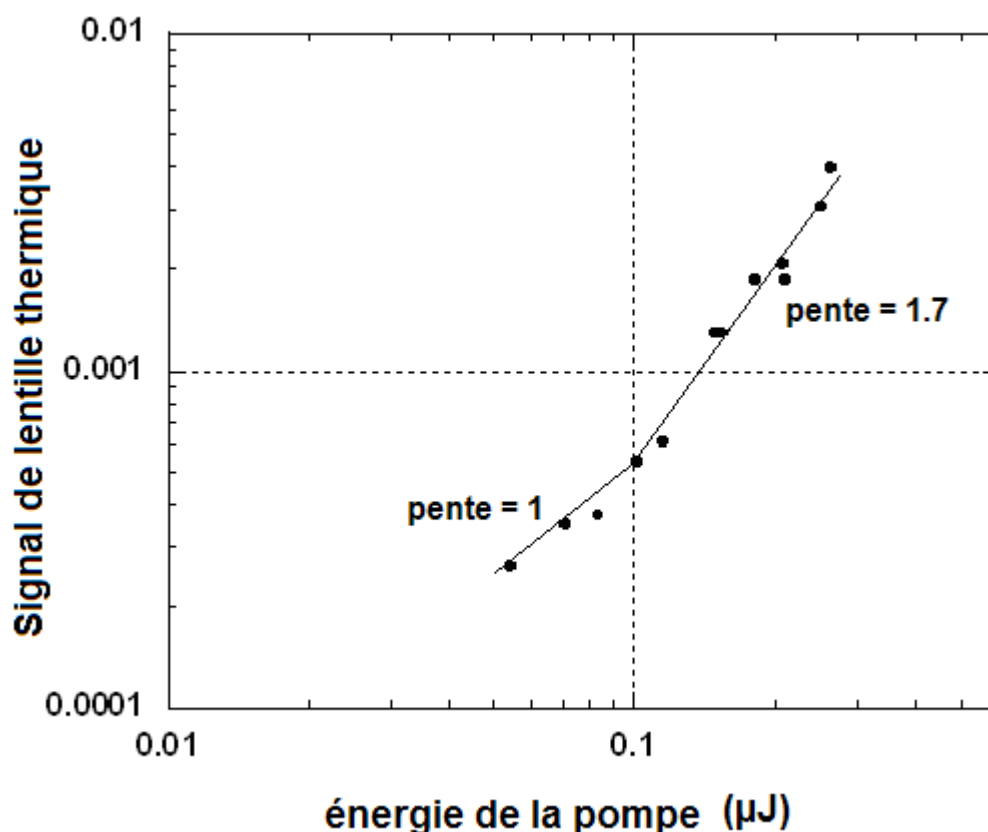


Figure 32 : Courbe en échelle Log-log du signal LT en fonction de l'énergie de la pompe à 532 nm pour le nitrobenzène dans une cuve de 5mm

III-3-1-c Chloroforme

Les résultats des mesures dans le chloroforme par la méthode de TNL et LT sont représentés sur les figures 33 et 34.

L'absorption à deux photons a été étudiée dans le chloroforme à la longueur d'onde d'excitation de 532 nm. La courbe de la figure 33 représente la transmission non linéaire en fonction de l'énergie de la pompe. Cette courbe montre la présence de l'absorption non linéaire comme dans le cas du benzène et du nitrobenzène. La courbe de la figure 34 montre deux régions distinctes. Une région de l'absorption linéaire où la pente de la droite est égale à 1, et une région avec une droite de pente = 2 qui confirme une présence de l'absorption à deux photon dans le chloroforme à la longueur d'onde d'excitation de 532 nm.

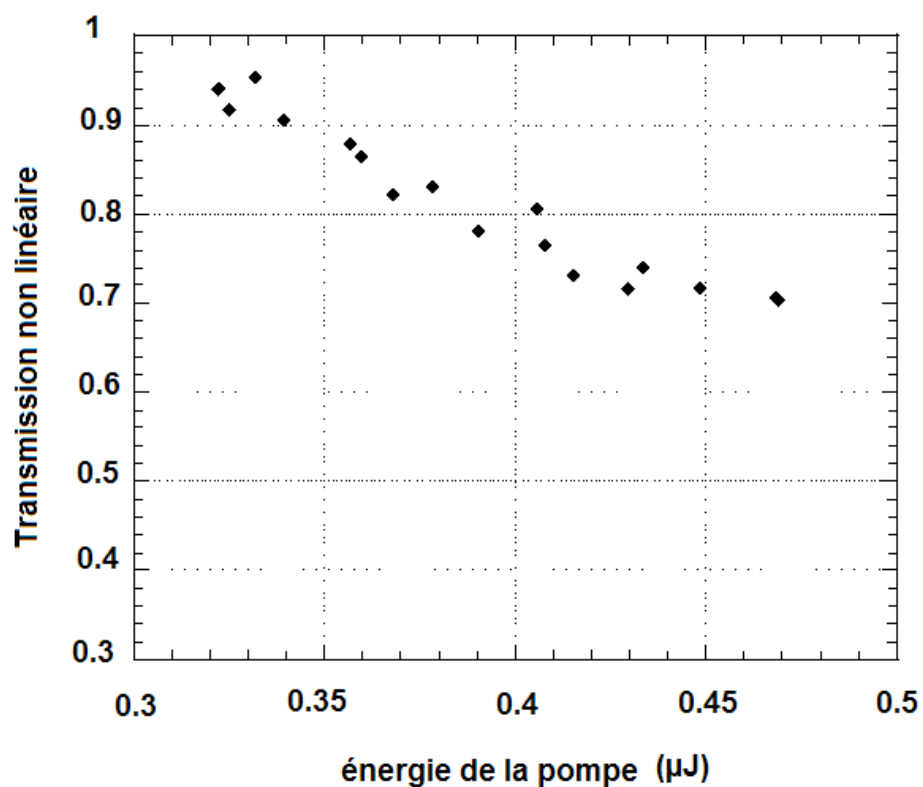


Figure 33 : Courbe de transmission non linéaire en fonction de l'énergie de la pompe à 532 nm pour le chloroforme dans une cuve de 2mm

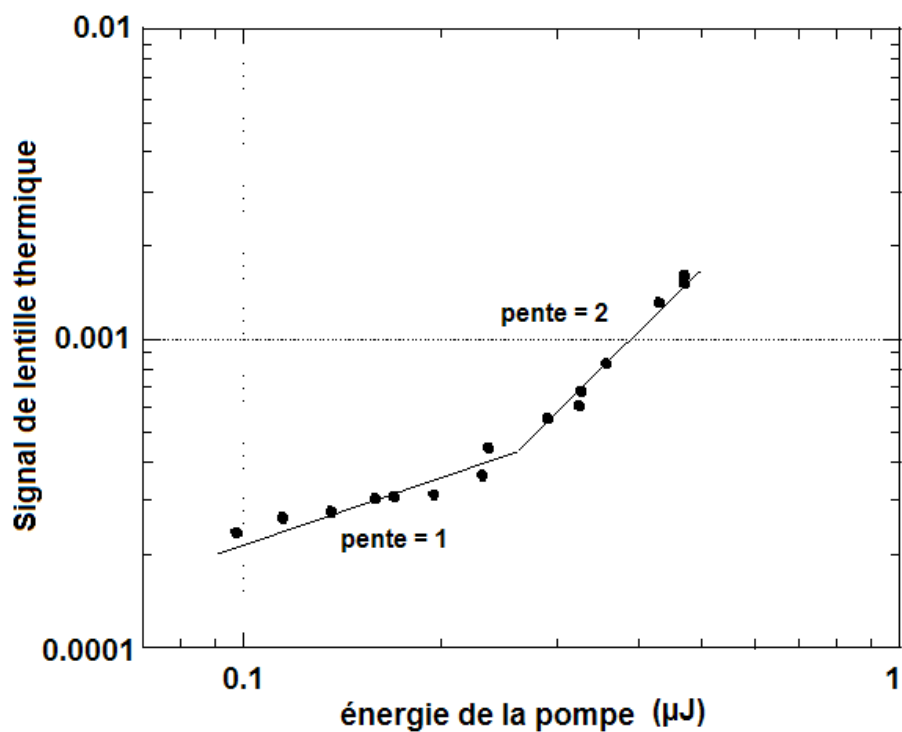


Figure 34 : Courbe en échelle Log-log du signal LT en fonction de l'énergie de la pompe à 532 nm pour le chloroforme dans une cuve de 2mm

L'étude du SLT en fonction de l'intensité du faisceau pompe a montré l'existence d'un seuil à partir duquel l'effet non linéaire apparaît. Ce seuil d'intensité noté $I_{0,th}$ dépend de la nature du solvant étudié. La figure 35 montre comment on le détermine dans le cas d'une mesure avec la méthode de la lentille thermique.

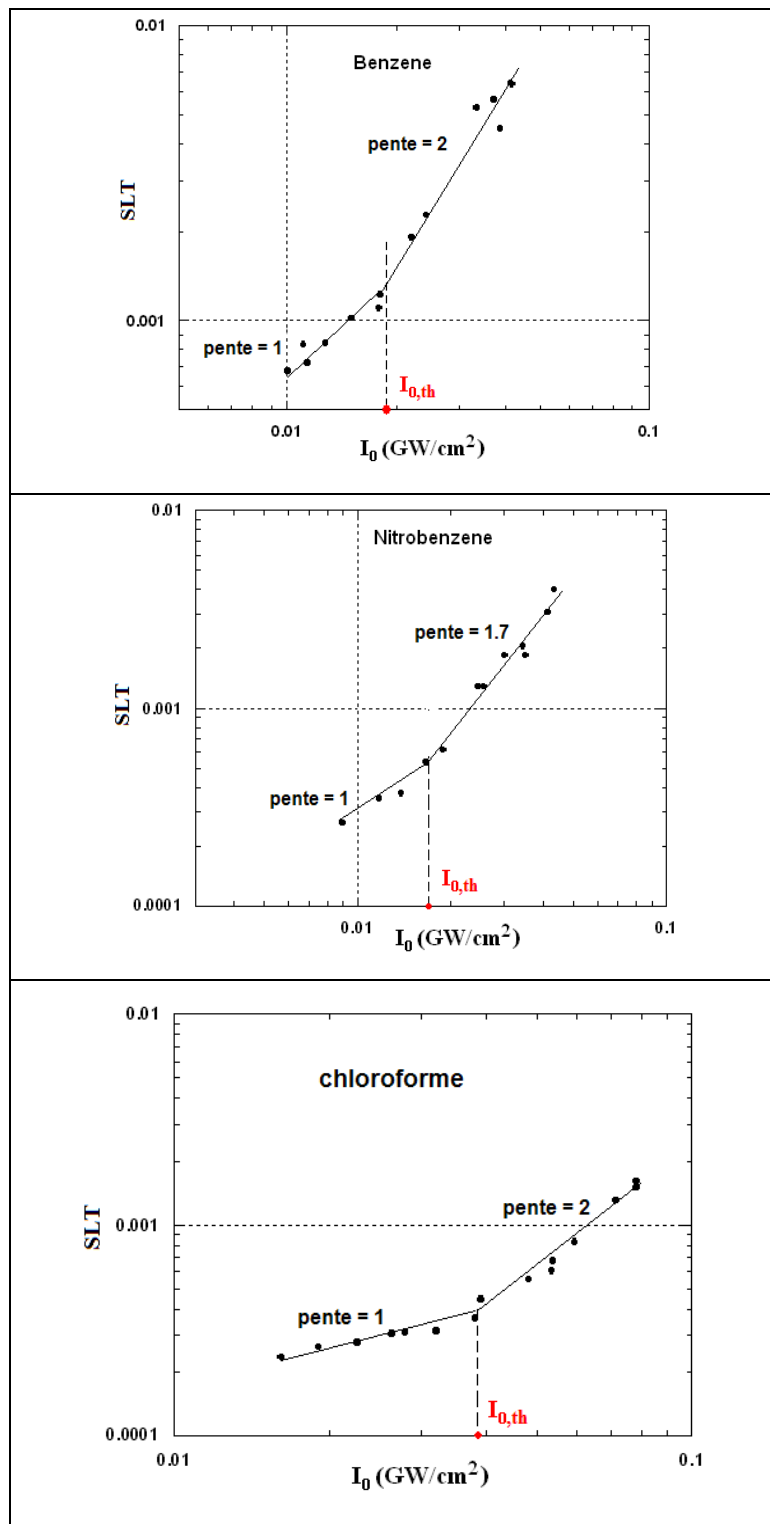


Figure 35 : Signal de la lentille thermique pour les trois solvants purs avec seuil de l'apparition de l'effet non linéaire

La figure 36 regroupe les trois courbes de la transmission non linéaire en fonction de l'intensité du faisceau pompe pour les trois solvants benzène, nitrobenzène et chloroforme.

Dans la figure 36, nous remarquons pour le chloroforme par exemple que la transmission en fonction de l'intensité de la pompe présente une zone où elle reste constante jusqu'à atteindre un seuil ($\approx 1.4 \text{ GW/cm}^2$) où elle commence par chuter. Le même comportement est observé pour le benzène et le nitrobenzène avec un seuil beaucoup plus petit que pour le chloroforme.

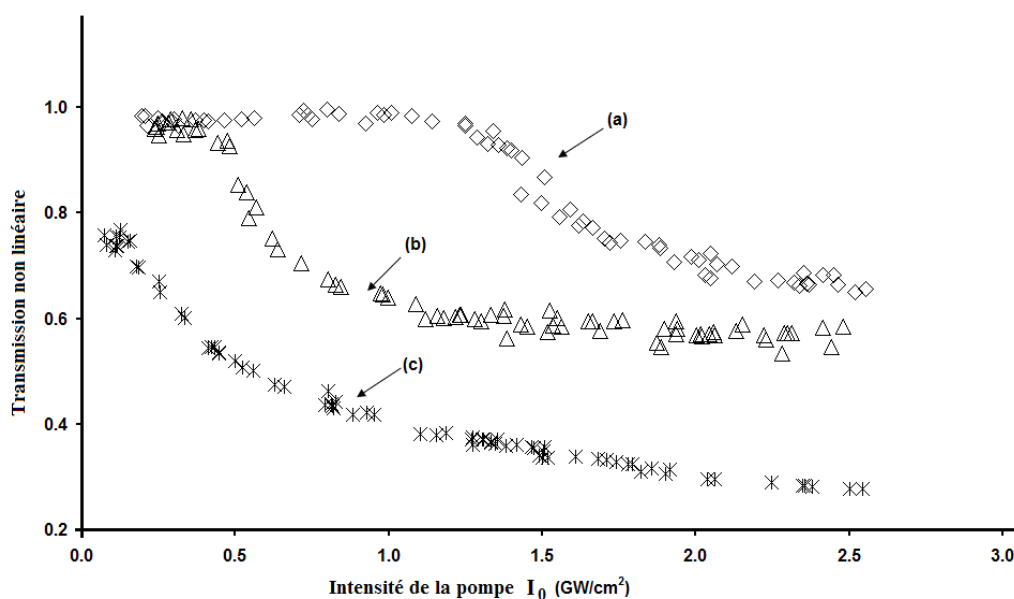


Figure 36 : Transmission non linéaire des trois solvants en fonction de l'intensité de l'onde pompe ; (a) chloroforme, (b) benzène et (c) nitrobenzène.

Pour faire le calcul des paramètres de l'absorption à deux photons nous avons utilisé les paramètres physiques qui caractérisent chaque solvant. Les valeurs de ces paramètres sont listées dans le tableau 3.1.

Matériaux	n_0	K	$\frac{dn_r}{dT}$	c_p	ρ	Mm	N	D	Φ_0
Chloroforme	1.443	0.145	6.0	0.96	1.489	119.4	75	10.2	0.34
Benzène	1.506	0.159	6.4	1.727	0.880	78.12	67.75	10.5	0.5
Nitrobenzène	1.556	0.163	5.1	1.430	1.204	123.11	58.87	9.47	0.14

Tableau 3.1: Paramètres physiques des solvants. n_0 : indice de réfraction, K: conductivité thermique ($\text{W/}^\circ\text{C.m}$), $\frac{dn_r}{dT}$: gradient thermique de l'indice de réfraction, c_p : capacité calorifique ($\text{J/}^\circ\text{C.g}$), ρ : masse volumique (g/m^3), Mm: masse molaire (g/mol), N: densité moléculaire ($10^{-20} \text{ molecules/cm}^3$) D: coefficient de diffusivité thermique ($10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$), Φ_0 : déphasage induit par l'effet photothermique.

Le tableau 3.2 résume les données des deux figures 35 et 36 pour le seuil des intensités et présente aussi les valeurs expérimentales du coefficient de l'absorption à deux photons et de la section efficace de l'absorption à deux photons pour les trois solvants purs. Ces valeurs sont calculées pour les deux techniques TNL et LT.

Matériaux	TNL			LT			$\frac{I_{0,th}^{<NLT>}}{I_{0,th}^{<TL>}}$	$\frac{\sigma_2^{<NLT>}}{\sigma_2^{<TL>}}$
	$I_{0,th}$	β	σ_2	$I_{0,th}$	β	σ_2		
Chloroforme	1.4	0.10	2.5	0.04	0.034	0.84	35	3
Benzène	0.4	0.25	6.88	0.02	0.078	2.5	20	2.75
Nitrobenzène	0.1	0.87	27.6	0.016	0.13	4.12	6.25	6.7

Tableau 3.2 : Comparaison des valeurs des paramètres de l'absorption non linéaire à deux photons pour les trois solvants, β (10^{-8}cm.W^{-1}) and σ_2 ($10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{s.molecule}^{-1}$) calculées par la TNL et la LT à $\lambda_{\text{pompe}} = 532 \text{ nm}$.

Le tableau 3.2 montre que les valeurs de β et de σ_2 calculée par la transmission non linéaire sont plus grandes que celles trouvées par la lentille thermique et que pour chaque technique nous avons la tendance suivante :

$$\sigma_2(\text{Chloroforme}) < \sigma_2(\text{Benzène}) < \sigma_2(\text{Nitrobenzène})$$

Cette tendance est constatée aussi pour les valeurs du coefficient de l'absorption à deux photons. Nous remarquons aussi que le seuil d'apparition de l'effet non linéaire est plus grand dans le cas d'une mesure avec la technique de transmission non linéaire que dans le cas d'une mesure avec la méthode de la lentille thermique : $I_{0,th}(TNL) \gg I_{0,th}(LT)$. Cela se traduit par une très grande sensibilité de la méthode de LT comparée à la méthode de TNL. En effet, il est plus convenant de faire la mesure à l'aide de la TL car l'énergie requise pour faire apparaître les effets non linéaires est beaucoup plus faible que celle demandée par la TNL. De ce fait on peut palier aux problèmes de détérioration du matériau ou de la cellule qui le contient et faire des mesures plus propres.

La technique de la lentille thermique (LT) est avantageuse pour la caractérisation de l'absorption à deux photons et de ses paramètres. Cette technique permet la détermination de la nature de l'absorption non linéaire en précisant l'ordre (biphotonique ou multiphotonique). Elle ne nécessite pas de très grandes intensités d'excitation comparée à la technique de la transmission non linéaire (TNL).

III-3-2 Méthode de la lentille thermique : mesures à $\lambda = 1064$ nm

III-3-2-a Nitrobenzène

La figure 37(a) représente la transmission du nitrobenzène en configuration Z-scan ouvert en fonction de la position de l'échantillon, et la figure 37(b) représente le signal de la lentille thermique en fonction de la position de l'échantillon. Dans les deux cas de mesures, que ce soit avec z-scan ouvert ou la LT, nous constatons une diminution de la transmission due à la présence de l'absorption non linéaire.

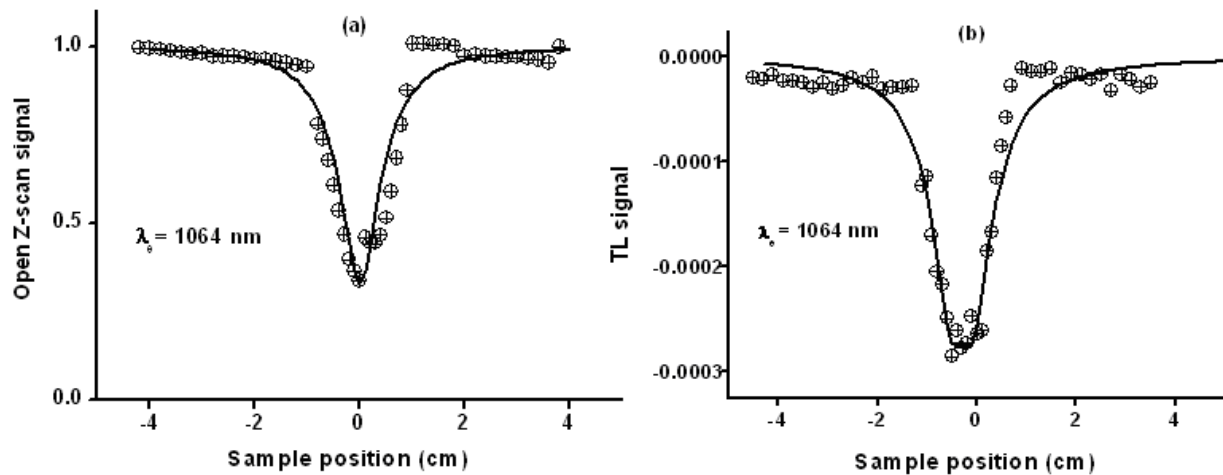


Figure 37 : (a) Signal de Z-scan ouvert à un faisceau et (b) Signal de LT du nitrobenzène à 1064 nm pour une énergie de pompe égale à 1,6 μ J.

Les méthodes de mesure et d'obtention des courbes de la figure 37 à 1064 nm restent les mêmes pour la mesure à 532 nm. Ce qui change ici c'est la longueur d'onde d'excitation. Ici nous excitons l'échantillon avec une excitation de longueur d'onde infrarouge $\lambda_e = 1064$ nm.

La courbe du SLT en fonction de l'énergie de la pompe est présentée sur la figure 38. Cette courbe en échelle log-log montre deux régions distinctes de dépendance linéaire avec l'énergie de la pompe. Une région avec une droite de pente =1 caractérisant l'absorption linéaire du nitrobenzène, et une région de droite de pente = 4 caractérisant l'absorption multiphotonique.

La figure 38 met en évidence la sensibilité et l'importance de la technique de la lentille thermique pour déceler la nature de l'absorption non linéaire. En se basant sur le spectre d'absorption UV-Vis du nitrobenzène, une présence de l'A2P n'est pas attendue à une excitation de longueur d'onde 1064 nm ce qui est démontré par la courbe du SLT en fonction

de l'énergie de la pompe à cette longueur d'onde. L'absorption multiphotonique (à 4 photons) observée dans le nitrobenzène à 1064 nm peut être due aux réactions photochimiques. Si l'apport en excitation est très intense il pourrait augmenter les niveaux vibrationnels et rotationnels de la molécule et elle passe dans un niveau de rotation ou de vibration plus élevé. Une molécule excitée fortement pourrait absorber plusieurs photons d'excitation avant d'entrer en collision avec les molécules voisines.

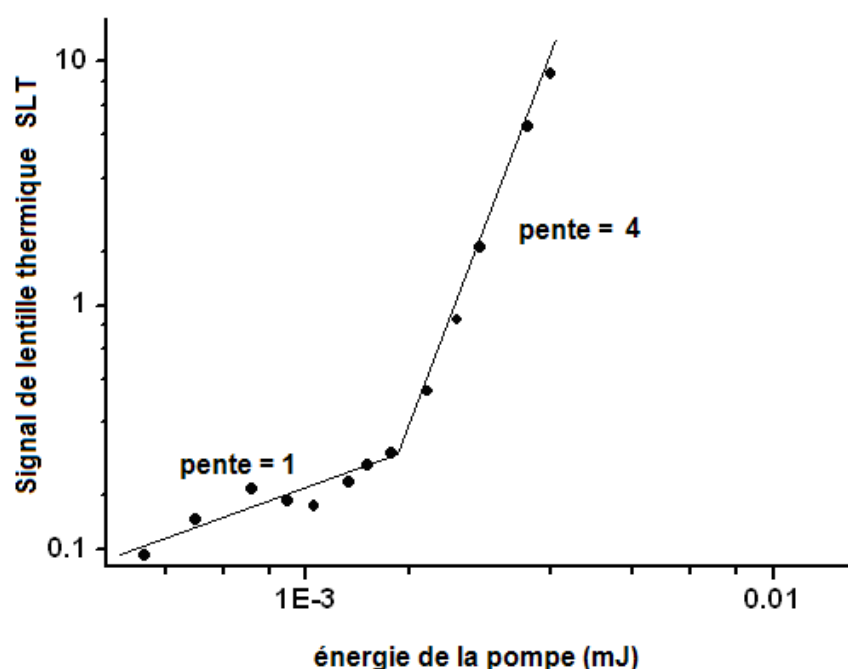


Figure 38 : Courbe en échelle Log-log du signal LT en fonction de l'énergie de la pompe à 1064 nm pour le nitrobenzène dans une cuve de 5mm

Après avoir étudié l'absorption à deux photons dans les trois solvants (benzène, nitrobenzène et chloroforme), nous avons fait des mesures sur des molécules organiques (les dérivés du Pérylènediimide PDI) à l'aide des deux techniques pour étudier l'absorption à deux photons dans ces molécules. Les dérivés du PDI sont utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques et interviennent dans les couches photoactives de celles-ci.

III-4 Mesures et résultats expérimentaux dans les dérivés de pérylènediimide

Les mesures de la lentille thermique pour ces molécules dans le visible à 532 nm n'ont pas été faites du fait que les dérivées du PDI présentent une fluorescence à cette longueur d'onde, (fluorescence visible à l'œil nu). Le modèle théorique utilisé dans ce travail est valable quand les relaxations sont purement non radiatives ce qui n'est pas le cas pour les PDI lors d'une excitation à 532 nm. Dans ce qui suit, nous présentons les résultats des mesures faites sur des solutions des dérivées des PDI en utilisant le chloroforme comme solvant. Ces mesures sont faites dans l'infrarouge à une longueur d'excitation de 1064 nm.

Dans la continuité de ce travail, il est serait intéressant de faire des mesures du rendement quantique de la fluorescence induite par l'absorption à deux photons pour ces molécules organiques en s'inspirant des travaux de C. V. Bindhu et V. P. N. Nampoori [22].

III-4-1 Méthode de la lentille thermique : mesures à $\lambda = 1064$ nm

Nous avons préparé des solutions des dérivés du PDI en utilisant le chloroforme comme solvant. Des solutions de concentration variant entre 0.5 mg/ml et 0.7 mg/ml sont préparées. La mesure par la technique de la lentille thermique et TNL est faite en utilisant des cuves d'épaisseur $l = 1$ mm. La même méthode de mesure et de calcul des paramètres de l'A2P utilisée pour les solvants purs est respectée pour les dérivés du PDI. Pour calculer les paramètres de l'A2P des PDI nous avons utilisé les paramètres physiques du solvant du fait que nous ne connaissons pas ceux des molécules PDI fonctionnalisées à part leurs masses molaires.

III-4-1-1 PDI non greffés au C₆₀

Nous avons utilisé trois dérivés de PDI non greffés au C₆₀ dont les structures chimiques et les spectres d'absorption UV-Vis sont présentés dans le tableau 3.1.

Dans le but de vérifier s'il y a une influence du solvant sur les mesures de la TNL nous avons fait une mesure de TNL dans le chloroforme. Les résultats sont présentés dans la figure 39.

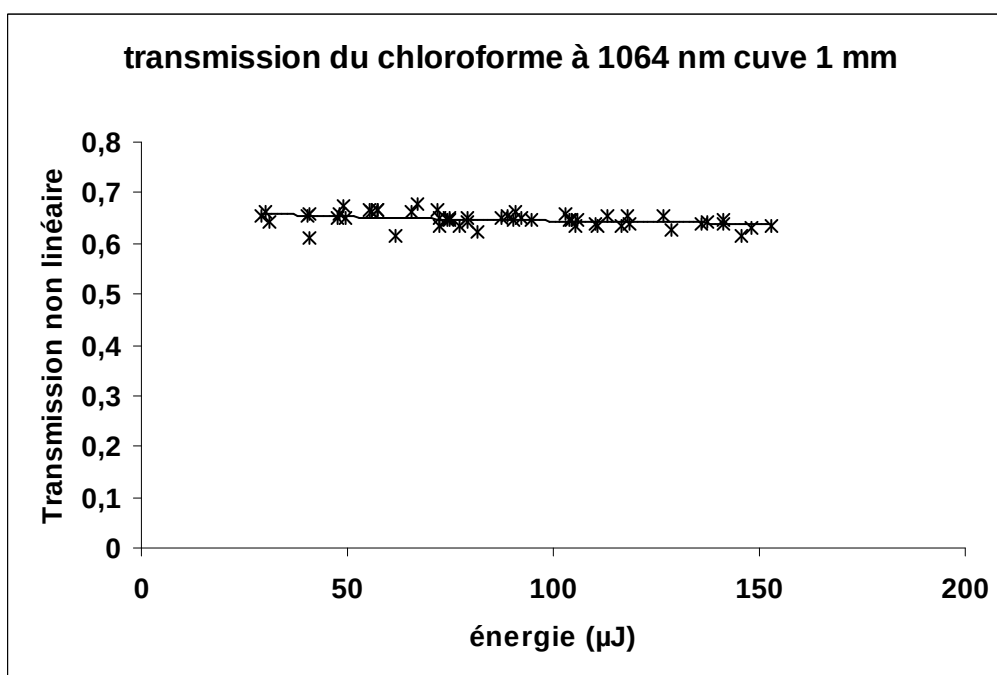


Figure 39 : Mesures de la transmission non linéaire du chloroforme à une longueur d'excitation 1064 nm

La figure 39 représente la variation de la transmission du chloroforme à 1064 nm en fonction de l'énergie de l'excitation. Nous constatons qu'il n'y a pas de diminution de transmission due à l'absence de l'absorption non linéaire, résultat confirmé par le spectre d'absorption UV-Vis du chloroforme, dans la zone 360 nm-1100 nm on ne peut pas s'attendre à une absorption à deux photon.

III-4-1-1-a PDI-Br2

Nous avons effectué des mesures de la TNL sur le dérivé PDI-Br2 mis dans une cuve de 1 mm d'épaisseur et excité par un faisceau laser à 1064 nm. La figure 40 montre une diminution de la transmission en fonction de l'augmentation de l'énergie de la pompe.

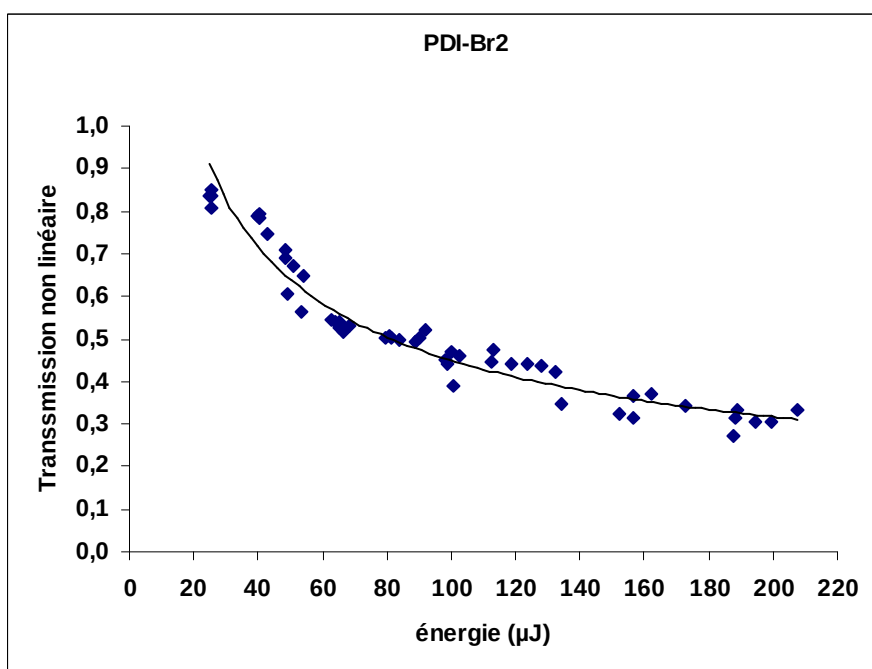


Figure 40 : Transmission non linéaire du PDI-Br2 à 1064 nm

Cette chute de la transmission présentée sur la figure 40 indique la présence de l'absorption non linéaire. Le spectre d'absorption UV-Vis du chloroforme ne présente pas d'absorption non linéaire à 1064 nm. Cette absorption non linéaire de la solution (chloroforme – PDI) est propre au dérivé PDI-Br2.

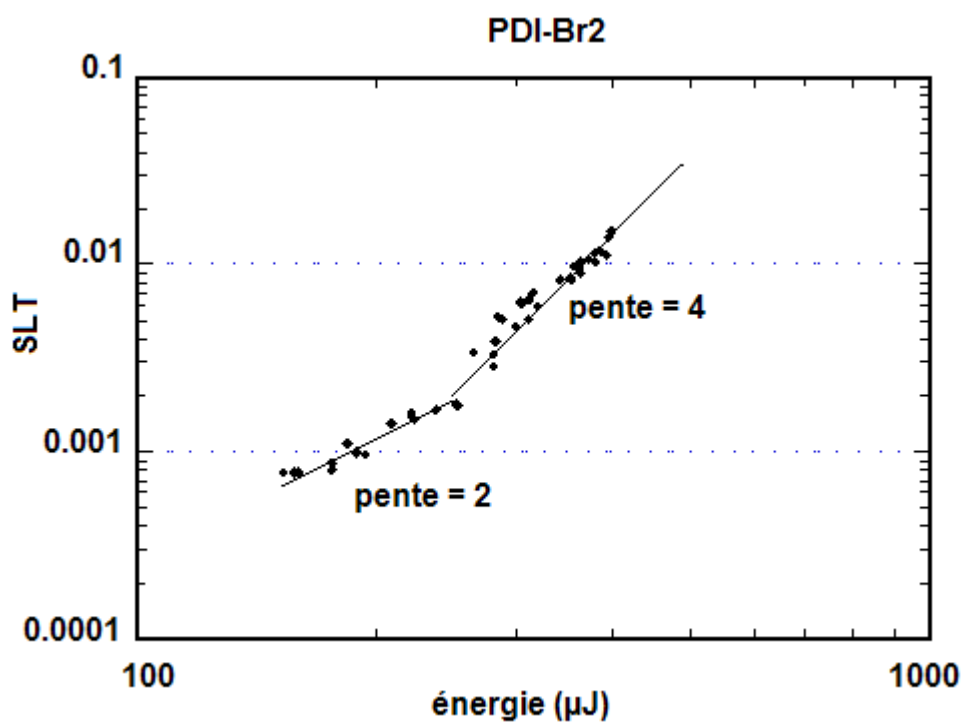


Figure 41 : Signal de lentille thermique en fonction de l'énergie de la pompe pour PDI-Br2 à 1064 nm

La figure 41 représente le signal de LT en fonction de la variation de l'énergie de la pompe à 1064 nm pour une solution de PDI-Br2 de concentration 0.66 mg/ml. La courbe de la figure 41 présente deux régions distinctes ayant deux pentes différentes. Une région où le SLT a une tendance linéaire en fonction de l'énergie de la pompe, traduite par une droite de pente = 2 caractérisant l'A2P dans le PDI-Br2. Une région avec une droite de pente = 4 caractérisant l'absorption multiphotonique. Les mesures à l'aide de la lentille thermique ont permis de mettre en évidence la présence de deux sortes d'absorptions non linéaires ; une absorption à deux photons et une absorption multiphotonique la chose qui n'est pas possible avec la TNL. Cela montre l'efficacité et la sensibilité de la technique de LT.

III-4-1-1-b PDI (OPhtBu)2

La figure 42 représente les mesures de la TNL en fonction de l'énergie de la pompe pour le dérivé PDI(OPhtBu)2. Cette figure montre aussi une diminution de la transmission de ce dérivé due à l'absorption non linéaire de ce dernier.

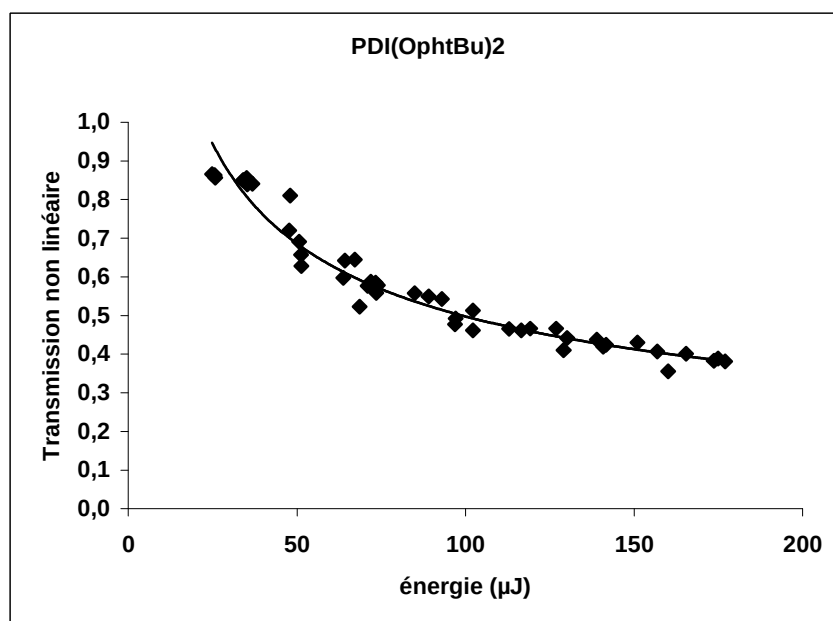


Figure 42 : TNL en fonction de l'énergie de la pompe pour le dérivé PDI(OPhtBu)2

La figure 43 représente les mesures du signal de la lentille thermique pour le dérivé PDI(OPhtBu)2 en fonction de l'énergie de la pompe. Cette figure montre aussi la présence d'une absorption à deux photon (région avec une droite de pente =2) et une absorption multiphotonique (région avec une droite de pente 4).

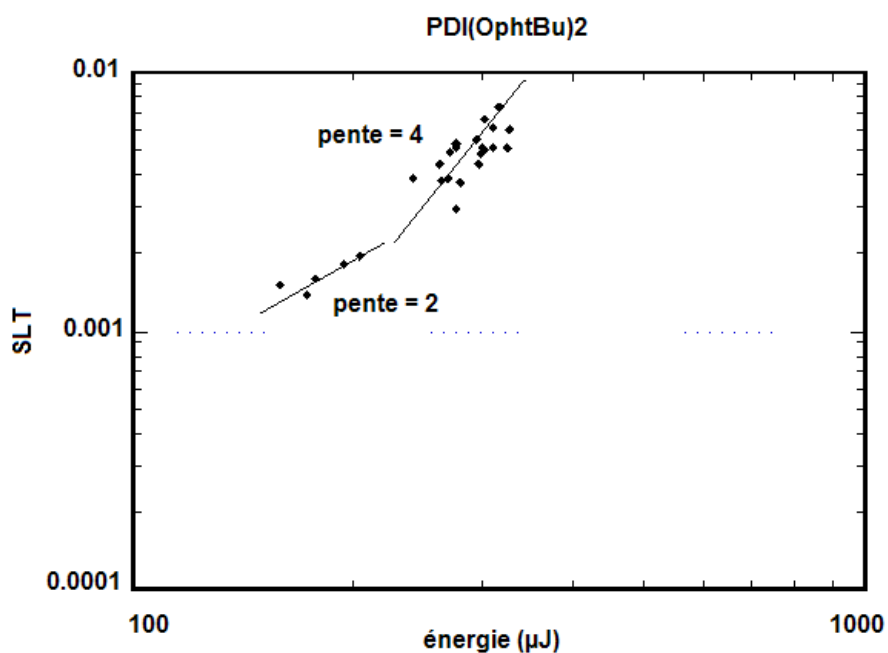


Figure 43 : Signal de LT du dérivé PDI(OphtBu)2 à 1064 nm

La même constatation sur l'absorption non linéaire peut être faite sur ce deuxième dérivé. En effet, le chloroforme ne présente pas d'absorption non linéaire à 1064 nm. Cette absorption est propre au dérivé du PDI.

III-4-1-1-c PDI (OphtBu)4

Les mêmes mesures de TNL ont été effectuées sur le troisième dérivé PDI(OphtBu)4 . La courbe de la figure 44 montre la présence d'une absorption non linéaire dans ce composé et nous observons la même variation de la transmission de l'échantillon à 1064 nm.

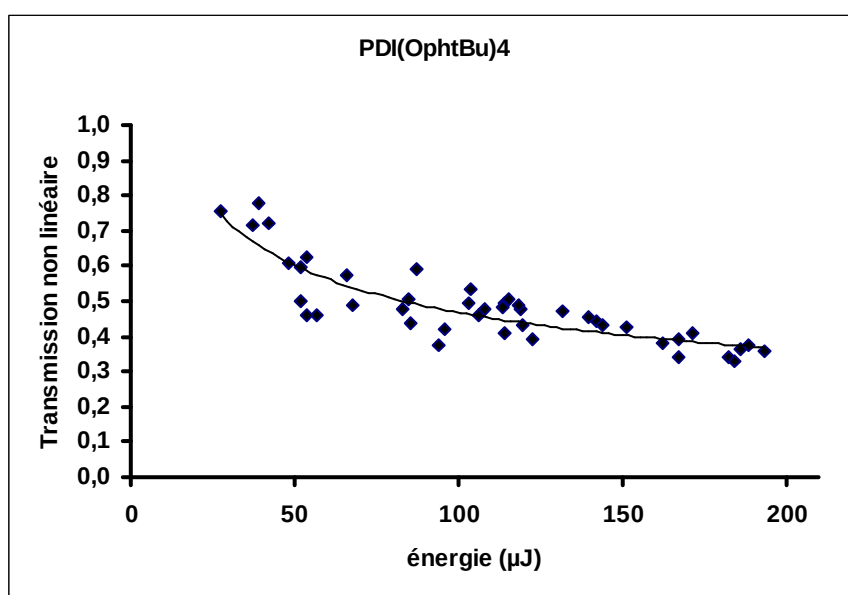


Figure 44 : TNL en fonction de l'énergie de la pompe pour le dérivé PDI(OphtBu)4

Sur la figure 45, les mesures du SLT en fonction de l'énergie de la pompe sont présentées. Une présence de l'absorption à deux photons et une absorption multiphotonique est décelée à l'aide des mesures de la lentille thermique. La figure 45 montre les deux régions correspondant à chaque type d'absorption non linéaire.

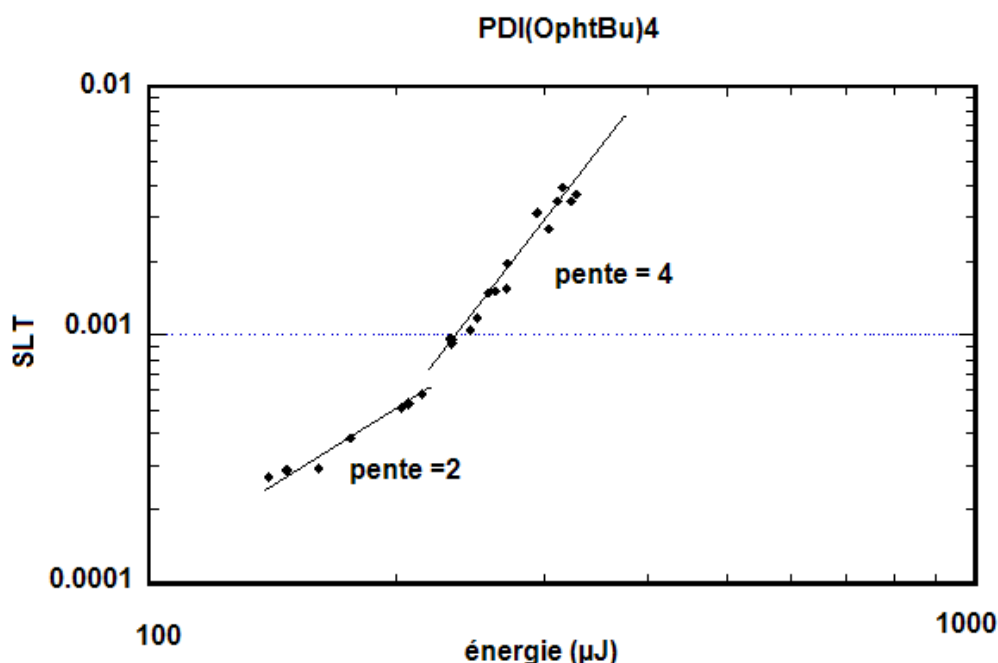


Figure 45 : Signal de LT en fonction de l'énergie de la pompe du PDI(OphtBu)4 à 1064 nm

Dans la suite des mesures sur les dérivés de pérylènediimide. Nous avons étudiés deux composés greffés : PDI-(OphtBu)4-C₆₀ et PDI-(Cl)4-C₆₀. Une comparaison des valeurs des paramètres caractérisant l'A2P est faite entre le dérivé greffé et non greffé du PDI-(OphtBu)4.

III-4-1-2 PDI greffé au C₆₀

Nous avons fait des mesures sur deux dérivés PDI greffés au C₆₀ dont les structures chimiques et les spectres d'absorption UV-Vis sont présentés dans le tableau 3.1. Ces molécules ont été étudiées dans le but de voir l'influence du greffage du C₆₀ sur l'absorption à deux photons des PDI. Les mesures à l'aide de la transmission non linéaire et de la lentille thermique sont présentées pour chaque composé dans les paragraphes suivants.

III-4-1-2-a PDI (OPhtBu)4-C₆₀

La figure 46 présente la transmission non linéaire du dérivé greffé PDI(OPhtBu)4-C₆₀ en fonction de l'énergie de la pompe, elle présente une diminution de la transmission due à l'absorption non linéaire dans le dérivé greffé à 1064 nm.

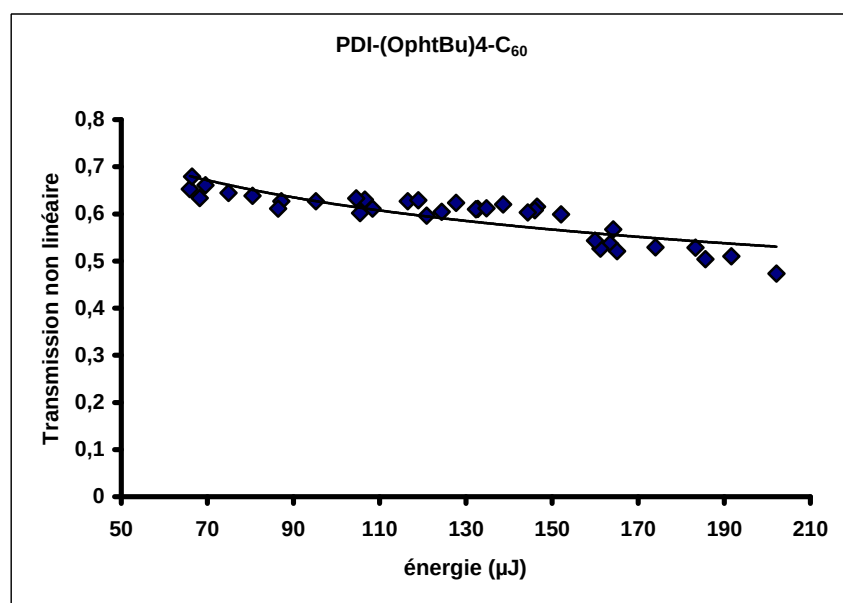


Figure 46: TNL en fonction de l'énergie de la pompe pour le dérivé PDI(OPhtBu)4-C₆₀ à 1064 nm.

La figure 47 représente le signal de lentille thermique en fonction de l'énergie de la pompe en échelle log-log. Elle montre deux régions différentes ; une région de l'absorption biphotonique (droite de pente 2) et une région de l'absorption multiphotonique (droite de pente 4). Nous constatons que le greffage n'a pas d'effet sur l'absorption du dérivé PDI(OPhtBu)4. Nous retrouvons les mêmes pentes pour le composé greffé et non greffé. La seule différence qui existe est l'apport en énergie d'excitation dans les mesures avec la lentille thermique. La valeur de l'énergie de l'excitation est plus grande dans le cas du composé non greffé.

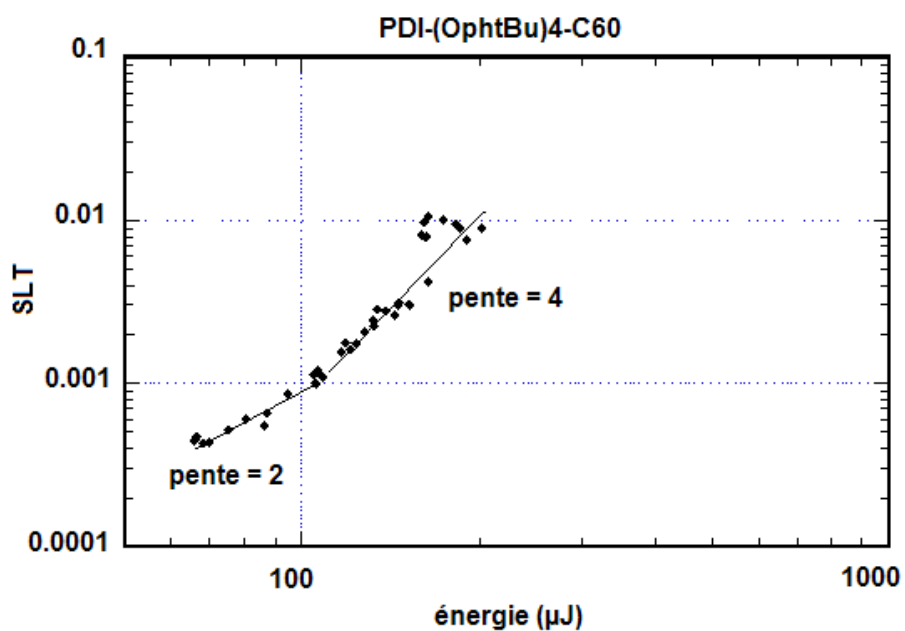


Figure 47 : Signal de LT du dérivé PDI(OphtBu)4-C₆₀ à 1064 nm

III-4-1-2-b PDI Cl₄-C₆₀

La figure 48 représente la courbe de la TNL en fonction de l'énergie d'excitation à 1064 nm pour le composé greffé PDI-(Cl)4-C₆₀. Cette courbe montre une diminution de la transmission comme pour les autres dérivés du PDI, donc la présence d'une absorption non linéaire dans ce composé à cette longueur d'onde.

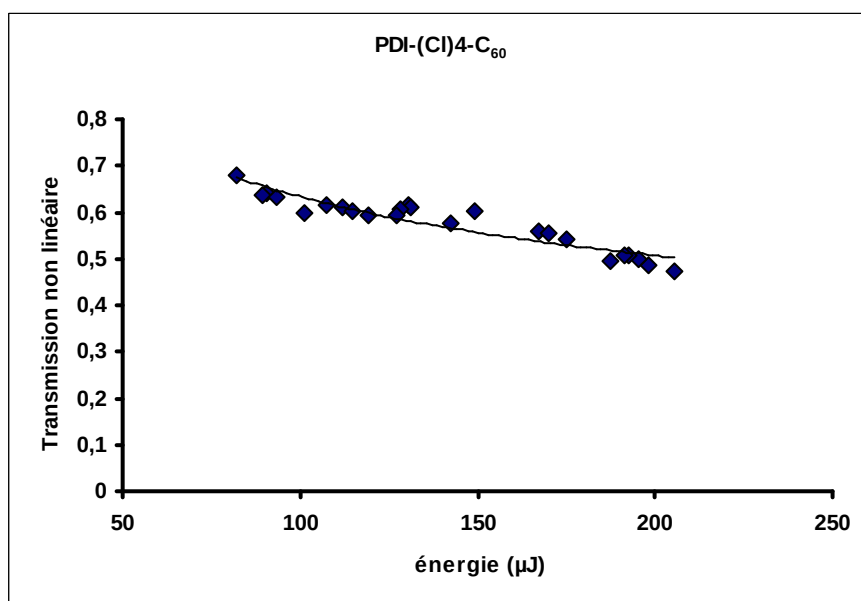


Figure 48 : TNL en fonction de l'énergie de la pompe pour le dérivé PDI(Cl)4-C₆₀

La courbe de la figure 49 représente le signal de LT en fonction de l'énergie d'excitation en échelle log-log. Cette courbe montre la présence des deux régions de l'absorption non linéaire (une absorption biphotonique et une absorption multiphotonique).

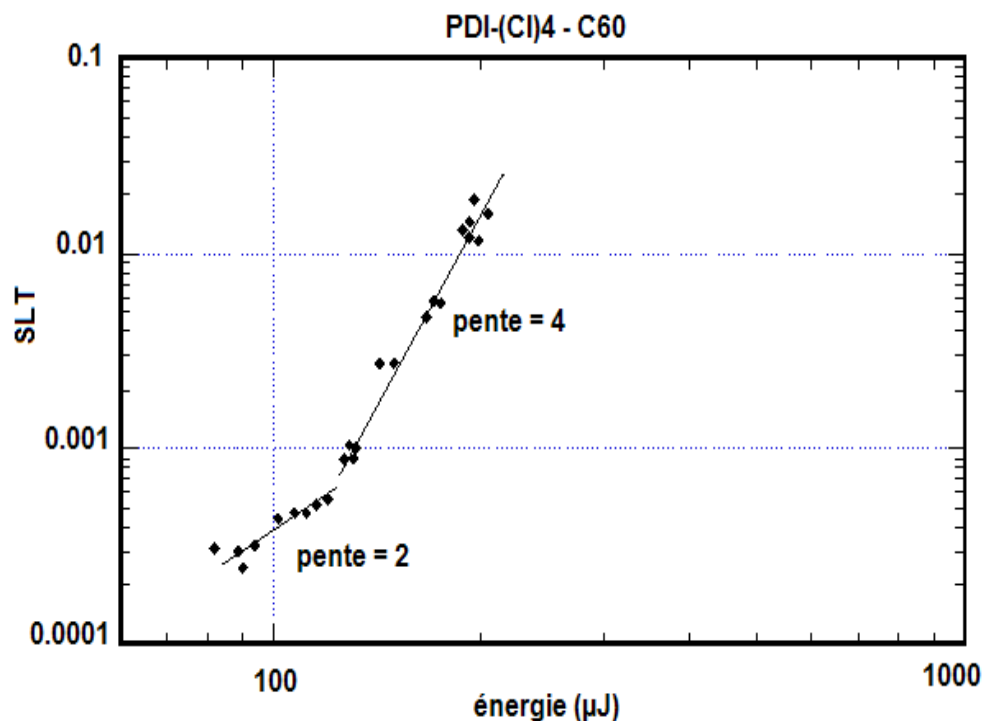


Figure 49 : Signal de LT en fonction de l'énergie de la pompe du PDI(Cl)4-C₆₀ à 1064 nm

D'après toutes ces mesures expérimentales à l'aide des deux méthodes de TNL et LT, nous avons pu montrer que tous les composés greffés et non greffés présente de l'absorption non linéaire, plus particulièrement l'absorption à deux photons qui nous intéresse. Nous avons aussi constaté que le greffage n'affecte pas cette absorption non linéaire dans les dérivés du PDI du fait que nous retrouvons toujours les mêmes pentes dans le cas des mesures avec la méthode de la lentille thermique. Les valeurs des paramètres caractérisant l'absorption à deux photons sont calculées pour chaque méthode et sont regroupées dans le tableau 3.3.

composé	Mm	I_0	Φ_0	TNL		LT	
				β	σ_2	β	σ_2
PDI-Br ₂	688	14.64	0.17	7.9	5.66	0.12	0.086
PDI-(OPhtBu) ₂	826	14.15	0.19	6.7	5.76	0.17	0.146
PDI-(OPhtBu) ₄	1122	14.27	0.19	7	8.18	0.17	0.199
PDI-(OPhtBu) ₄ -C ₆₀	1928	8.28	0.07	3.6	7.23	0.18	0.361
PDI-(Cl) ₄ -C ₆₀	1474	8.75	0.06	0.14	0.215	3.8	5.83

Tableau 3.3 : Comparaison des paramètres de l'A2P : β (10^{-10}cm.W^{-1}) et σ_2 ($10^{-50}\text{cm}^4.\text{s.molecule}^{-1}$) obtenus par TNL et LT pour les dérivés du PDI à $\lambda_e = 1064\text{ nm}$, Mm: masse molaire (g/mol), Φ_0 : déphasage induit par l'effet photothermique. I_0 : intensité de la pompe (GW/cm^2) au waist.

Le calcul des paramètres caractérisant l'absorption à deux photons montre que les valeurs de la section efficace de l'A2P déterminées par la méthode de TNL sont plus grandes par rapport à celles déterminées par la technique de LT. La même constatation est faite pour les valeurs du coefficient d'absorption non linéaire β . Cette différence peut être liée à la sensibilité des deux méthodes et aux approximations faites en utilisant les modèles théoriques pour le calcul et aussi des conditions techniques de l'expérimentation.

Pour chaque méthode, notons aussi que les valeurs de β et de σ_2 calculées à l'aide des deux méthodes sont du même ordre de grandeur que ce soit dans le cas des dérivés greffés ou non greffés. Cela signifie que le greffage n'a pas beaucoup d'influence sur l'absorption non linéaire dans les différents dérivés du PDI.

Conclusion

Nous avons étudié l'absorption non linéaire dans différents matériaux organiques en utilisant deux méthodes différentes ; la méthode de la transmission non linéaire qui consiste à mesurer la transmission d'un échantillon en fonction de l'énergie (ou l'intensité) de l'onde excitatrice, et la technique de la lentille thermique qui est une méthode pompe-sonde qui

consiste à exciter un échantillon par un faisceau pompe intense et mesurer les variations de profil de transmission de la sonde.

La mesure a été faite premièrement dans des solvants purs (benzène, nitrobenzène et chloroforme) qui ont présenté tous une absorption à deux photons après une excitation de longueur d'onde 532 nm. Par contre il n'y a pas d'A2P à 1064 nm. Nous avons vérifié cette absence de l'A2P pour le nitrobenzène. Cela concorde avec les spectres d'absorption UV-Vis.

La deuxième série de mesures a été faite sur des molécules organiques (des dérivés du pérylènediimide) qui sont des molécules utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques comme couches photoactives. Ces molécules fluorescent dans le visible quand elles sont irradiées à 532 nm. La mesure des paramètres de l'A2P n'a pas été faite à cette longueur d'onde, car notre modèle ne prend pas en compte les relaxations radiatives.

Dans l'infrarouge, pour une excitation de longueur d'onde de 1064 nm, ces dérivés du PDI ne présentent pas de fluorescence. Les spectres d'absorption UV-Vis prévoient une absorption à deux photons à cette longueur d'onde. Les mesures ont été faites sur les composés greffés et non greffés et ont révélé la présence d'une absorption à deux photons et d'une absorption multiphotonique. Le greffage du C60 sur ces dérivés du PDI n'a pas affecté l'absorption non linéaire, nous retrouvons les mêmes ordres de l'absorption pour les PDI greffés et non greffés. Les valeurs des paramètres caractérisant l'A2P sont reportées dans le tableau 3.3 pour les cinq dérivés.

Conclusion générale

L'absorption multiphotonique a été étudiée dans différents matériaux organiques. Nous nous sommes intéressés en particulier à l'absorption à deux photons (A2P) dans des solvants purs (benzène, nitrobenzène et le chloroforme) et dans des dérivés du Pérylènediimide qui sont des composés organiques utilisés dans le domaine de la photovoltaïque comme des couches actives pour les cellules solaires organiques. Pour la caractérisation de l'A2P dans ces matériaux nous avons utilisé deux méthodes différentes. La première technique est une méthode de transmission (Transmission non linéaire TNL) qui consiste à étudier l'évolution de la transmission d'un échantillon en fonction de l'énergie d'une onde excitatrice. La deuxième technique est une méthode thermo-optique (la méthode de la lentille thermique LT). Dans cette dernière on s'intéresse au changement de l'indice de réfraction induit suite à une augmentation local de température dans l'échantillon provoquée par une très forte excitation laser.

En utilisant la méthode de LT pour mesurer les paramètres caractérisant l'absorption à deux photons de quelques solvants usuels et des molécules de Pérylènediimides. Nous pouvons conclure que :

- Cette méthode permet de mettre en évidence le type de l'absorption non linéaire mis en jeu lors du processus de l'absorption (biphotonique ou multiphotonique).
- La LT est beaucoup plus sensible et plus précise comparée à la TNL et à la technique dite de z-scan
- A la différence des méthodes utilisant la fluorescence, la technique de la LT peut être utilisée pour tous types de matériaux (fluorescents ou non).
- Les dérivées du Pérylènediimide présentent deux types d'absorptions multiphotoniques au moins ($n=2$ et $n=4$) à la longueur d'onde de 1064 nm.

La technique de LT a déjà montré son efficacité en spectroscopie linéaire, en mesure de très faibles absorptions et la détection de traces de polluants dans des échantillons liquides. Dans ce travail nous montrons l'efficacité et la sensibilité de cette technique dans la caractérisation des phénomènes non linéaires provoqués par une forte excitation lumineuse (laser puissant) notamment l'absorption multiphotonique.

L'étude de l'absorption multiphotonique dans ses matériaux organiques nous a permis de calculer les paramètres caractérisant l'absorption à deux photons (le coefficient de l'absorption non linéaire β et la section efficace de l'absorption non linéaire σ_2) par les deux techniques présentées dans le chapitre I. Une étude comparative entre les deux méthodes

expérimentales utilisée a permis de mettre en évidence la sensibilité de la technique de LT comparée à la TNL [92]. En effet, les énergies utilisées, pour induire des effets non linéaires dans l'échantillon, lors d'une expérience de lentille thermique sont beaucoup plus faibles comparé à celles demandées en transmission non linéaire. D'autre part, la technique de TNL permet tout simplement de voir si l'échantillon présente une absorption non linéaire ou pas, mais elle ne donne aucune information sur l'ordre de cette absorption (biphotonique ou multiphotonique). Par contre la technique de LT a la capacité de pouvoir déterminer de quel type d'absorption il s'agit lorsque l'échantillon présente une absorption non linéaire.

En perspective, et dans le but de compléter ce travail, il serait intéressant de :

- faire une étude comparative entre les deux configurations en modes désaccordés et sur le plan théorique et expérimental
- utiliser la méthode de la lentille thermique pour caractériser des molécules applicables dans le domaine de la photothérapie dynamique, qui reste un domaine largement ouvert.
- il serait intéressant aussi de tester la méthode de LT de type II pour l'étude des matériaux en couches minces car jusqu'à présent ce type I pose le problème de la détérioration des couches en raison de la focalisation de la pompe.

Annexes

ANNEXE A : Calcul des rayons des faisceaux

La mesure du diamètre du faisceau à la sortie du laser est très simple à effectuer à l'aide d'une caméra CCD. Le schéma suivant explique la méthode.

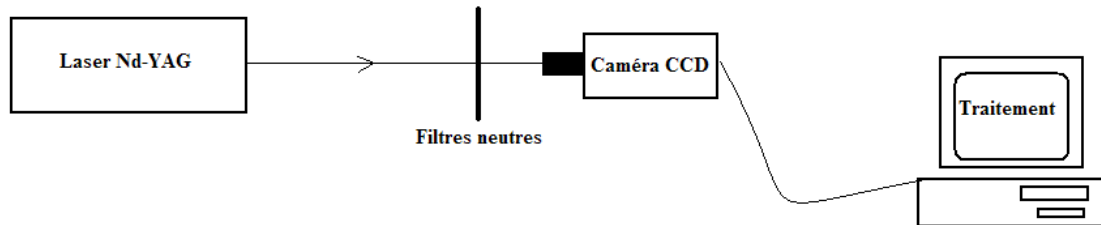


Figure a.1 : montage pour mesurer le rayon du faisceau laser

La mesure a été faite pour les deux longueurs d'onde, dans le vert à 532 nm et dans l'infrarouge à 1064 nm.

1 - Mesure du diamètre de la tâche du faisceau laser dans l'IR à 1064 nm

A l'aide d'une caméra CCD on prend une image de la tâche, on a un profil gaussien, on mesure le diamètre à $1/e^2$,

Le logiciel de traitement d'image fourni avec la caméra Hi pic donne la différence

$$\text{Différence} = \text{Diff} = c2 - c1 \text{ en pixel (1pix} = 6,7 \mu\text{m)}$$

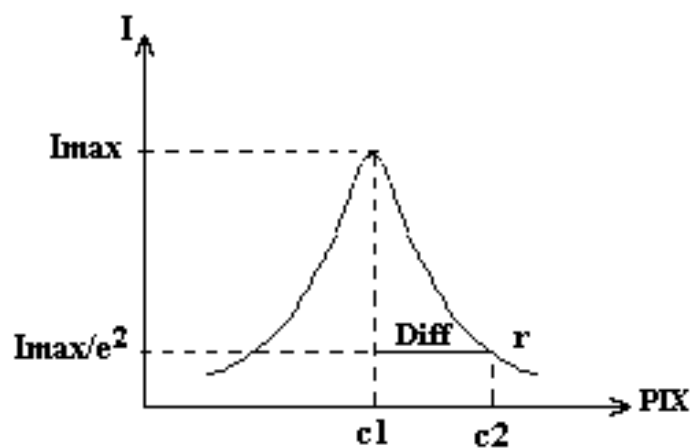


Figure a.2 : détermination de la différence des pixels pour un faisceau à profil gaussien

Diff = 233 pix mesuré expérimentalement

le diamètre de la tache est donné par: $D = 2 \cdot r$

$$r = (c2 - c1) \cdot 6.7 \text{ (}\mu\text{m)} \rightarrow D = 2 \cdot r = 2 \cdot \text{Diff} \cdot 6.7$$

donc le diamètre de la tache est :

$$\mathbf{D1 \text{ (à 1064 nm)} = 3,12 \text{ mm}}$$

2 - Mesure du diamètre de la tâche du faisceau laser dans le vert à 532 nm

On prend une image de la tâche avec une caméra CCD, on a un profil gaussien, on mesure le diamètre à $1/e^2$,
le logiciel de traitement d'image fourni avec la caméra Hi pic donne la différence

$$\text{Diff} = c2 - c1 \text{ en pixel (1pix} = 6,7 \mu\text{m)}$$

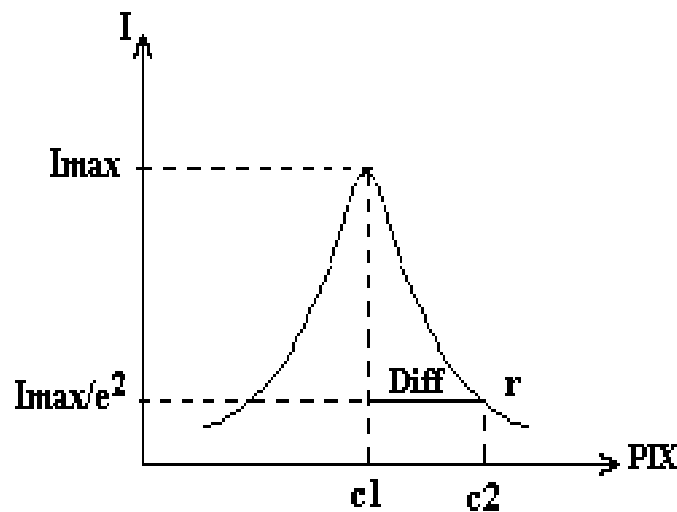


Figure a.3 : détermination de la différence des pixels pour un faisceau à profil gaussien

$$\text{Différence} = \text{Diff} = 218 \text{ pixels mesuré expérimentalement}$$

Le diamètre de la tache est donné par: $D = 2*r$

$$r = (c2 - c1) * 6.7 \text{ (}\mu\text{m)} \rightarrow D = 2*r = 2*Diff*6.7$$

le diamètre de la tache est donc :

$D1 \text{ (à } 532 \text{ nm)} = 2,92 \text{ mm}$
--

ANNEXE B : Calcul des paramètres des faisceaux pompe et sonde

1- Calcul du Waist w_0

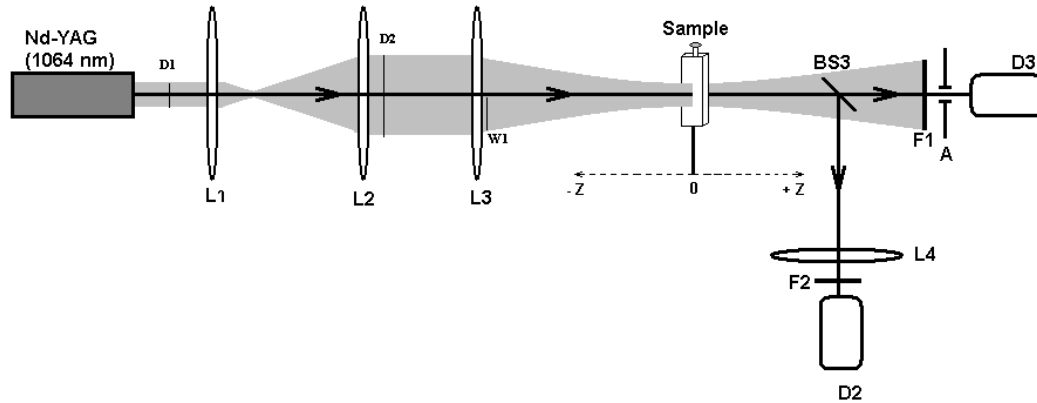


Figure b.1 : montage expérimental de la technique z-scan

les focales des lentilles utilisées dans le montage sont : $L1 = 5 \text{ cm}$, $L2 = 20 \text{ cm}$ et $L3 = 30 \text{ cm}$

le diaphragme A devant la cellule closed a un diamètre de $0,5 \text{ mm}$

le diamètre du faisceau à l'entrée de $L1$ est soit D (à 1064 nm) soit D (à 532 nm) selon si on travaille dans l'IR ou dans le vert on le note $D1$

le système de lentille $L1$ - $L2$ constitue le système afocal pour élargir le faisceau et permet d'avoir un faisceau parallèle. Le rapport des focales utilisées donne un élargissement de 4.

$$f_2/f_1 = 20/5 = 4 \text{ donc } D2 = 4 \cdot D1$$

et $W1 = D2/2$
pour un faisceau laser de profil gaussien le waist w_0 est donné par la relation :

$$w_0 = \frac{\lambda \cdot f_3}{\pi \cdot W_1}$$

f_3 c'est la focale de la lentille de focalisation $L3$ sur l'échantillon

Le tableau suivant donne l'application numérique pour 532 nm et 1064 nm

	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 1064 \text{ nm}$
D1	2,92 mm	3,12 mm
W1	5,84 mm	6,24 mm
w_0	$w_0 = [0,29 \cdot f_3(\text{cm})]$ en (μm)	$w_0 = [0.543 \cdot f_3(\text{cm})]$ en μm

Pour une lentille de focalisation L3 dont $f_3 = 30$ cm on a :

$$w_0 (532 \text{ nm}) = 8,7 \text{ } \mu\text{m}$$

$$w_0 (1064 \text{ nm}) = 16,3 \text{ } \mu\text{m}$$

2- calcul de la longueur de Rayleigh

La longueur de Rayleigh s'écrit :

$$z_R = \frac{\pi \cdot \omega_0^2}{\lambda}$$

Donc

$$w_0 (532 \text{ nm}) = 8,7 \text{ } \mu\text{m} \rightarrow z_R = 0.447 \text{ mm}$$

$$w_0 (1064 \text{ nm}) = 16,3 \text{ } \mu\text{m} \rightarrow z_R = 0.784 \text{ mm}$$

3- Mesure de la position d de la cellule closed pour avoir une transmission du diaphragme $s = 5\%$

la position d est la distance entre le waist et la cellule closed

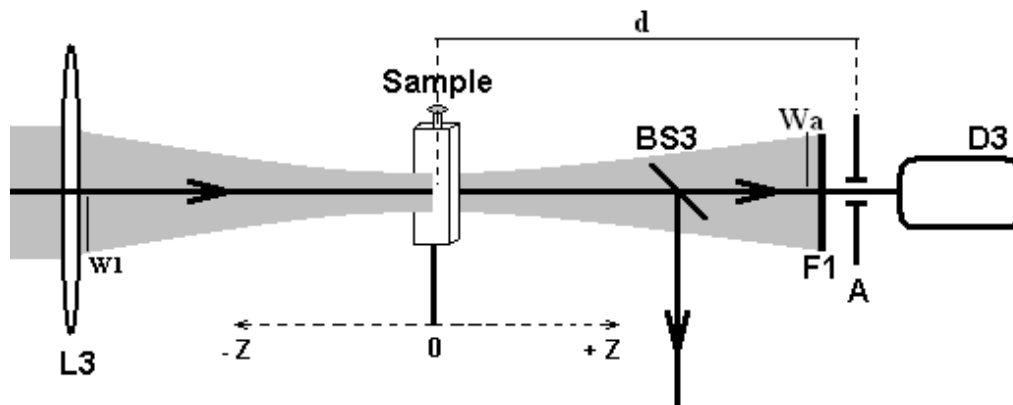


Figure b.2 : détermination de la position de la cellule photodiode pour une transmission du diaphragme A donnée

le diaphragme a un diamètre $r_a = 0,5$ mm

$$W_a = W_1 \cdot (d/f_3)$$

La transmission du diaphragme est donnée par la relation

$$S = [1 - \exp(-2.(r_a/W_a)^2)] = 5 \% = 0.05$$

$$s = \left[1 - e^{-2 \left(\frac{r_a}{W_a} \right)^2} \right]$$

Donc **Wa = 3,125 mm** (qui la même pour le deux longueurs d'onde car elle ne dépend que du diaphragme et de la valeur de s)

$$d = (W_a \cdot f_3) / W_1$$

$$d = \frac{W_a \cdot f_3}{W_1}$$

f_3 est la lentille de focalisation, W_1 est le rayon de l'élargissement

	L= 532 nm	L = 1064 nm
Wa	3,125 mm	3,125 mm
W1	5,84 mm	6,24 mm
d	16,05 cm	15,02 cm

4- Mesure de la position d de la cellule closed pour avoir une transmission du diaphragme $s = 1 \%$

La position d est la distance entre le waist et la cellule closed

Le diaphragme a un diamètre $r_a = 0,5 \text{ mm}$

$$W_a = W_1 \cdot (d/f_3)$$

La transmission du diaphragme est donnée par la relation

$$S = [1 - \exp(-2.(r_a/W_a)^2)] = 1 \% = 0.01$$

Donc

$$W_a = 7,04 \text{ mm} \quad \text{et} \quad d = (W_a \cdot f_3) / W_1$$

$$d = \frac{W_a \cdot f_3}{W_1}$$

f_3 est la lentille de focalisation, W_1 est le rayon de l'élargissement

	L= 532 nm	L = 1064 nm
Wa	7,04 mm	7,04 mm
W1	5,84 mm	6,24 mm
d	36,16 cm	33,84 cm

6 - Calcul de l'intensité en GW/cm² au waist pour l = 532 nm et l = 1064 nm

Ou

$$I \text{ (W/m}^2\text{)} = E / (\tau * S_0)$$

$$I(W / m^2) = \frac{E}{\tau \cdot S_0}$$

Avec $\tau = 35$ ps duré de l'impulsion

S_0 la section de la tâche au waist = $\pi \cdot w_0^2$

La section S_0 va dépendre de la longueur d'onde

$$w_0(532 \text{ nm}) = 8,7 \text{ } \mu\text{m} = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

$$w_0(1064 \text{ nm}) = 16,3 \text{ } \mu\text{m} = 16,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

Application numérique :

$$I \text{ (W/cm}^2\text{)} = (10^{-6} \cdot E \text{ (}\mu\text{j)}) / [35 \cdot 10^{-12} \cdot \pi \cdot (8,7 \cdot 10^{-4})^2] \text{ pour } 532 \text{ nm}$$

$$I \text{ (W/cm}^2\text{)} = (10^{-6} \cdot E \text{ (}\mu\text{j)}) / [35 \cdot 10^{-12} \cdot \pi \cdot (16,3 \cdot 10^{-4})^2] \text{ pour } 1064 \text{ nm}$$

$$I \text{ (GW/cm}^2\text{)} = 12 \cdot E(\mu\text{j}) \text{ à } \lambda = 532 \text{ nm}$$

$$I \text{ (GW/cm}^2\text{)} = 3,42 \cdot E(\mu\text{j}) \text{ à } \lambda = 1064 \text{ nm}$$

ANNEXE C : Calcul de β et σ_2 par la TNL et LT

Calcul de β par la méthode de lentille thermique pour le Chloroforme

Intensité = énergie / (durée de pulse * section au waist)

$\lambda_p := 532 \cdot 10^{-7}$ longueur d'onde d'excitation en cm

$\lambda_s := 632 \cdot 10^{-7}$ longueur d'onde de la sonde en cm

$C1 := 10^8$ Constante pour calculer l'énergie du faisceau pompe en fonction de la tension contrôle en joule/mV

$V_{moy} := 1170.5$ tension contrôle moyenne en mV

$E := C1 \cdot V_{moy}$ énergie du faisceau pompe en joule

$E = 1.171 \times 10^{-5}$ Joule

$\tau := 30 \cdot 10^{-12}$ durée du pulse en seconde

$w := 8.7 \cdot 10^{-6}$ en m waist du faisceau pompe à 532 nm

l'intensité au waist est : $I := 1.4$ en GW/cm^2

$\phi := 0.00022$ déphasage induit par l'effet de la lentille thermique, cette valeur est déduit de la courbe $\text{SLT} = f(\text{position de l'échantillon})$ en faisant un fit entre le modèle théorique du SLT et la mesure expérimentale

$l := 0.1$ longueur de la cuve en cm

$k_s = \frac{2\pi}{\lambda_s}$ vecteur d'onde du faisceau sonde

$\delta n_T := 6 \cdot 10^{-4}$ gradient de l'indice de réfraction en fonction de la température en K^{-1}

$D := 1.017 \cdot 10^{-3}$ diffusivité thermique en cm^2/s

$K := 0.1454 \cdot 10^{-11}$ conductivité thermique en $\text{GWK}^{-1}\text{cm}^{-1}$

$\beta := \frac{4 \cdot K \cdot \phi}{\sqrt{\pi} \cdot \tau \cdot D \cdot k_s \cdot l \cdot I^2 \cdot \delta n_T}$ coefficient d'absorption non linéaire en cmGW^{-1}

$$\beta = 2.024 \cdot 10^{-3} \text{ en } \text{cmGW}^{-1}$$

Calcul de la section efficace σ_2 pour le Chloroforme à partir de la valeur de β lentille thermique

$I := 0.14 \cdot 10^9$ en W/cm^2

$\beta := 0.063 \cdot 10^{-8}$ en cm/W

$\rho := 1.49$ en g/cm^3 masse volumique

$h := 6.62 \cdot 10^{-30}$ constante de Planck $\text{cm}^2\text{kg}\text{s}^{-1}$

$C := 3 \cdot 10^{10}$ vitesse de la lumière en cms^{-1}

$N_A := 6.02 \cdot 10^{23}$ nombre d'Avogadro

$M_{mol} := 119.4$ masse molaire en g/mol

N : Nombre de particules par unité de volume

$$N := \frac{\rho \cdot N_A}{M_{mol}}$$

donc

$$N = 7.512 \times 10^{21} \text{ en molécule/cm}^3$$

la section efficace est donnée par la relation

$$\sigma_2 := \frac{\beta \cdot \pi \cdot h \cdot C \cdot 10^{51}}{N \cdot \lambda_p}$$

donc

$$\sigma_2 = 9.835 \times 10^5 \text{ en cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{molécule}^{-1}$$

Rq : il faut diviser par 10^{-51} pour retrouver la vraie valeur de σ_2

$$\text{Donc } \sigma_2 = 9.8 \cdot 10^{-49} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{molécule}^{-1}$$

Calcul de β par la méthode (TNL) pour PDI(OphtBu)4

$I := 0, 10, \dots, 40$ Valeur de l'intensité du faisceau pompe en GW/cm^2

$\ell = 0.1$ Longueur de la cuve en cm

la transmission open est donnée par la relation suivant:

$$T(I, \beta) = \frac{1}{\beta I \ell + 1} \quad (\text{c.1})$$

On trace la courbe $T = f(I)$ et on fait un fit pour trouver la valeur de β

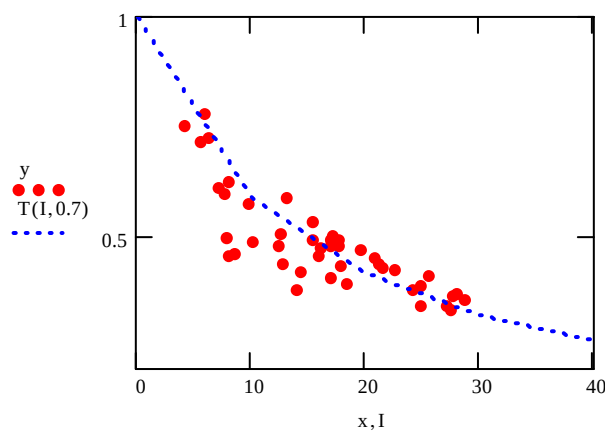


Figure c.1 : Transmission non linéaire du PDI(OphtBu)4 en fonction de l'intensité de l'onde pompe

Dans la figure c sont montrés les mesures expérimentales de la transmission non linéaire du PDI(OphtBu)₄ en fonction de l'intensité de l'onde pompe. La courbe en pointillé correspond au fit de la courbe à l'aide de l'équation (c.1) pour déterminer le β .

Calcul du coefficient de l'absorption non linéaire β

$$\beta = 0.7 \text{ en cm/GW}$$

$$\text{donc } \beta = 0.7 \cdot 10^{-9} \text{ en cm/W}$$

calcul de la section efficace σ_2 pour PDI(OphtBu)₄ à partir de la valeur de β (TNL)

$$I \text{ en GW/cm}^2$$

$$\beta := 0.7 \cdot 10^{-9} \text{ en cm/W}$$

$$\rho := 1.49 \text{ en g/cm}^3 \text{ masse volumique}$$

$$h := 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ constante de Planck Js}^{-1}$$

$$c := 3 \cdot 10^{10} \text{ vitesse de la lumière en cms}^{-1}$$

$$N_A := 6.02 \cdot 10^{23} \text{ nombre d'Avogadro}$$

$$M_{\text{mol}} := 1122 \text{ masse molaire en g/mol}$$

$$N : \text{Nombre de particules par unité de volume}$$

$$N := \frac{\rho \cdot N_A}{M_{\text{mol}}} \quad \text{et} \quad \lambda_e = 1064 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

$$\text{Donc } N = 7.994 \times 10^{20} \text{ en molécule/cm}^3$$

$$\text{la section efficace est donnée par la relation } \sigma_2 := \frac{\beta \cdot h \cdot c \cdot 10^{50}}{2 \cdot N \cdot \lambda_e}$$

Rq : il faut diviser par 10^{-50} pour retrouver la vraie valeur de σ_2

$$\text{Donc } \sigma_2 = 8.179 \cdot 10^{-50} \text{ en cm}^4 \text{ s.molécule}^{-1}$$

ANNEXE D : détermination du déphasage induit par la lentille thermique

$\lambda_b := 632 \cdot 10^{-7}$ longueur d'onde de la sonde en cm

$\lambda_p := 1064 \cdot 10^{-7}$ longueur d'onde de la pompe en cm

$n := 2$ nombre de photons absorbé déterminé par la pente de la courbe $\text{Log}(\text{SLT})=n\text{Log}(E)$

$z_{ob} := 1000$ paramètre de Rayleigh pour la sonde en mm

$z_{op} := 0.784$ paramètre de Rayleigh pour la pompe en mm

$L := 340$ position du plan de détection en mm

$z := -25, -24.. 25$ position de l'échantillon en mm

$z_b := 0$ position du waist de la sonde

$z_p := 0$ position du waist de la pompe

$D := 1.017 \cdot 10^{-3}$ diffusivité thermique de l'échantillon cm^2s^{-1}

$\omega_{op} := \sqrt{\lambda_p \cdot \frac{z_{op}}{\pi}}$ waist de la pompe en cm

$\omega_{ob} := \sqrt{\lambda_b \cdot \frac{z_{ob}}{\pi}}$ waist de la sonde en cm

$\omega_b(z) := \omega_{ob} \sqrt{1 + \frac{(z_b - z)^2}{z_{ob}^2}}$

$\omega_p(z) := \omega_{op} \sqrt{1 + \frac{(z_p - z)^2}{z_{op}^2}}$

$H_b(z) := \frac{(z - z_b)}{(z - z_b)^2 + z_{ob}^2}$

$H_p(z) := \frac{(z - z_p)}{(z - z_p)^2 + z_{op}^2}$

$m(z) := \left(\frac{\omega_b(z)}{\omega_p(z)} \right)^2$

$v(z, L) := \frac{z - z_b}{z_{ob}} + \frac{z_{ob}}{L - z} \cdot \left[1 + \frac{(z - z_b)^2}{z_{ob}^2} \right]$

$C(z) := \frac{\omega_b(z)}{(L - z)}$

$Y(z, L) := 2 \cdot \left(\frac{\pi}{\lambda_b} \right) \cdot \frac{\omega_p(z) \cdot \sqrt{m(z)}}{L - z}$

$t_c(z) := \frac{\omega_p(z)^2}{4 \cdot D}$ temps caractéristique.

$t_c(0) = 6.527 \times 10^{-3}$ (seconde)

Modèle théorique du signal de la lentille thermique dans le cas d'une absorption à n photons

$$S(z, \Phi) := \left[\frac{(4 \cdot n \cdot m(z) \cdot v(z, L)) \cdot \Phi}{\left[(1 + 2 \cdot n \cdot m(z))^2 + v(z, L)^2 \right] \cdot \left[1 + \frac{(z - z_p)^2}{z_{op}^2} \right]^n} \right] \quad (d.1)$$

Courbe des deux faisceaux : pompe focalisée (en pointillé) et sonde colimatée (ligne solide)

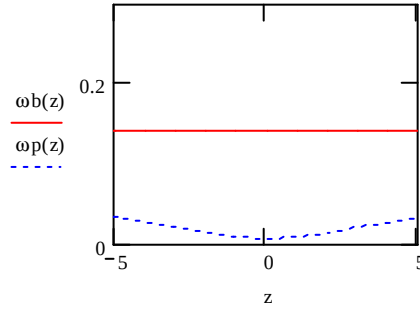


Figure d.1 : courbe montrant la disposition des faisceaux pompe et sonde

Courbes expérimentale et théorique du signal de la lentille thermique

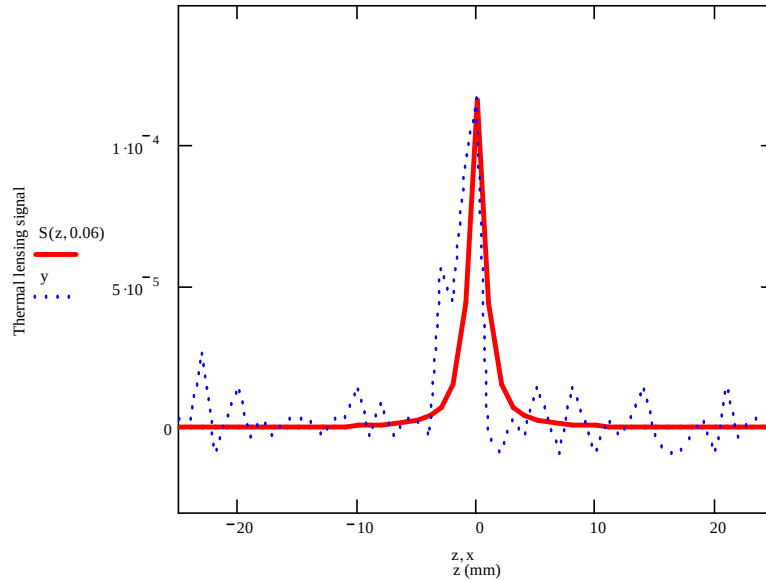


Figure d.2 : En pointillé la courbe des mesures expérimentales, et en gras le fit pour déterminer le déphasage induit, ici $\Phi_0 = 0.06$. La courbe en pointillé correspond aux mesures expérimentales, et la courbe en ligne solide correspond au fit réalisé à l'aide de l'équation (d.1).

Références bibliographiques

- [1] Ehrlich J E, Wu X L, lee I Y S, Yhu Z, Röckel H, Marder S R and Perry J W, Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes, *Optics Letters* **22**, 24, 1843(1997).
- [2] Gu M, Amistoso J O, Toriumi A, Irie M, Kawata S, Effect of saturable response to two-photon absorption on the readout signal level of three-dimensional bit optical data storage in a photochromic polymer *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2 148-150 (2001).
- [3] Lei H, Huang Z L, Wang H Z, Tang X J, Wu L Z, Zhou G Y, Wang D and Tien Y B, Two photon absorption spectra of new organic compounds, *Chem. Phys. Lett.* **352** 240-244 (2002).
- [4] Beck T J, Burkanas M, Bagdonas S, Krivickiene Z, Bayer W, Sroka R, Baumgartner R and Rotomskis R, Two-photon photodynamic therapy of C6 cells by means of 5-aminolevulinic acid induced protoporphyrin IX, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **87** 174-182 (2007).
- [5] P Mclroy S, Clo E, Nikolajsen L, K Frederiksen P, B Nielsen C, V Mikkelsen K, V Gothelf K and R Ogilby P, Two-Photon Photosensitized Production of Singlet Oxygen: Sensitizers with Phenylene- Ethynylene-Based Chromophores, *J. Org. chem.* **70** 1134-46 (2005)
- [6] Jeong-Hyon H, Gook Y J, Min-Sun K, Yang H L, Koo S and Yong-Rok K, Efficiency Factors of Singlet Oxygen Generation from Core-Modified Expanded Porphyrin: Tetrathiarubyrin in Ethanol Bull, *Korean Chem. Soc.* **22** 1 63-67 (2001).
- [7] W. M. McClain, "Excited state assignment through polarized two-photon absorption studies of fluids" ; *J. Chem. Phys.* 55:2789 (1971).
- [8] J. M. Worlock, Laser Handbook: Vol II (T. Arecchi and F. Schulz-Debois, eds), North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 1323.
- [9] Gung S. He, Loon-Seng TAN, Qingdong Zheng, and Paras N. Prasad, "Multiphoton Absorption Materials: Molecular designs, characterizations and applications", *Chem. Rev.* 2008, **108**, 1245-1330
- [10] M. Goeppert-Meyer, *Ann. Phys. (Leipzig)* 9: 273 (1931).
- [11] Xu C and Webb W W, "Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm", *J. Opt. Soc. Am. B* **13** 3 481-91 (1996).
- [12] Dong W, Zhou G Y, Ren Y, Xu X G, Cheng X F, Shao Z S, Jiang M H, "One- and two-photon absorption induced mission in HMASPS doped polymer", *Chem. Phys. Lett.* **354** 423-27 (2002).
- [13] Shen, Y. R. *The Principles of Nonlinear Optics*; Wiley: New York, 1984.
- [14] Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*, 2nd ed.; Academic: San Diego, CA, 2002.
- [15] He, G. S.; Liu, S. H. *Physics of Nonlinear Optics*; World Scientific: Singapore, 2000. Chap 9
- [16] N. Bloembergen, Nonlinear optics, *Book W. A. Inc.* New-York, 1965
- [17] Nguyen P. X. « Etats de polarisations d'une onde électromagnétique dans un milieu non linéaire » *Thèse UER de sciences de Nantes*, 1976.
- [18] Ross I N, Toner W T, Hooker C J, Mi J R, "Barr and Coffey I, Nonlinear properties of silica and air for picosecond ultraviolet pulses", *J. of Modern Optics* **37**, 4 555-573 (1990).
- [19] Lee W T and Boggess T F, "A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors And others materials" *Prog. Quant Electr.* **17** 299-338 (1993).

-
- [20] A. Santhi, U. L. Kala. R. J. Nedumpara, A. Kurian, M. R. P. Kurup, P. Radhakrishnan, V. P. N. Nampoori. "Thermal lens technique to evaluate the fluorescence quantum yield of a schiff base". *Appl. Phys. B* **79**, 629-633 (2004).
 - [21] J. N. Demas, G. A. Crosby; "The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields", *J. Phys. Chem.* **75**, 8 (1971).
 - [22] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori and C. P. G. Vallabhan; "Solvent effect on absolute fluorescence quantum yield of rhodamine 6G determined using transient thermal lens technique", *Modern Physics Letters B*, Vol. 13, No. 16 563-576 (1999)
 - [23] J. H. Brannon and D. Magde, "Absolute quantum yield determination by thermal blooming. Fluorescein" ; *J. Phys. Chem.* **82**, 705 (1978)
 - [24] 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 (4): 760–769, April 1990.
 - [25] Thomas Olivier, « Contribution à la métrologie de l'indice de réfraction et de l'absorption non linéaires dans le régime nanoseconde: amélioration de la méthode de Z-scan et simulations numériques » thèse en physique, Aix-Marseille III - Janvier 2004
 - [26] Sathy P, Philip R, Nampoori V P N and Vallabhan C P G, "Observation of two-photon absorption in Rhodamine 6G using photoacoustic Technique", *Optics comm.* **74** 5 313-17 (1990).
 - [27] Heritier J.-M and Siegman A E, "Picosecond measurements using photoacoustic detection", *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-19** 1551-57 (1983).
 - [28] Puccetti G, G Bott S, M Leblanc R, "Efficient two-photon-induced fluorescence in a new organic crystal"; *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 2 789-801 (1998).
 - [29] Patel C K N and Tam A C, "Pulsed photoacoustic spectroscopy of condensed matter" *Rev. Mod. Instrum.* **53** 517-50 (1981).
 - [30] Phillip R, Sathy P, Nampoori V P M, Phillip J and Vallabhan C P G, "Characteristics of two-photon absorption in methanol solutions of Rhodamine 6G using laser induced pulsed photoacoustics", *J. Phys. B* **25** 155-61 (1992).
 - [31] A Marcano O, Rodriguez L and Alvarado Y, "Mode-mismatched thermal lens experiment in the pulse regime"; *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **5** S256-61 (2003).
 - [32] Guerra M, Taouri A, A. Marcano O, Cabrera H and Sylla M, "Measurement of nonlinear absorption coefficients of organic materials by mode-mismatched z-scan thermal lensing technique", *Appl. Spectr.* **61**,10 (2007).
 - [33] Jacinto C, Messias D N, Andrade A A, Lima S M, Baesso M L and Catunda T, "Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses A review", *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** 3582-97 (2006).
 - [34] Kenji K, Kinu M, Akihiro Y and Koji O, "Two-photon absorption-induced accumulated thermal effect on femtosecond Z-scan experiments studied with time resolved thermal-lens spectrometry and its simulation", *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 3 529-37 (2003).
 - [35] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, "Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples", *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3.
 - [36] A. J. Twarowski and D. S. Kliger, "Multiphoton absorption spectra using thermal blooming: I. Theory", *Chemical Physics* **20**, (1977) 253-258.
 - [37] C. Hu and J. R. Whinnery, "New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods" ; *Applied Optics* **12**, 72, (1973).
 - [38] K. Darée, "Photochemical blooming of laser beams" *Optics Commun.* **4**, 238 (1971).
 - [39] R. I. Carman and P. I. Kelley, "Time dependence in thermal blooming of laser beam"; *Appl. Phys. Lett.* **12**, 241 (1968).

-
- [40] F. W. Dabby, R. W. Boyko, C. V. Shan, J. R. Whinnery, "Short time-constant thermal self-defocusing of laser beams", *IEEE J. Quantum Electron.* QE-5, n10, 516 (1969).
 - [41] D. C. Smith, *ibid.*, p. 600
 - [42] J. N. Hayes, "Thermal blooming of laser beams in fluid"; *Appl. Opt.* **11**, (1972). 455
 - [43] P. Calmettes and C. Laj, "Simultaneous measurements of thermal diffusion coefficient and the thermal conductivity of transparent media, by means of thermal lens effect"; *J. Phys. (Paris)* **33**, (1972). 125
 - [44] H. Kleiman and R. W. O'Neil, "Thermal blooming of pulsed laser radiation", *Appl. Phys. Lett.* **23**, (1973). 43
 - [45] R. G. Buser and R. S. Rhode, *Appl. Opt.* **14**, (1975). 50
 - [46] M. E. Long, R. L. Swofford and A. C. Albrecht, "Thermal lens technique: A new method of absorption spectroscopy", *Science* Vol. **191**, (1976). 183
 - [47] R. C. C. Leite, R. S. Moore and J. R. Whinnery, "Low absorption measurements by means of the thermal lens effect using an He-Ne laser"; *J. Appl. Phys. Lett.* **5** (1964), 141.
 - [48] D. Solimini, "Loss measurements of organic materials at 6328 Å" *J. Appl. Phys.* **37** (1966), 3314.
 - [49] K. E. Rieckhoff, "Self-induced divergence of CW laser beam in liquid- A new nonlinear effect in the propagation of light"; *Appl. Phys. Lett.* **9** (1966), 87
 - [50] D. Solimini, "Accuracy and Sensitivity of the Thermal Lens Method for Measuring Absorption"; *Appl. Opt.* **5** (1966), 1931.
 - [51] J. R. Whinnery, "Laser measurement of optical-absorption in liquids"; *Accts. Chems. Res.* **7** (1974), 225
 - [52] N. J. Dovichi and J. M. Harris, "Time Resolved Thermal Lens Calorimetry"; *Anal Chem.* **53** (1981), 106
 - [53] S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, "Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model" ; *Appl. Opt.* **21** (1982), 1663
 - [54] K. Miyaishi, T. Imasaka, N. Ishibachi, "Thermal Lens Spectrophotometry based on Image Detection of a Probe Laser Beam" ; *Anal. Chem.* **53** (1982), 2039
 - [55] J. Shen, R. D. Lowe and R. D. Snook, "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry" ; *Chem. Phys.* **165** (1992), 385
 - [56] S. M. Lima, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento and L. C. M. Miranda, "Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry » ; *Phys. Rev.* **B60** (1999), 15173.
 - [57] A. Marcano O., C. Loper and N. Melikechi, "High sensitivity absorption measurement in water and glass samples using a mode mismatched pump-probe thermal lens method" ; *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001), 3415
 - [58] A. Marcano O., C. Loper and N. Melikechi, "Pump-probe mode-mismatched thermal-lens Z scan" ; *J. Opt. soc. Am.* **B19** (2002), 119
 - [59] A. Marcano O., L. Rodriguez and N. Melikechi, "Thermal Lensing in Extended Samples"; *Appl. Spec.* **56** (2002), 1504
 - [60] N. J. Dovichi and J. M. Harris, "Laser induced thermal lens effect for calorimetric trace analysis"; *Anal Chem.* **51** (1979), 728.
 - [61] K. Mori, T. Imasaka and N. Ishibashi, "Determination of nitrogen dioxide by pulsed thermal lens spectrophotometry"; *Anal. Chem.* **55** (1983), 1075.
 - [62] L. Rodriguez, Thèse « Mesure des propriétés non linéaires des matériaux par les méthodes : lentille thermique, I-scan et holographie non linéaire ». Thèse, Université d'Angers, France, (2004).

-
- [63] J. Shen, R. D. Lowe and R. D. Snook, "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry"; *Chem. Phys.* **165** (1992) , 385.
- [64] A. Dragomir, J. G. McInerney, D. N. Nikogosyan and A. A. Ruth, "Two-photon absorption coefficients of several liquids at 264 nm"; *IEEE J. of Quantum Electronics* **38** N°.1 (2002), 31.
- [65] A. Marcano O., L. Rodriguez and Y. Alvarado, "Mode-mismatched thermal lens experiment in the pulse regime"; *J Opt. A : Pure and Appl. Opt.* **5** (2003), 256.
- [66] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, "Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene" ; *Sciences*, **258**, 1474 (1992).
- [67] H. Derbal, thèse « Cellules solaires photovoltaïques plastiques nanostructurées » université d'Angers France, 2009
- [68] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D.L. Carolla, "High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C₆₁ blends » ; *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 083506 (2005).
- [69] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K.Lee, A.J. Heeger, "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology"; *Adv. Funct. Mater.*, **15** (10), 1617 (2005).
- [70] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, Y. Yang, "Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)", *J. Appl. Phys.*, **98**, 043704 (2005).
- [71] J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, « Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing » *Science*, **317**, 222 (2007).
- [72] V.D. Mihailetschi, J.K.J. van Duren, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, J.M.Kroon, M.T. Rispens, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk. « Electron Transport in a Methanofullerene » ; *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 43 (2003).
- [73] C. Waldauf, P. Schilinsky, M. Perisutti, J. Hauch, C.J. Brabec, « Solution-processed organic n-type thin-film transistors » ; *Adv. Mater.*, **15**, 2084 (2003).
- [74] R. Pacios, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.C. Brabec, « Composition dependence of electron and hole transport in polyfluorene:[6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester blend films » *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4764 (2003).
- [75] J. L. Segura, F. Giacalone, R. Gómez, N. Martín, D. M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, I. Riedel, D.Chirvase, J. Parisi, V. Dyakonov, N. S. Sariciftci, F. Padinger. « Design, synthesis and photovoltaic properties of [60]fullerene based molecular materials » ; *Mater. Sci. Eng : C*, **25** (5-8), 835 (2005)
- [76] M.A. Loi, P. Denk, H. Hope, H. Neugebauer, D. Meissner, C. Winder, C.J. Brabec, N.C. Sariciftci, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, « Long-lived photoinduced charge separation for solar cell applications in phthalocyanine–fulleropyrrolidine dyad thin films » ; *J. Mater. Chem*, **13**, 700 (2003).
- [77] H. Neugebauer, M. A. Loi, C. Winder, N.C. Sariciftci, G. Cerullo, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, « Photophysics and photovoltaic device properties of phthalocyanine-fullerene dyad: conjugated polymer mixtures"; *Sol. En. Mat. Solar Cells*, **83**, 201 (2004).
- [78] J.-M. Nunzi, « Organic photovoltaic materials and devices ». *C. R. Physique*, **3**, 523 (2002).
- [79] J. Baffreau, S. Leroy-Lhez, P. Hudhomme, M.M. Groeneveld, I.H.M. Van Stokkum, R.M. Williams, « Superabsorbing Fullerenes: Spectral and Kinetic Characterization of Photoinduced Interactions in Perylenediimide–Fullerene-C₆₀ Dyads » ; *J. Phys. Chem. A*, **110** (49), 13123 (2006)

-
- [80] J. Baffreau, L. Perrin, S. Leroy-Lhez, P. Hudhomme, « Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) linked to [60]fullerene as a light-harvesting antenna » ; *Tetrahedron Letters*, **46**, 4599 (2005).
- [81] H. Langhals, W. Jona, « Intense Dyes through Chromophore-Chromophore Interactions: Bi- and Trichromophoric Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)s » ; *Angew. Chem. Int. Edit.*, **37**, 952 (1998)
- [82] C.W. Struijk, A.B. Sieval, J.E.J. Dakhorst, M.v. Dijk, P. Kimkes, R.B.M. Koehorst, H. Donker, T.J. Schaafsma, S.J. Piken, A. M. v. d. Craats, J. M. Warman, H. Zuilhof, E.J.R. Sudholter, « Liquid Crystalline Perylene Diimides: Architecture and Charge Carrier Mobilities » ; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11057 (2000).
- [83] L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, « Synthesis of Perylene-3,4-dicarboximides : Novel highly photostable fluorescent dyes » ; *Liebigs Annalen*, **7**, 1229 (1995)
- [84] M.A. Angadi, D. Gosztola, M. R. Wazielewski, «Organic Light Emitting Diodes using Poly(phenylenevinylene) Doped with Perylenediimide Electron Acceptors » ; *Mater. Sci. Eng. B*, **63**, 191 (1999).
- [85] J. Hua, F. Meng, F. Ding, F. Li, H. Tian, « High impact applications, properties and synthesis of exciting new materials » ; *J. Mater. Chem.*, **14**, 1849 (2004).
- [86] R. Gómez, J. L. Segura, N. Martin, « Highly Efficient Light-Harvesting Organofullerenes » ; *Org. Lett.*, **7**, 717 (2004).
- [87] N. Wang, Y. Li, X. He, H. Gan, Y. Li, C. Huang, X. Xu, J. Xiao, S. Wang, H. Liu, D. Zhu, « Synthesis and characterization of a novel electrical and optical-active triads containing fullerene and perylenebisimide units » ; *Tetrahedron*, **62**, 1216 (2006).
- [88] J. Zhuang, W. Zhou, X. Li, Y. Li, N. Wang, X. He, H. Liu, Y. Li, L. Jiang, C. Huang, S. Cui, S. Wang, D. Zhu, « Multiple hydrogen-bond-induced supramolecular nanostructure from a pincer-like molecule and a [60]fullerene derivative » ; *Tetrahedron*, **61**, 8686 (2005)
- [89] J. Baffreau, « Assemblages moléculaires dérivés du fullerène C₆₀ et du pérylène : principe d'une antenne collectrice de lumière pour la conversion photovoltaïque » ; *Thèse N°777*, Université d'Angers, (2006)
- [90] J. Baffreau, S. Leroy-Lhez, H. Derbal, J.M. Nunzi, M.M. Groeneveld, R.M. Williams, P. Hudhomme, «Light-harvesting Fullerenes for Organic Solar Cells»; *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **36**, 301 (2007)
- [91] L. Sanchez, M. Sierra, N. Martin, D.M. Guldi, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, « C₆₀-exTTF-C₆₀ Dumbbells: Cooperative Effects Stemming from Two C₆₀s on the Radical Ion Pair Stabilization » ; *Org. Lett.*, **7**, 1691 (2005).
- [92] A. Taouri ; H. Derbal, J-M. Nunzi, R. Mountasser and M. Sylla, « Two-Photon absorption cross-section measurement by thermal lens and nonlinear transmission methods in organic materials at 532 nm and 1064 nm laser excitations » ; *J. Opt. Adv. Mat. JOAM*, **11**, 1696 - 1703(2009).

Résumé en français :

Ce travail concerne la mise en œuvre de la technique de la « lentille thermique » pour l'étude des phénomènes d'absorptions multiphotoniques dans les matériaux organiques.

La technique de la lentille thermique utilisée ici, est dans son principe une technique pompe-sonde où le faisceau pompe provient d'un laser pulsé (25ps, 532nm ou 1064nm) tandis que le faisceau sonde est issu d'un laser continu (He-Ne : 632nm).

Cette technique s'apparente aussi à la technique de z-scan dans la mesure où l'échantillon est déplacé de part et d'autre du point focal d'une lentille convergente disposée sur le trajet du faisceau pompe.

Selon le rapport des diamètres des faisceaux pompe et sonde, on distingue deux variantes principales de la technique de la lentille thermique en régime pulsé : la variante dite en « **modes accordés** » (les diamètres des deux faisceaux sont identiques) et la variante en « **modes désaccordés** » (les diamètres des deux faisceaux sont différents).

Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre et de sensibilité, nous avons choisi la variante en modes désaccordés.

Cette variante de la technique de la lentille thermique, ayant été peu utilisée jusque là, a été utilisée pour mesurer le coefficient et la section efficace de l'absorption à deux photons dans différents matériaux organiques. Ces résultats sont comparés à d'autres mesures provenant de technique de mesure plus connue comme « transmission non linéaire » ou la technique de z-scan.

Mots clés : lentille thermique, z-scan, section efficace de l'absorption à deux photons, matériaux organiques.

Résumé en anglais :

This work concerns the implementation of the technique of "thermal lens" for the study of multiphoton absorption phenomena in organic materials.

The technique of thermal lens used here a pump-probe technique where the pump beam is a pulsed laser (25ps, 532nm or 1064nm), while the probe beam is obtained from a continuous laser (He-Ne at 632nm).

This technique is also related to the technique of z-scan in that the sample is moved to either side of the focal point of a converging lens disposed on the path of the pump beam.

According to the report of the diameters of pump and probe beams, there are two main variants of the technique of thermal lens in pulsed regime: the variant known as "mode-matched (the diameters of the two beams are identical) and the variant" mode-mismatched (the diameters of the two beams are different).

For reasons of simplicity of implementation and sensitivity, we chose the alternative mode-mismatched.

This variant of the technique of thermal lens, having been little used, has been used to measure the coefficient and the cross section of two-photon absorption in different organic materials. These results are compared with measurements from other measurement technique as "non-linear transmission" or z-scan technique.

Keywords : Thermal lens, Z-scan, Two photon absorption cross section , organic materials