



**HAL**  
open science

# Étude des transitions de phase photo-induites dans des matériaux métalliques et organométalliques

Amine Ould-Hamouda

► **To cite this version:**

Amine Ould-Hamouda. Étude des transitions de phase photo-induites dans des matériaux métalliques et organométalliques. Autre [cond-mat.other]. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0112 . tel-01373691

**HAL Id: tel-01373691**

**<https://theses.hal.science/tel-01373691>**

Submitted on 29 Sep 2016

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR  
SPÉCIALITÉ : LASERS, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

par Amine OULD-HAMOUDA

**ÉTUDE DES TRANSITIONS DE PHASE**  
**PHOTO-INDUITES DANS DES MATÉRIAUX**  
**MÉTALLIQUES ET ORGANOMÉTALLIQUES**

Sous la direction de : Eric FREYSZ

Soutenue le 22 Juillet 2016

Membres du jury :

Mme. Isabelle	LEDOUX-RAK	Université Paris Saclay, ENS Cachan,	Rapporteur
M. Dominik	SCHANIEL	Université de Lorraine,	Rapporteur
M. Philippe	GUIONNEAU	Université de Bordeaux,	Président du Jury
M. Jérôme	DEGERT	Université de Bordeaux,	Invité
M. Eric	FREYSZ	Université de Bordeaux,	Directeur de thèse









*"D'aucuns estiment que le plus important est  
le voyage, d'autres que c'est la destination.  
Mais le maître sait que c'est l'expérience  
dans sa totalité qui abreuve l'esprit.  
N'oubliez jamais le début sous prétexte  
que vous avez atteint la fin."  
-Anonyme-*

# Remerciements

Au cours de trois années de thèse, avec son lot d'expériences amusantes, de frustrations, de joies, de découvertes..., le temps est venu de remercier les acteurs qui m'ont permis de mener cette aventure à bien. Que se soit au niveau scientifique et technique ou à un niveau personnel, je dédie ces quelques lignes à celles et ceux qui m'ont apporté une aide précieuse. Les pages de remerciements étant probablement les plus lues d'un manuscrit de thèse, je vais tâcher d'être aussi exhaustif que possible.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse, mes rapporteurs, le professeur Isabelle Ledoux-Rak et le professeur Dominik Schaniel ainsi que le président du jury, le professeur Philippe Guionneau. Merci à eux d'avoir accordé de l'intérêt à mes travaux. Je remercie chaleureusement Jérôme Degert pour avoir accepté de prendre part à ce jury, mais aussi pour avoir suivi mes travaux tout au long de ces années en me dispensant de nombreux conseils très utiles, d'un point de vue expérimental ou encore à la relecture du présent manuscrit. Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse Eric Freysz, qui m'a accordé sa confiance en me donnant la chance de réaliser cette thèse, pour ses grandes compétences dans de nombreux domaines, ses conseils toujours justes et avisés et son éternel enthousiasme pour la physique, qu'il sait parfaitement communiquer autour de lui.

Mes remerciements vont également à l'ensemble de mon laboratoire d'accueil, le LOMA. De nombreuses personnes m'ont été d'une grande aide au cours de ma thèse. Je pense à Jean-Pierre Delville, notre cher directeur avec lequel nous avons discuté de sujets divers et variés, science, histoire, musique, cinéma,...ce furent toujours d'agréables moments. Je remercie également Gediminas Jonusauskas dont le flegme est associé à une très grande connaissance de la physique en général et de l'optique en particulier. Merci Gedas de m'avoir appris à faire pivoter une polarisation avec un périscope. Je pense aussi à Marc Tondusson, qui maîtrise parfaitement tous les bancs expérimentaux. Merci d'avoir réglé le banc THz-TDS à de nombreuses reprises, en quelques dizaines de minutes alors qu'il me fallait une journée entière pour y parvenir. Je n'oublie évidemment pas l'ensemble des services du LOMA : administration, électronique, optique, mécanique,... qui ont toujours fait preuve d'une grande efficacité.

Place, à présent, à des remerciements plus personnels, famille, amis, collègues, qui on su m'apporter un indispensable soutien.

En premier lieu, je remercie mes parents sans lesquels je n'aurais pas pu aller aussi loin. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé, pour les sacrifices que vous avez consenti et pour votre indéfectible soutien. A mon frère et ma sœur, avec lesquels on se marre toujours en général sur des choses un peu absurdes telles que les fameuses boucles  $A \rightarrow B$ . Merci d'avoir toujours cru en moi.

Au sein même du LOMA, j'ai eu l'opportunité de côtoyer beaucoup de doctorants et post-doctorants. Au niveau de mon équipe tout d'abord, merci à Marion Cornet et Guillaume Tison. Je remercie aussi mes collègues de bureau, mes frères, Antonio, Gabriel et Minh (même si on était pas dans le même bureau). Vous avez exercé une certaine forme de coercition sur moi pour acheter une machine à café et un ventilateur mais je ne regrette pas, ça nous a bien servi. Merci les gars pour les délires à base de Cadeau Empoisonné, de Particle Clicker, d'azote liquide, de balle de tennis, de pyrotechnie en tous genres et bien d'autres choses. Antonio, arrête de nous agresser avec tes épées d'escrime ! Bon courage à Gabriel pour la suite de ta thèse et surtout à Minh parce que tu y es presque. Je sais à quel point ça peut être dur, mais il faut que tu t'accroche. Pense aux LootBox qui t'attendent !!! Je remercie bien évidemment tous les autres non-permanents du LOMA et je vais en citer quelques-uns (si j'en oublie, je m'excuse, dites le moi et je vous payerai un verre pour me rattraper...).

Quentin, le maître en organisation de petites fêtes en tous genres, t'es un chef. David, j'espère que tu ne retiendra pas de moi que l'Otarie. Antoine G., t'es très drôle et si t'as un trop gros stock de blagues, il faut que tu les Zbradaraldj dans le grenier. Une pensée également pour Marion M. pour les quelques clopes qu'on a partagé sur le balcon et Antoine D. : super le Journal Club. Vous aussi vous y êtes presque, accrochez vous. L'Amiral de la flotte vous soutient

Un petit mot également pour Davit avec lequel on a commencé et terminé nos thèses en même temps. Ce fut un plaisir.

Il arrive parfois qu'on fasse des rencontres hasardeuses, ayant un impact profond sur un individu. A ce titre, j'adresse à présent mes remerciements à des personnes qui me sont très chères. A Nicolas pour ta bonne humeur et ton optimisme, même si tu me gronde parfois c'est toujours avec des arrières pensées positives. A Cyril, tu es la personne la plus noble que je connaisse, et je pèse mes mots. A Emilie, pour ta psychologie qui m'a permis de penser autrement, ce qui m'a apporté une aide précieuse. Et enfin à Virginie, pour toujours avoir été présente quand j'en avais besoin et simplement pour avoir été toi. Les mots ne seront pas suffisant pour exprimer toute la gratitude que j'ai envers vous. Merci. Une pensée également pour Elisa et Laeticia qui parviennent toujours à égayer les moments que je passe en votre compagnie.

A tous les amis de SR, Spindoolu ne vous oublie pas : Pierre (Yaami), Adrien (Elfen), Amyne (Zedou cacahuète), Nico (Mago), Christophe (Grunt), Delphine (Sell), Eric (le pompier) et tous les autres.

Pour finir, j'adresse mes remerciements à Thomas Fromenteze, mon ami le plus proche depuis mon arrivée en France il y a presque 10 ans. Merci pour ton amitié et pour toutes les références très particulières...tu vois ce dont je veux parler.

Merci à tous.







# Table des matières

Introduction générale	1
<b>1 Transition de phase et transition d'état de spin : généralités et présentation des matériaux Analogues du Bleu de Prusse</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction	5
1.2 Théorie du champ de ligands	6
1.3 Aspect thermodynamique	8
1.4 Notion de coopérativité	10
1.4.1 Cas des systèmes peu coopératifs	10
1.4.2 Cas des systèmes coopératifs	10
1.5 Transitions photo-induites	14
1.5.1 Effet LIESST	14
1.5.2 L'effet photo-thermo-induit	20
1.5.3 L'effet LD-LISC	28
1.6 Cinétique de la transition d'état de spin : état de l'art	29
1.6.1 Dans des composés à base de Fer(III)	29
1.6.2 Dans des composés à base de Fer(II)	30
1.7 Le Bleu de Prusse et ses analogues	32
1.7.1 Structure des Analogues du Bleu de Prusse	33
1.7.2 Propriétés magnétiques et électroniques des Analogues du Bleu de Prusse	33
1.8 Conclusion	35
<b>2 Spectroscopie Raman et THz des complexes <math>[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]</math> et <math>[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]</math></b>	<b>37</b>
2.1 Introduction	37
2.2 Intérêt de la spectroscopie THz résolue en temps pour l'étude des molécules	39
2.3 Présentation des composés étudiés : $[Fe(PM-R)_2(NCS)_2]$	41
2.3.1 Le composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$	41
2.3.2 Le composé $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$	42
2.4 Dispositifs expérimentaux et résultats obtenus par spectroscopie THz et Raman	44
2.4.1 Dispositif expérimental pour la spectroscopie THz-TDS	44
2.4.2 Résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie THz-TDS	47
2.4.3 Dispositif expérimental pour la spectroscopie Raman	49
2.4.4 Résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie Raman	50
2.5 Calculs théoriques des modes de vibration et comparaisons aux résultats expérimentaux	51
2.5.1 Description succincte de la méthode de calcul des modes de vibration par DFT	51

2.5.3	Molécule de $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ unique . . . . .	52
2.5.4	Molécule de $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ unique . . . . .	53
2.6	Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux . . . . .	55
2.6.1	Pour le complexe moléculaire $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ unique . . . . .	55
2.6.2	Pour le complexe moléculaire $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ unique . . . . .	56
2.6.3	Pour le complexe moléculaire $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ en interaction avec ses voisins . . . . .	58
2.6.4	Attribution des modes de vibration . . . . .	59
2.7	Conclusion . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Transition photo-thermo-induite de complexes à transition de spin dans leur matrice hôte.</b>	<b>63</b>
3.1	Introduction . . . . .	63
3.2	Composés à transition de spin dispersés dans une matrice polymère . . . . .	64
3.2.1	Présentation des échantillons utilisés . . . . .	64
3.3	Transition de spin photo-thermo-induite de la matrice polymère dopée . . . . .	69
3.3.1	Montage expérimental . . . . .	70
3.3.2	Résultats expérimentaux . . . . .	71
3.3.3	Analyse des observations expérimentales . . . . .	72
3.4	Application : écriture au laser sur des films polymères dopés avec des particules à transition de spin . . . . .	77
3.4.1	Modification du montage . . . . .	77
3.4.2	Disposition de l'échantillon et écriture . . . . .	79
3.4.3	Application aux cartes de visualisation infrarouge . . . . .	80
3.5	Conclusion . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Étude de la transition de phase photo-induite dans des nanoparticules de <math>Ti_3O_5</math> à température ambiante</b>	<b>83</b>
4.1	Introduction . . . . .	84
4.2	Contexte de l'étude et description du $Ti_3O_5$ . . . . .	85
4.2.1	Présentation du composé étudié $Ti_3O_5$ . . . . .	85
4.2.2	Mise en évidence de la transition photo-induite entre les phases $\lambda-Ti_3O_5$ et $\beta-Ti_3O_5$ . . . . .	87
4.2.3	Mécanisme de la transition de phase photo-induite entre les états $\lambda-Ti_3O_5$ et $\beta-Ti_3O_5$ . . . . .	87
4.3	Partie expérimentale : étude de la cinétique des transitions de phase photo-induites dans des nanoparticules de $Ti_3O_5$ . . . . .	91
4.3.1	Préparation de l'échantillon et description du banc de mesure expérimental . . . . .	91
4.3.2	Résultats expérimentaux . . . . .	93
4.4	Modélisation des mécanismes du changement de phase photo-induit liés à la cinétique de la transition dans les nanoparticules de $Ti_3O_5$ . . . . .	99
4.5	Application du $Ti_3O_5$ pour le stockage d'énergie . . . . .	103
4.6	Conclusion . . . . .	105
<b>5</b>	<b>Étude de la transition de phase d'un analogue du Bleu de Prusse</b>	<b>107</b>
5.1	Introduction . . . . .	108
5.2	Éléments de théorie . . . . .	109
5.2.1	Polarisation et susceptibilité non-linéaire . . . . .	109

---

5.2.1	Polarisation et susceptibilité non-linéaire . . . . .	109
5.2.2	Équation de propagation . . . . .	113
5.2.3	Approximation de l'enveloppe lentement variable . . . . .	114
5.2.4	Génération de second harmonique . . . . .	114
5.3	Présentation de l'échantillon étudié : RbMnFe . . . . .	116
5.4	Dispositif expérimental pour la génération et la détection de signaux harmoniques	119
5.5	Génération de second harmonique et de troisième dans un échantillon de RbMnFe	122
5.5.1	Mesure des signaux de second harmonique . . . . .	123
5.5.2	Détermination analytique du signal de second harmonique . . . . .	126
5.5.3	Calibration des signaux mesurés et détermination du $\chi^{(2)}$ . . . . .	129
5.5.4	Mesure des signaux de troisième harmonique . . . . .	133
5.5.5	Analyse du signal de troisième harmonique et calibration des signaux : détermination de $\chi^{(3)}$ . . . . .	136
5.5.6	Analyse rapide des différences d'intensités générées en SHG et THG . . . . .	138
5.6	Génération d'un rayonnement THz dans un échantillon de RbMnFe . . . . .	139
5.6.1	Caractérisation de l'échantillon de RbMnFe dans le domaine THz . . . . .	140
5.6.2	Dispositif expérimental de génération et de détection du rayonnement THz dans le RbMnFe . . . . .	142
5.6.3	Résultats expérimentaux et discussion. . . . .	143
5.7	Photo-commutation du RbMnFe et modulation de ses propriétés non-linéaires . .	144
5.8	Conclusion . . . . .	146
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>147</b>
<b>A Description schématique du fonctionnement de l'amplificateur paramétrique optique</b>		<b>151</b>
<b>B Détermination des paramètres <math>\beta^{(2)}</math> et <math>\beta^{(3)}</math></b>		<b>155</b>
B.1	Pour la génération de second harmonique : $\beta^{(2)}$ . . . . .	155
B.2	Pour la génération de troisième harmonique : $\beta^{(3)}$ . . . . .	157
<b>Références bibliographiques</b>		<b>161</b>
<b>Liste des communications</b>		<b>169</b>



# Introduction générale

L'essor des technologies de l'information et des communications auquel on assiste de nos jours a soulevé de nombreuses problématiques, constituant pour la plupart des défis scientifiques et technologiques.

On peut citer, par exemple, le cas du développement du nombre de transistors dans les microprocesseurs, qui selon la loi de Moore, doivent doubler tous les 18 mois. Nous savons aujourd'hui que cette évolution atteint ses limites et que d'autres stratégies, mettant en jeu des principes de la physique de plus en plus complexes, sont appliqués pour répondre à cette problématique.

Un autre cas intéressant, qui retiendra notre attention, est celui des mémoires informatiques. Depuis le développement du premier disque magnétique par Reynold Johnson dans les années 1950, d'une capacité de 5 Mégaoctets, on a assisté à des améliorations considérables nous permettant aujourd'hui d'avoir accès à des mémoires de l'ordre de la centaine de Gigaoctets voir du Téraoctet dans des systèmes extrêmement compacts.

Malgré ces progrès impressionnants, les limites technologiques tendent à se manifester et de nouvelles voies de développement doivent être ouvertes.

Dans ce contexte, les matériaux à transition de phase présentent un potentiel remarquable. Ces matériaux ont la capacité de **commuter** entre deux phases ayant des caractéristiques différentes, à l'échelle moléculaire. Se manifeste alors l'idée de pouvoir coder des bits d'information en associant à chaque état de phase une valeur binaire 0 ou 1. Les unités d'information seraient alors codées dans des volumes de l'ordre de grandeur de quelques atomes, augmentant significativement la densité de mémoire envisageable.

A ce titre, on peut citer les mémoires à changement de phase (phase change memory chips) [1], aujourd'hui disponibles dans le commerce. Ces dispositifs sont basés sur des verres de chalcogénures qui, lorsqu'ils sont soumis à un signal électrique, transitent localement et de manière réversible entre une phase amorphe et une phase cristalline.

Plus spécifiquement, les matériaux à transition d'état de spin constituent une voie privilégiée par la recherche dans ce domaine. Ces matériaux se présentent sous deux états magnétiques différents selon les conditions thermodynamiques. Ils peuvent être dans une état diamagnétique, dans ce cas le spin total est nul et leur état est dit Bas Spin (BS). Dans l'autre cas, ils sont dans un état paramagnétique, le spin total vaut 2 ce qui correspond à l'état Haut Spin (HS).

Dans ces matériaux et plus généralement dans les matériaux à transition de phases, la commutation peut être obtenue par divers stimuli : la température, la pression ou une excitation lumineuse en sont des exemples. La photo-commutation nous intéresse particulièrement car cette méthode offre la possibilité d'écrire et d'effacer de l'information simplement en faisant varier la longueur d'onde d'excitation. De plus, les temps de réponse courts qui y sont associés permettent d'envisager des applications technologiques d'une grande efficacité.

---

Dans ce manuscrit de thèse, nous étudierons divers matériaux métalliques et organo-métalliques présentant des transitions de spin ou des transitions de phase. Nous étudierons leurs comportements lorsqu'ils sont soumis à des excitations lumineuses issues de systèmes laser.

Nous nous attacherons à caractériser les transitions par différentes méthodes spectroscopiques, par des études dans le domaine de l'optique linéaire et aussi, dans un cas, en traitant des propriétés optiques non-linéaires du matériau.

Ce manuscrit se divise en cinq parties principales.

La **première partie** sera consacrée à la présentation théorique de la transition d'état de spin et sera principalement basée sur des matériaux à base de Fer(II). Nous y aborderons l'origine du phénomène à l'échelle moléculaire et décrirons les formalismes mathématiques de mise en équation de la transition de spin.

En outre, nous nous intéresserons à une famille de matériaux à transition de phase que sont les Analogues du Bleu de Prusse (ABP). Nous présenterons alors leur structure générale ainsi que les divers phénomènes menant à leur transition de phase. Nous aborderons également les propriétés des ABP menant à la génération d'effets optiques non-linéaires.

Dans la **seconde partie**, nous traiterons le cas de deux complexes moléculaires à transition de spin, à base de Fer(II) : le  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  et le  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ . Nous auront ici pour but de suivre la transition de spin par des observations spectroscopiques.

Nous mettrons alors en oeuvre deux méthodes.

- La première est la spectroscopie térahertz résolue en temps (THz-TDS) qui nous permettra d'accéder aux vibrations de basses fréquences qui découlent de mouvements collectifs du complexe.
- La seconde est la spectroscopie Raman par laquelle nous pourrions sonder les vibrations de plus hautes fréquences, marquant les mouvements qui ont lieu au sein des complexes moléculaires.

Ces méthodes donneront des informations clés sur les variations des modes de vibration des matériaux entre les deux états HS et BS.

En outre, nous comparerons nos résultats avec ceux obtenus par des simulations numériques et nous pourrions conclure sur la pertinence de ces différentes méthodes pour caractériser la transition d'état de spin.

La **troisième partie** se voudra plus applicative. Nous nous intéresserons ici au déclenchement de la transition de spin par effet photo-thermo-induit.

Notre échantillon sera constitué d'une matrice polymère dans laquelle sont dispersés des complexes à transition de spin. Cet échantillon sera alors excité par un laser fonctionnant dans le domaine infrarouge. Nous montrerons alors que l'augmentation de température due à l'absorption de l'énergie laser par le polymère permet d'induire la transition de spin des matériaux dispersés. Après avoir donné un modèle physique expliquant les phénomènes mis en jeu, nous appliquerons ce principe en inscrivant optiquement des informations à la surface des nos échantillons. Cette information pourra être conservée ou effacée, démontrant ainsi la capacité de ce système à enregistrer, stocker et effacer des données inscrites par voie optique.

C'est un matériau à transition de phase qui fera l'objet de la **quatrième partie**. Le  $Ti_3O_5$  est un composé pouvant transiter, de manière réversible, entre une phase métallique et une phase semi-

---

conductrice, sous l'effet d'impulsions laser. Notre banc expérimental sera basé sur une méthode de réflectométrie pompe-sonde. Ceci nous permettra de suivre la cinétique des transitions lorsque l'échantillon est excité par des impulsions nanosecondes. De plus, nous mettrons de nouveau en oeuvre la spectroscopie Raman afin de caractériser l'état de phase du matériau. Un modèle physique sera également proposé, mettant en évidence les différentes étapes de la transition, ainsi que l'effet de la pression dans le changement de phase.

La **cinquième et dernière partie** se focalisera sur l'étude d'un Analogue du Bleu de Prusse le RbMnFe. Ce composé a la propriété de transiter entre deux phases caractérisées par des structures cristallines différentes. La première phase notée Haute Température (HT) a une structure cubique  $F\bar{4}3m$  tandis que la seconde, Basse Température (BT) adopte une structure tétragonale  $I\bar{4}m2$ . Dans les deux cas, le caractère non-centrosymétrique de la structure nous permettra d'envisager la génération d'effets non-linéaires et même de signaux dans le domaine THz. Nous verrons alors que la photo-commutation permet de moduler les propriétés optiques non-linéaires de ce matériau.

Enfin, nous concluons ce manuscrit en rappelant les principaux résultats obtenus durant ces travaux de thèse et proposerons quelques perspectives pouvant mener à des améliorations futures.





# Chapitre 1

## Transition de phase et transition d'état de spin : généralités et présentation des matériaux Analogues du Bleu de Prusse

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1.2</b>	<b>Théorie du champ de ligands</b>	<b>6</b>
<b>1.3</b>	<b>Aspect thermodynamique</b>	<b>9</b>
<b>1.4</b>	<b>Notion de coopérativité</b>	<b>10</b>
1.4.1	Cas des systèmes peu coopératifs	10
1.4.2	Cas des systèmes coopératifs	11
<b>1.5</b>	<b>Transitions photo-induites</b>	<b>14</b>
1.5.1	Effet LIESST	14
1.5.2	L'effet photo-thermo-induit	20
1.5.3	L'effet LD-LISC	28
<b>1.6</b>	<b>Cinétique de la transition d'état de spin : état de l'art</b>	<b>29</b>
1.6.1	Dans des composés à base de Fe(III)	29
1.6.2	Dans des composés à base de Fe(II)	30
<b>1.7</b>	<b>Le Bleu de Prusse et ses analogues</b>	<b>32</b>
1.7.1	Structure des Analogues du Bleu de Prusse	33
1.7.2	Propriétés magnétiques et électroniques des Analogues du Bleu de Prusse	33
<b>1.8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>35</b>

---

### 1.1 Introduction

La notion de transition de spin a été introduite en 1931 lorsque Cambi met en évidence pour la première fois un « comportement magnétique anormal » au cours de son étude sur des composés de Fe(III) [2].

---

Cependant, ce sont les travaux de Griffith en 1956 qui introduisent le concept d'équilibre de spin [3]. Puis, c'est en 1959 que Ballhausen et Liehr, en étudiant des complexes de Ni(II), expliquent que l'origine de cet équilibre réside dans le faible écart énergétique entre les niveaux singulet et triplet de l'ion  $Ni^{2+}$ . Ainsi ils émettent l'hypothèse que la transition de spin est susceptible d'être induite par peuplement de l'état triplet sous l'effet de la température [4].

Cette hypothèse est vérifiée en 1961 par Stoufer sur un complexe à base de Co(II), par un suivi du moment magnétique en fonction de la température [5].

Concernant les complexes à base de Fe(II), il faut attendre 1964 lorsque les travaux de Baker et Bobonich permettent de mettre en évidence la transition d'état de spin de l'ion  $Fe^{2+}$  dans un composé de  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]^{2+}$ . [6]

Finalement, Ewald & al. introduisent la notion de "Spin CrossOver" (SCO) : ils considèrent que le changement d'état de spin a lieu quand l'énergie du champ de ligand est comparable à l'énergie d'appariement des électrons de valence de l'orbitale  $d$  de l'ion  $Fe^{2+}$  [7].

De nos jours, les mécanismes liés aux transitions d'état de spin sont mieux connus. Différentes perturbations extérieures peuvent induire cette transition, telles que la modification de la température, de la pression, du champ magnétique ainsi que l'irradiation lumineuse.

En outre, en plus des transitions d'état de spin, les travaux présentés ici seront orientés vers l'étude plus générale des transitions de phase photo-induites dans divers matériaux. A ce titre, nous nous intéresserons à un autre type de matériau présentant des transitions de phase lorsqu'ils sont soumis à des stimuli externes, ces matériaux étant les analogues du Bleu de Prusse. Il sera donc intéressant de se pencher sur cette famille qui, nous le verrons, de par leur composition et leur structure cristalline sont susceptibles de présenter des propriétés très intéressantes dans le domaine de l'optique telle qu'une réponse non-linéaire du deuxième ou du troisième ordre.

## 1.2 Théorie du champ de ligands

La transition d'état de spin peut exister dans les complexes métalliques où l'ion métallique central présente une configuration électronique  $3d^n$ , où  $n \in \mathbb{R}$  avec  $n = 4 - 7$ .

Nous nous intéresserons ici au cas de l'ion  $Fe^{2+}$ , qui présente la configuration électronique  $[Ar]4s^03d^6$ . Il comporte donc 6 électrons de valence sur la couche  $3d$ , répartis sur les orbitales atomiques de telle sorte à minimiser l'énergie potentielle. D'après la règle de Hund, l'énergie potentielle est minimale lorsque le spin total est maximal, soit lorsque les électrons de valence occupent le nombre maximal d'orbitales atomiques avec leurs spins parallèles.

Lorsque le cation  $Fe^{2+}$  est dans un environnement libre, les orbitales  $d$  sont dégénérées mais, le fait de le placer dans un environnement octaédrique ( $Oh$ ) permet la levée de cette dégénérescence et la création de deux niveaux d'énergie : celui de plus basse énergie ( $t_{2g}$ ) regroupant trois orbitales et celui de plus haute énergie ( $e_g$ ) regroupant les deux autres orbitales. L'écart entre ces deux niveaux est déterminé par la force du champ de ligand.

- Lorsque le champ de ligand est fort, la différence de niveaux d'énergie  $\Delta_{BS}$  entre ( $t_{2g}$ ) et ( $e_g$ ) est élevée. Le minimum d'énergie correspond à la configuration pour laquelle les électrons de valence sont appariés sur la même orbitale atomique. La configuration électronique est

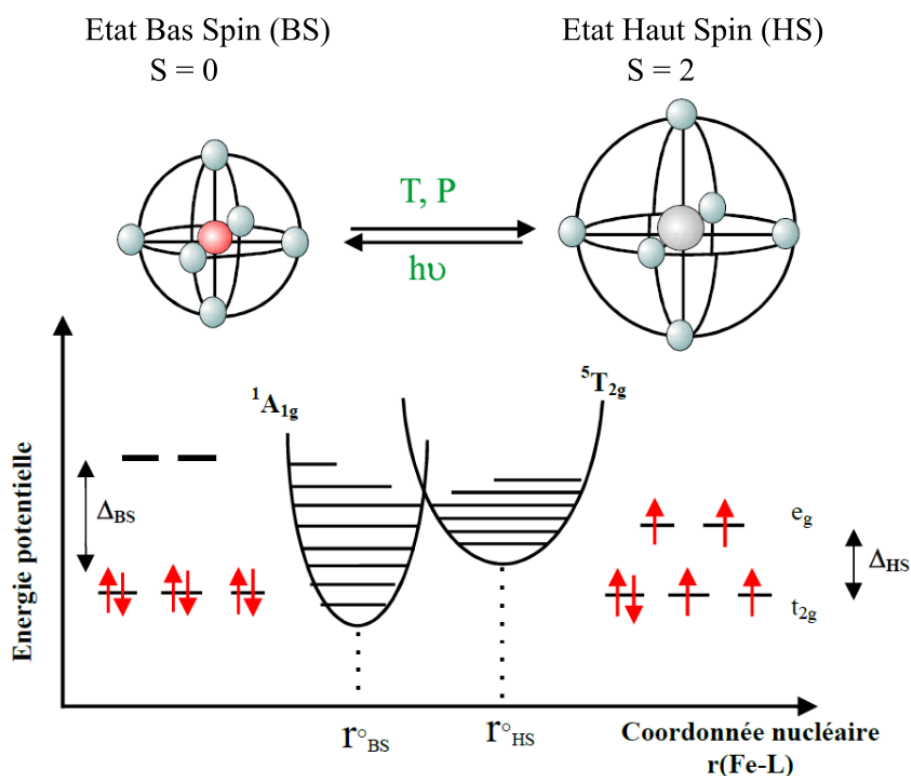


Figure 1.1 – Représentation des deux états de spin de l'ion Fe(II)

$t_{2g}^6 e_g^0$ , le spin résultant est  $S = 0$  et le complexe est dans un état diamagnétique. C'est l'état Bas Spin (BS).

- Lorsque le champ de ligand est faible, la différence  $\Delta_{HS}$  entre les niveaux ( $t_{2g}$ ) et ( $e_g$ ) est faible. Les électrons de valence sont répartis sur toutes les orbitales atomiques en respectant la règle de Hund. Ceci provoque un allongement de la distance Fer-Ligand et donc une augmentation du volume de la molécule. La configuration électronique est  $t_{2g}^4 e_g^2$ , le spin résultant est  $S = 2$  et le complexe est dans un état paramagnétique. C'est l'état Haut Spin (HS).

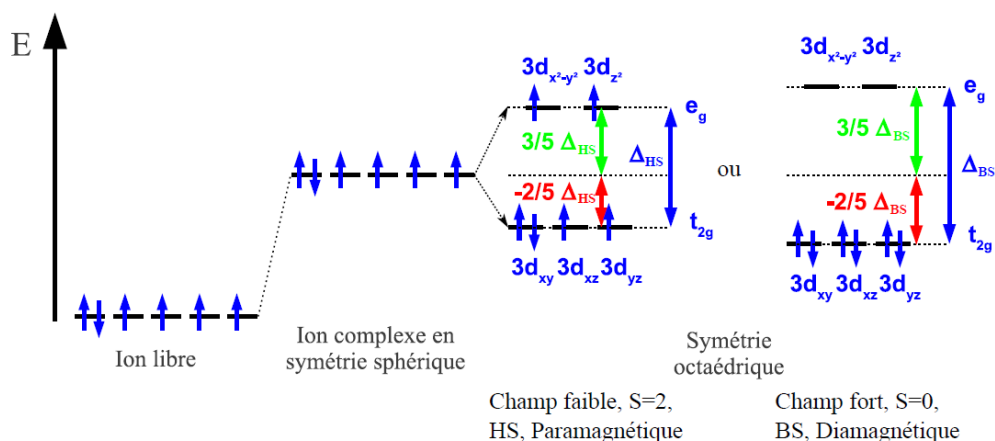


Figure 1.2 – Configuration électronique de l'ion Fe(II) selon son environnement.

Pour déterminer si la transition d'état de spin est possible, il convient de calculer l'énergie potentielle de chacune des configurations,  $BS$  et  $HS$ . Soit  $P$  l'énergie d'appariement de deux électrons de valence de la même orbitale atomique, l'énergie potentielle de l'état  $BS$  vaut :

$$E_{BS} < 6\left(-\frac{2}{5}\right)\Delta_{BS} + 3P = -\frac{12}{5}\Delta_{BS} + 3P \quad (1.1)$$

L'énergie potentielle de l'état  $HS$  est alors :

$$E_{HS} = 4\left(-\frac{2}{5}\right)\Delta_{HS} + 2\left(\frac{3}{5}\right)\Delta_{HS} + P = -\frac{2}{5}\Delta_{HS} + P \quad (1.2)$$

Pour que l'état BS soit de plus faible énergie que l'état HS, soit  $E_{BS} < E_{HS}$ , il faut que :

$$P < \frac{1}{5}(6\Delta_{BS} - \Delta_{HS}) \quad (1.3)$$

La valeur de  $\Delta$ , représentant la force du champ de ligand, dépend de la nature du ligand ainsi que de la distance  $r$  entre le cation central et le ligand.

Dans le cas d'un ligand neutre, la force du champ de ligand peut-être exprimée en fonction de la distance  $r$  ainsi que du moment dipolaire  $\mu$  de la liaison Fer-Ligand (notée  $Fe - L$ ) :

$$\Delta \propto \frac{\mu}{r^6} \quad (1.4)$$

Si l'on considère que le moment dipolaire du ligand est identique dans les états BS et HS, soit dans les deux configurations électroniques, alors le rapport des champs de ligand se réduit à :

$$\frac{\Delta_{BS}}{\Delta_{HS}} \propto \left(\frac{r_{HS}}{r_{BS}}\right)^6 \quad (1.5)$$

Dans l'état HS, les orbitales non-liantes sont occupées et repoussent les orbitales des ligands de la sphère de coordination octaédrique ainsi, la distance  $Fe - L$  est plus importante dans l'état HS que dans l'état BS.

Dans l'état BS, ce sont les niveaux liants qui sont majoritairement peuplés, ce qui favorise le transfert d'électrons vers le ligand et renforce la liaison  $Fe - L$ .

La valeur moyenne de cette distance est estimée à 2.0 Å dans l'état BS et à 2.2 Å dans l'état HS. L'estimation numérique de (1.5) donne donc :

$$\frac{\Delta_{BS}}{\Delta_{HS}} \approx 1.77 \quad (1.6)$$

Cette estimation dans l'équation (1.3) permet de déduire que le complexe est dans l'état  $BS$  si  $\Delta_{BS} \geq P$ . Lorsque  $\Delta_{BS} \approx P$ , la différence d'énergie entre les états  $BS$  et  $HS$  est faible, la transition d'un état à l'autre devient possible ; ceci représente la condition requise pour que la transition de spin existe : le champ de ligand doit être intermédiaire entre un champ faible et un champ fort. Une telle zone intermédiaire est très étroite (voir tableau 1.1). Cette condition explique le petit nombre de complexes à transition d'état de spin par rapport au nombre de complexes de coordination existants qui sont soit diamagnétiques soit paramagnétiques.

	<i>HS</i>	<i>HS</i> ⇌ <i>BS</i>	<i>BS</i>
$\Delta_{HS} (cm^{-1})$	< 11000	11500 - 12500	
$\Delta_{BS} (cm^{-1})$		19000 - 21000	> 21500

**Table 1.1** – Valeurs des champs cristallins associés aux différents états pour le complexe  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$

### 1.3 Aspect thermodynamique

Nous nous sommes précédemment attaché à une description de la transition d'état de spin basée sur une approche moléculaire.

D'un point de vue macroscopique, la transition de spin peut être décrite en utilisant les lois de la thermodynamique. Le changement d'état de spin correspond à un équilibre physique entre l'état *BS* et l'état *HS*, régit par la variation d'enthalpie libre  $\Delta G_{BS \rightarrow HS}$  :

$$\Delta G_{BS \rightarrow HS} = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S \quad (1.7)$$

où  $\Delta H$  est la variation d'enthalpie,  $T$  la température et  $\Delta S$  la variation d'entropie de la transition.

La variation d'enthalpie  $\Delta H$  est le résultat de plusieurs contributions telles que :

$$\Delta H = \Delta H_{el} + \Delta H_{vib}(intra) + \Delta H_{vib}(inter) \quad (1.8)$$

où  $\Delta H_{el}$  est la contribution électronique, estimée à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta H_{vib}(intra)$ , la contribution vibrationnelle intramoléculaire, estimée à  $100 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta H_{vib}(inter)$ , la contribution vibrationnelle intermoléculaire estimée à  $10 \text{ cm}^{-1}$  [8]. Ainsi, en première approximation,  $\Delta H$  ne dépend que de la contribution électronique.

De même, la variation d'entropie  $\Delta S$  dépend de la variation d'entropie électronique  $\Delta S_{el}$  et vibrationnelle  $\Delta S_{vib}$ .

- $\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} + \Delta S_{el}^{orb}$  où  $\Delta S_{el}^{spin}$  est la variation d'entropie due au changement d'état de spin et  $\Delta S_{el}^{orb}$  est due au moment orbital. Ces deux contributions s'expriment par le rapport de dégénérescence des états respectifs. Dans le cas d'une symétrie octaédrique parfaite, les deux contributions sont à prendre en compte mais, dans le cas du Fe(II), la symétrie autour de l'ion étant plus basse, la dégénérescence de l'orbitale est levée et  $\Delta S_{el}^{orb}$  devient négligeable.
- $\Delta S_{vib} = \Delta S_{vib}^{intra} + \Delta S_{vib}^{res}$  où  $\Delta S_{vib}^{intra}$  est due au changement des vibrations intramoléculaires et  $\Delta S_{vib}^{res}$  est due au changement des vibrations de réseau. Dans le cas du Fe(II), on a  $48 \text{ J.mol.K}^{-1} < \Delta S_{vib}^{intra} < 86 \text{ J.mol.K}^{-1}$ .

La sphère de coordination dans l'état *BS* étant plus régulière que dans l'état *HS*, la transition *BS* → *HS* d'une molécule s'accompagne toujours d'une augmentation de l'entropie. Les variations

d'enthalpie et d'entropie sont positives.

On peut ainsi déduire de l'équation (1.7) une température pour laquelle la proportion de molécules dans l'état BS et dans l'état HS est la même. On note cette température  $T_{1/2}$ . Dans ce cas,  $\Delta G_{BS \rightarrow HS} = 0$  et  $T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ . En fonction de la température, trois cas sont à distinguer :

- Pour  $T < T_{1/2}$  : L'enthalpie libre dans l'état BS est inférieure à celle dans l'état HS. Le système est alors majoritairement dans l'état BS.
- Pour  $T = T_{1/2}$  : Il y a autant de molécules dans l'état BS que de molécule dans l'état HS, la variation d'enthalpie libre est nulle.
- Pour  $T > T_{1/2}$  : L'enthalpie libre dans l'état HS est inférieure à celle dans l'état BS. Le système est alors majoritairement dans l'état HS.

Il devient donc intéressant de déterminer comment la fraction HS varie en fonction de la température et ce, que ce soit dans le cas de molécules isolées ou dans le cas de molécules en interactions. Pour cela, on introduit un paramètre, la coopérativité, décrivant les interactions intermoléculaires

## 1.4 Notion de coopérativité

### 1.4.1 Cas des systèmes peu coopératifs

Dans un milieu suffisamment dilué, l'état de spin d'une molécule n'affecte pas celui de ses voisines, il n'y a alors pas de coopérativité. Ce cas peut être approché lorsque l'on dilue des molécules à transition de spin en solution. Soient  $x_{HS}$  et  $x_{BS}$  les fractions molaires respectivement des états HS et BS et  $S_{mix}$  l'entropie de mélange d'une solution de molécules BS et HS. L'enthalpie libre du système est :

$$\begin{aligned} G &= x_{HS}G_{HS} + x_{BS}G_{BS} - TS_{mix} \\ \text{avec } S_{mix} &= -R[x_{BS} \ln(x_{BS}) + x_{HS} \ln(x_{HS})] \\ \text{et } 1 &= x_{BS} + x_{HS} \end{aligned} \quad (1.9)$$

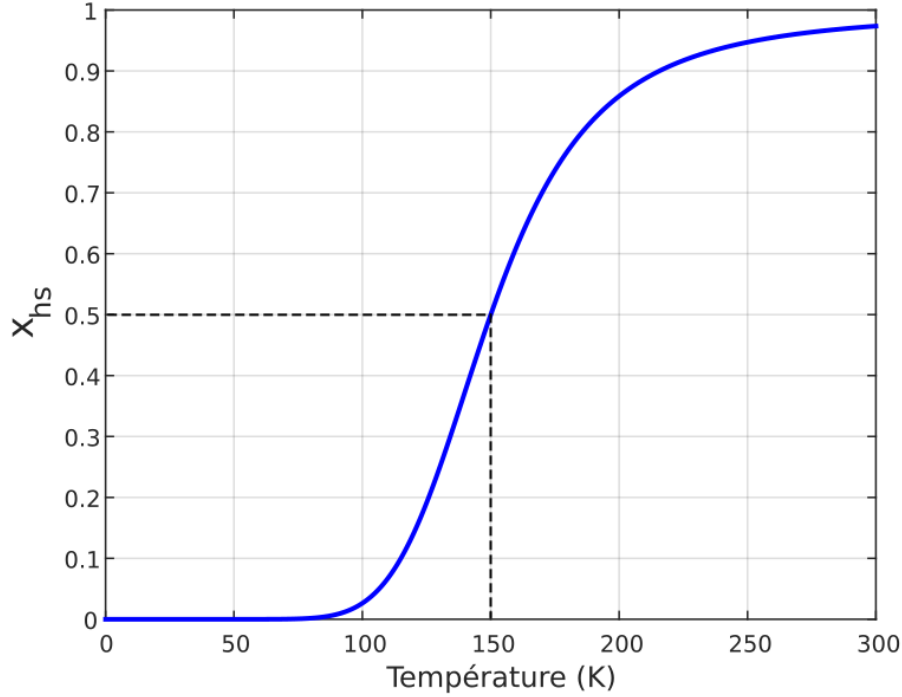
En prenant  $G_{BS} = 0$  (origine des énergies), et  $\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T\Delta S$ , l'équation (1.9) devient :

$$G = x_{HS}\Delta H - RT[(x_{HS} - 1) \ln(1 - x_{HS}) - x_{HS} \ln(x_{HS}) + x_{HS} \frac{\Delta S}{R}] \quad (1.10)$$

A partir de la condition d'équilibre  $\left(\frac{\partial G}{\partial x_{HS}}\right)_{T,P} = 0$ , on peut exprimer l'évolution de la fraction HS en fonction de la température.

$$x_{HS} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}}\right)\right]} \quad (1.11)$$

On peut alors tracer l'évolution de  $x_{HS}$  en fonction de la température. Pour  $T_{1/2} = 150$  K et  $\Delta H = 600$  cm<sup>-1</sup>, correspondant à des valeurs typiques pour un composé à transition de spin [9], on obtient l'évolution visible en figure 1.3, où la transition d'état de spin thermique sans coopérativité est graduelle et s'effectue sur une large plage de température.



**Figure 1.3** – Variation de la fraction molaire de l'état HS dans un système sans interactions intermoléculaires obtenue à partir de l'équation (1.11)

### 1.4.2 Cas des systèmes coopératifs

Par opposition avec le cas précédent, la transition d'état de spin avec coopérativité concerne les milieux suffisamment denses pour que l'état magnétique d'une molécule soit affecté par celui de ses voisines, comme cela se produit par exemple dans les cristaux moléculaires ou les poudres. La modélisation des interactions intermoléculaires a été proposée par Slichter et Drickamer par l'introduction d'un paramètre phénoménologique  $\Gamma$  dans l'équation (1.10) [10]. Elle s'écrit alors :

$$G = x_{HS}G_{HS} + x_{BS}G_{BS} - TS_{mix} + \Gamma x_{HS}x_{BS} \quad (1.12)$$

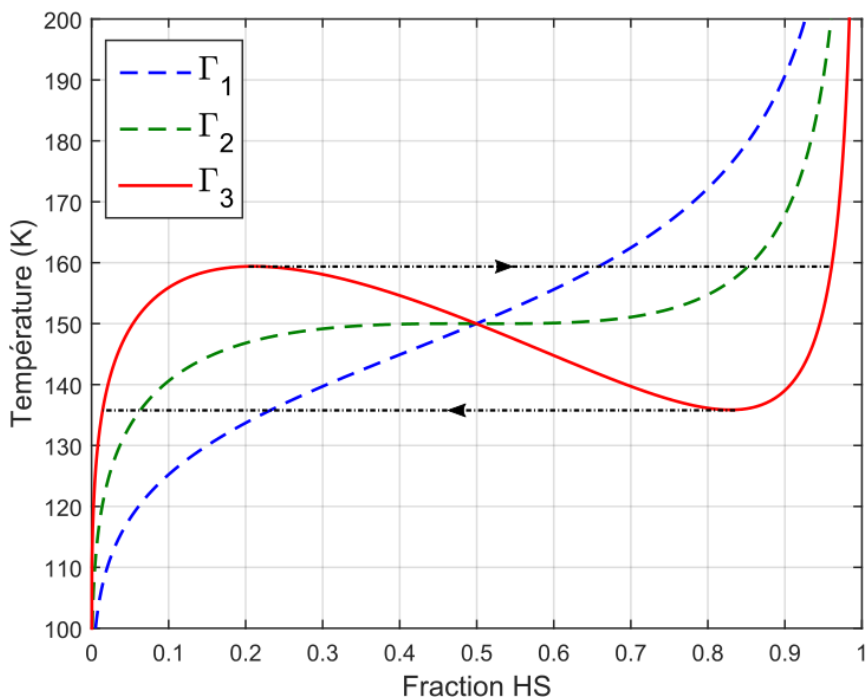
avec  $S_{mix} = -R[x_{BS} \ln(x_{BS}) + x_{HS} \ln(x_{HS})]$

La condition d'équilibre  $\left(\frac{\partial G}{\partial x_{HS}}\right)_{T,P} = 0$ , nous permet d'exprimer l'évolution de la fraction HS en fonction de la température. La résolution devient dans ce cas plus complexe et on ne peut plus

exprimer la fraction HS en fonction de la température de manière analytique. On peut cependant exprimer la température en fonction de la fraction HS ainsi :

$$T(x_{HS}) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2x_{HS})}{R \ln\left(\frac{1-x_{HS}}{x_{HS}}\right) + \Delta S} \quad (1.13)$$

On représente graphiquement cette équation pour  $\Gamma = (104, 208 \text{ et } 300) \text{ cm}^{-1}$  avec les paramètres  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$  [9].



**Figure 1.4** – Évolution de la température en fonction de la fraction HS pour différentes valeurs de  $\Gamma$ .

Lorsque le paramètre de coopérativité est faible ( $\Gamma_1$ ), la transition d'état de spin reste graduelle. Elle devient plus abrupte pour  $\Gamma_2 = 2RT_{1/2}$ . Au delà de cette valeur seuil, l'évolution présente une hystérésis ( $\Gamma_3$ ) (Figure 1.4).

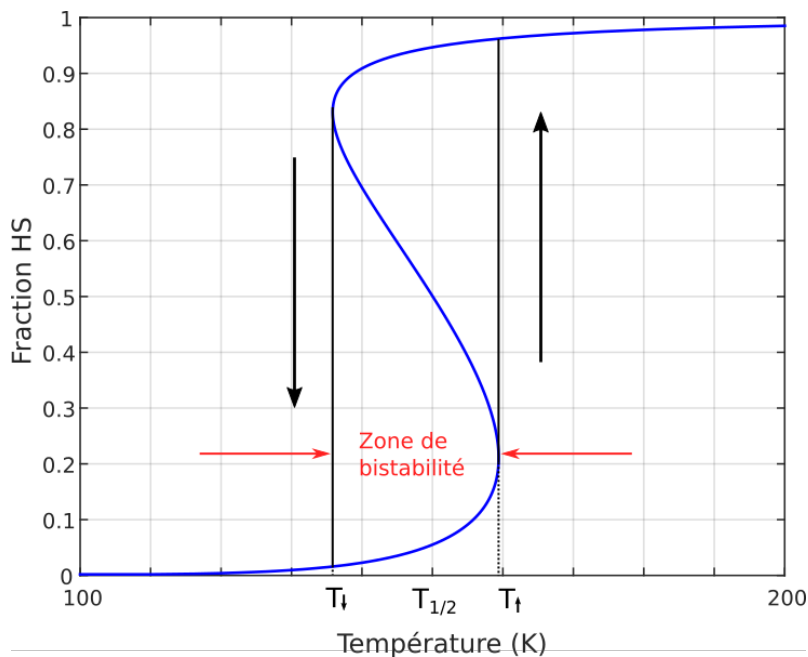
Ainsi, lorsque le système est suffisamment coopératif, il existe une zone de bistabilité thermique, dans laquelle le composé est peuplé majoritairement soit de molécules dans l'état BS, soit de molécules dans l'état HS, selon son histoire (Figure 1.5).

La nature bistable des composés à transition de spin peut également être illustrée à partir de l'enthalpie libre. En reprenant l'équation (1.12), on obtient la représentation en figure 1.6, avec les paramètres suivants :  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ .

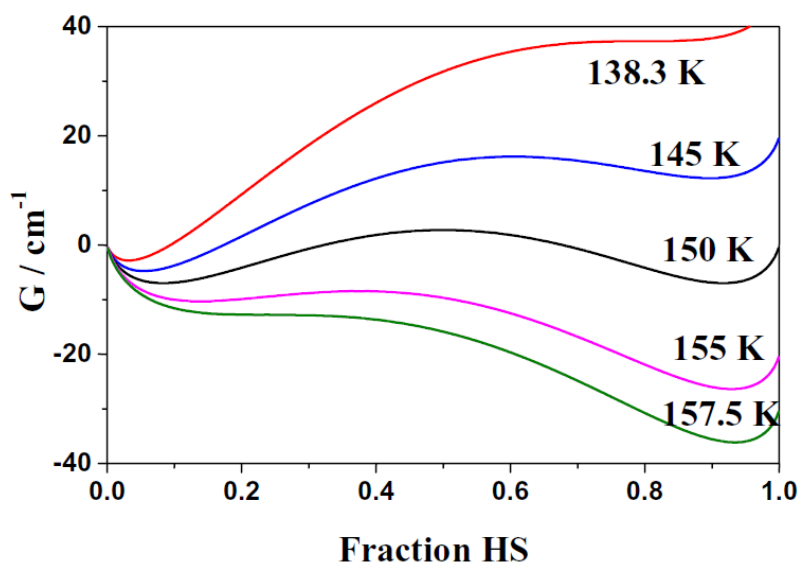


On note ici deux positions d'équilibre, l'une stable l'autre métastable.

- Lorsque  $T < T_{1/2}$ , la position d'équilibre stable correspond à un système majoritairement peuplé de molécules dans l'état BS, tandis que la position métastable correspond à un système peuplé de molécules dans l'état HS.
- Lorsque  $T > T_{1/2}$ , l'état stable correspond à des molécules dans l'état HS et l'état métastable, à des molécules dans l'état BS.



**Figure 1.5** – Évolution de la fraction HS en fonction de la température pour un système fortement coopératif avec  $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$



**Figure 1.6** – Enthalpie libre en fonction de la fraction HS avec  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ .

---

## 1.5 Transitions photo-induites

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, le premier type de transition d'état de spin à avoir été étudié est la transition d'état de spin thermo-induite. D'autres méthodes permettent d'induire de telles transitions, nous citerons par exemple l'effet de la pression ou d'un champ magnétique. Ici, nous nous intéresserons plus particulièrement aux transitions induites par effets optiques. Parmi ceux-ci, on peut citer l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping), l'effet photo-thermo-induit ainsi que l'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change).

### 1.5.1 Effet LIESST

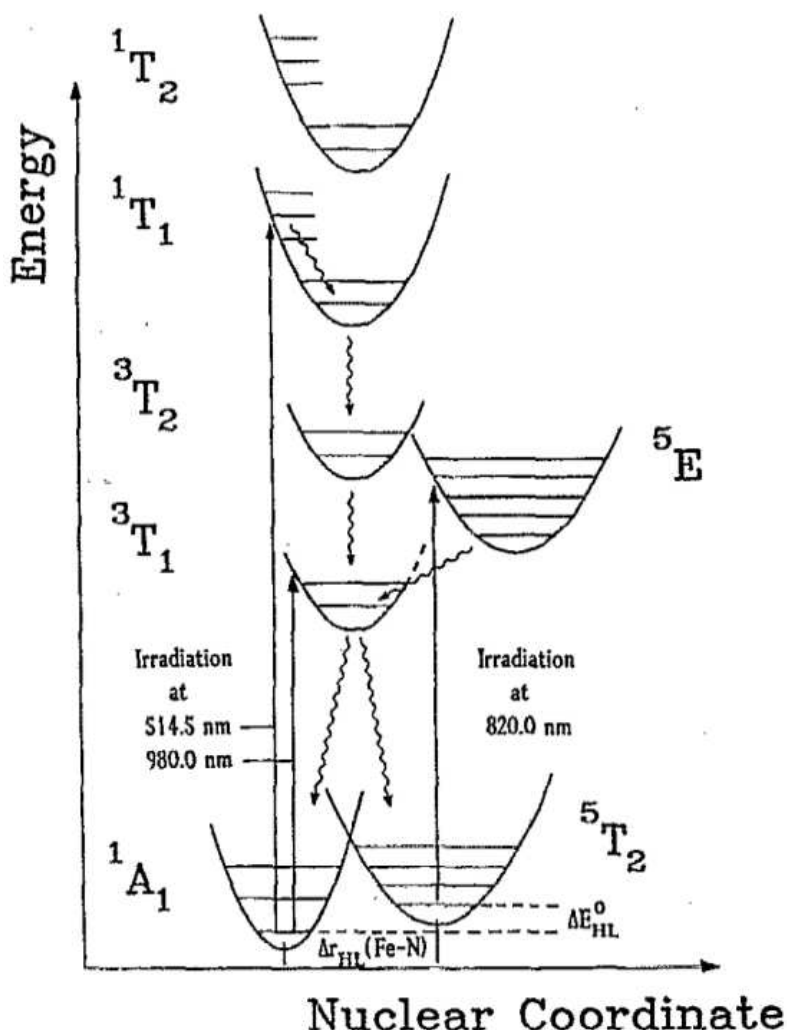
L'effet LIESST, ou *Light-Induced Excited Spin State Trapping* consiste à piéger des molécules dans l'état HS à des températures pour lesquelles l'état BS est stable. Il s'agit alors d'exciter la bonne transition électronique afin de délocaliser les électrons de valence du cation métallique. L'irradiation doit donc se faire dans la bande d'absorption adéquate du composé. Un composé à transition de spin présente deux bandes d'absorption principales : une bande d'absorption correspondant au transfert de charge du métal vers le ligand nommée *MLCT* pour *Metal to Ligand Charge Transfer*, ainsi qu'une bande d'absorption *d-d*, correspondant à l'excitation des électrons *d* du fer.

- L'excitation de la MLCT consiste à transférer un électron de valence du cation métallique vers un ligand modifiant ainsi le champ de ligands du complexe. En réponse à cela, le complexe va se désexciter soit de manière radiative (par fluorescence), soit de manière non-radiative par succession de croisements inter-systèmes. La configuration électronique du complexe se modifie et il change d'état de spin pour passer dans l'état HS. Il est également possible d'obtenir l'effet inverse, nommé *reverse-LIESST* dans lequel, en excitant la bande MLCT d'un complexe dans l'état HS, on provoque une relaxation non-radiative du système vers l'état BS.
- L'excitation de la bande d-d, lorsque le complexe est dans l'état BS, consiste à promouvoir un électron de l'orbitale  $t_{2g}$  de plus basse énergie vers l'orbitale  $e_g$  de plus haute énergie. De même, si le complexe est dans l'état HS, l'exciter dans la bande d-d a pour effet de promouvoir un électron de l'orbitale  $e_g$  (haute énergie) vers l'orbitale  $t_{2g}$  (basse énergie)

#### 1.5.1.1 Effet LIESST dans les cristaux

En 1984, Decurtins & al. découvrent l'effet LIESST dans des cristaux du complexe de  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  [11]. Ce composé est stable dans l'état HS à température ambiante et dans l'état BS à basse température. Les cristaux étaient maintenus à une température  $T = 20$  K (soit dans l'état BS) et irradié de manière continue à  $\lambda = 514$  nm, longueur d'onde correspondant à une bande d'absorption du composé, présente dans l'état BS et absente dans l'état HS. Ils purent ainsi peupler un état HS du complexe pendant un temps supérieur à  $10^6$  s. En 1986 Hauser démontre la réversibilité du processus en irradiant le même complexe, dans l'état HS à  $\lambda = 820$  nm. Il transite alors de l'état HS vers l'état BS. C'est l'effet *reverse-LIESST* [12]. Hauser propose également un mécanisme

pour expliquer les effets LIESST et reverse-LIESST, s'appuyant sur un diagramme énergétique de Jablonsky et faisant intervenir une série de croisements inter systèmes successifs (figure 1.7).

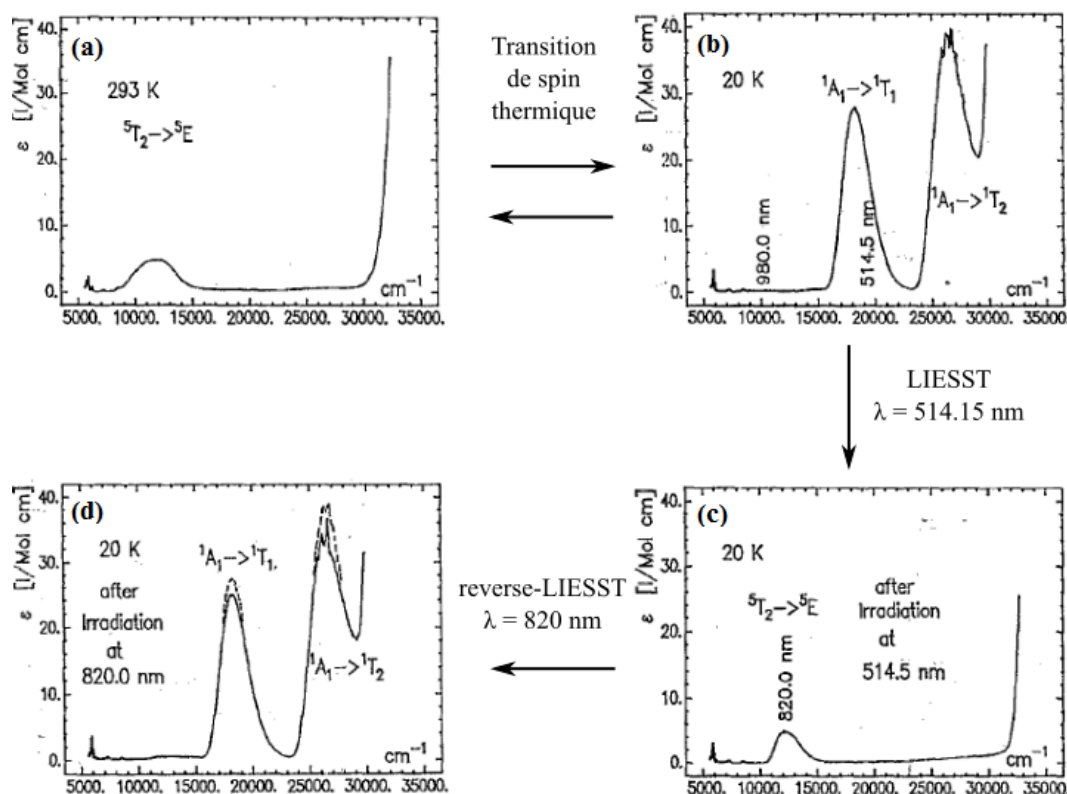


**Figure 1.7** – Diagramme de Jablonsky illustrant les effets LIESST et reverse-LIESST dans un composé de  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ . L'état BS correspond à l'état singulet  $^1A_1$  et l'état HS correspond à l'état quintuplet  $^5T_2$ . Les flèches droites représentent des transitions électroniques ; les flèches ondulées représentent des désexcitations non-radiatives.

Lorsque le complexe est irradié à 514 nm, la molécule passe de l'état  $^1A_1$  à l'état excité  $^1T_1$ . Il relaxe alors vers l'état triplet  $^3T_1$ , via des croisements inter-systèmes. Puis, celui-ci relaxe à son tour soit vers l'état HS  $^5T_2$ , soit vers l'état BS  $^1A_1$ . Les molécules ayant relaxé vers l'état HS métastable  $^5T_2$  y sont alors piégées tant que la barrière énergétique séparant l'état HS de l'état BS est supérieure à l'énergie d'agitation thermique. On comprend ainsi pourquoi l'état HS photo-induit n'est métastable qu'à très basse température. En effet, à partir d'une température seuil,  $T_{LIESST}$ , l'agitation thermique devient prépondérante et le système relaxe toujours vers l'état BS. De manière analogue, l'effet reverse-LIESST, conduit par une irradiation à 820 nm permet le peuplement de l'état excité  $^5E$  qui relaxe via des croisements inter-systèmes vers l'état triplet  $^3T_1$ . Puis, la relaxation  $^3T_1 \rightarrow ^1A_1$  assure le retour à l'état BS.

En 1991, Hauser complète son étude par la mesure des spectres d'absorption stationnaire UV-Visible d'un cristal de  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ , ainsi que présentés en figure (1.8) [13]

- Dans l'état HS, à  $T = 293$  K le spectre du composé présente une bande d'absorption à 820 nm correspondant à la bande d-d du fer dans l'état HS et attribuée à la transition électronique  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ .
- Lorsque le composé est refroidi à  $T = 20$  K, il passe dans l'état BS. La bande à 820 nm disparaît alors que deux nouvelles bandes apparaissent, l'une d'elle étant centrée à 514 nm correspondant à la bande d-d du fer dans l'état BS et attribuée à la transition électronique  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ .
- Le composé est alors irradié dans cette bande, à 514 nm et toujours à  $T = 20$  K. Le spectre obtenu correspond alors parfaitement au spectre de l'état HS, confirmant ainsi la photo-commutation  $BS \rightarrow HS$  du composé.
- Depuis cet état, le composé est de nouveau irradié, à 820 nm et on retrouve le spectre de l'état BS, démontrant la photo-commutation  $HS \rightarrow BS$ .

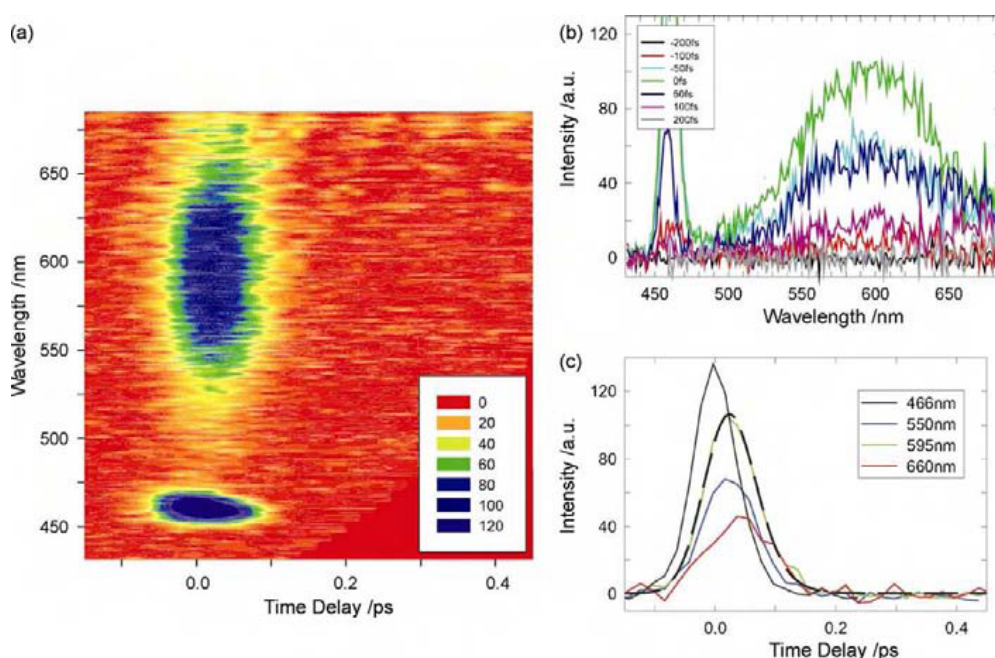


**Figure 1.8** – Spectres d'absorption du  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  : (a) état HS à  $T = 293$  K, (b) état BS à  $T = 20$  K, (c) état HS photo-induit à  $\lambda = 514.5$  nm et  $T = 20$  K, (d) état BS photo-induit à  $\lambda = 820$  nm et  $T = 20$  K

Il est à noter que le modèle de Hauser décrit les phénomènes intervenant à l'échelle moléculaire, ce qui exclut la prise en compte de la coopérativité. Pour cela, il faut passer à une description macroscopique, basée sur des fonctions thermodynamiques ainsi que nous l'avons vu dans la partie 1.4.2. Il devient alors intéressant d'explorer ces phénomènes dans un environnement où les effets de coopérativité ne sont pas prépondérants, par exemple en solution, lorsque les molécules sont isolées les unes des autres.

### 1.5.1.2 Effet LIESST en solution

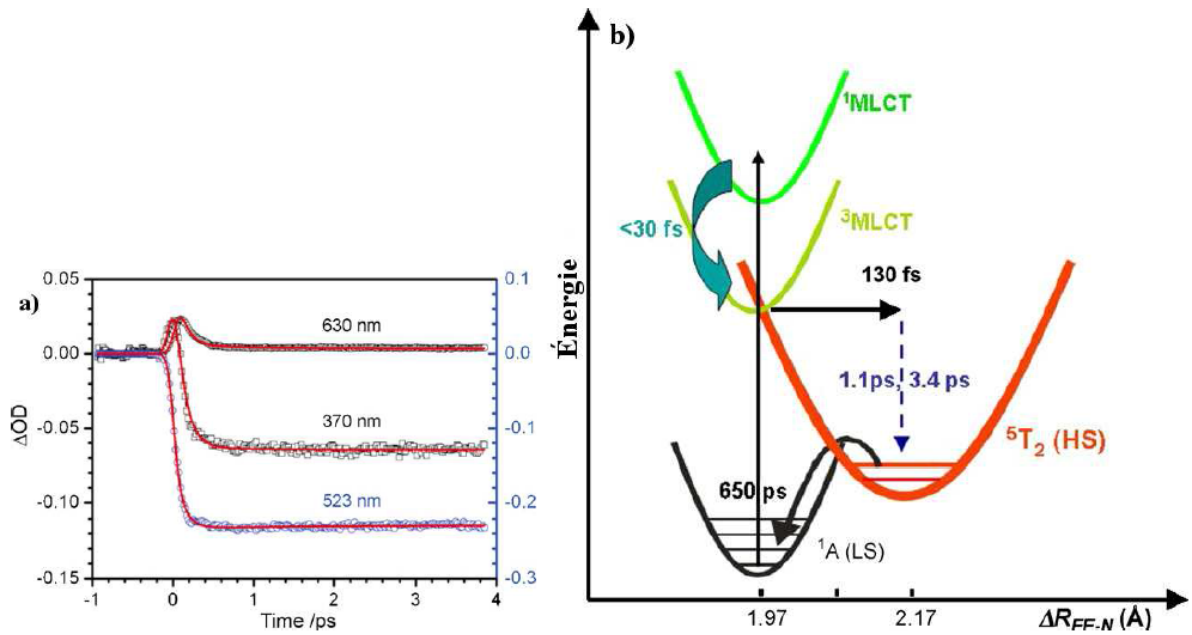
En 1982, soit antérieurement aux travaux de Decurtins et Hauser, McGarvey avait mis en évidence l'effet LIESST [14]. En irradiant un complexe à transition de spin de Fe(II) dans sa MLCT, il montre la possibilité d'induire une population transitoire dans l'état HS. Cependant, il ne s'agit pas là d'un réel effet LIESST étant donné que la molécule n'est pas piégée dans l'état HS mais relaxe très rapidement vers l'état BS. Plus tard, les travaux de M. Chergui sur des complexes de  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  ( $bpy = 2, 2 - bipyridine$ ) en solution permettent une mise en évidence plus précise de l'effet LIESST. Pour cela, il effectue des mesures ses spectres d'absorption transitoires dans le domaine UV-Visible, ainsi que des mesures de fluorescence résolues en temps. Le principe de la mesure consiste à exciter un échantillon à  $\lambda = 400$  nm (bande MLCT dans l'état BS), obtenue à partir d'une onde à 800 nm doublée en fréquence. Le signal de fluorescence est alors sommé en fréquence avec un laser à 800 nm et il obtient ainsi une carte de l'évolution de la fluorescence au cours du temps (Figure 1.9).



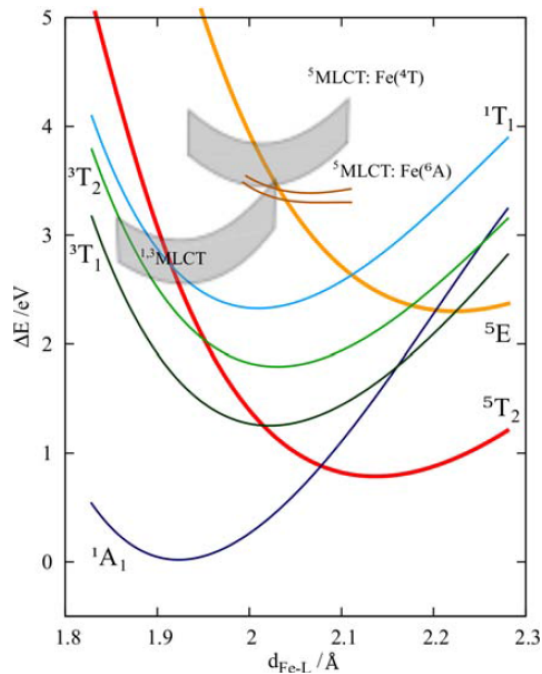
**Figure 1.9** – (a) Carte de fluorescence du complexe  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  après irradiation à 400 nm. (b) Spectres de fluorescence pour différents délais (coupes verticales de (a)). (c) Évolution de la fluorescence en fonction du temps (coupes horizontales de (a)).

Le signal intense centré autour de 600 nm serait alors dû à la contribution de deux bandes : la fluorescence de  $^1MLCT$  à 600 nm et la phosphorescence de la  $^3MLCT$  à 660 nm. La partie c) de la figure permet à Chergui d'estimer la durée de vie de l'état  $^1MLCT$  à  $(30 \pm 10)$  fs. Il effectue également des mesures d'absorption transitoires sur le composé. Pour cela, il pompe l'échantillon à 400 nm et le sonde à 370 nm, 523 nm et 630 nm. Il peut ainsi en déduire les durées de vie des états  $^3MLCT$  et  $^5T_2$  et :  $^3MLCT \rightarrow ^5T_2$  à  $(115 \pm 10)$  fs ;  $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$  à  $(665 \pm 35)$  ps (Figure 1.10(a)). Cela signifie que l'état métastable HS est piégé durant 665 ps et se désexcite vibrationnellement par collision avec les molécules du solvant. Les mesures d'absorption transitoires dans le proche UV, correspondant à la région spectrale d'absorption des états excités, ont permis à Chergui d'estimer les temps de relaxation vibrationnelle après le peuplement de l'état  $^5T_2$ . Ces informations ont conduit à l'élaboration d'un schéma complet de l'effet LIESST dans le

complexe de  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ , partant de l'excitation de la bande  $^1MLCT$  jusqu'au peuplement de l'état  $^5T_2$  et sa relaxation vers l'état  $^1A_1$  (Figure 1.10(b))



**Figure 1.10** – a) Cinétiques d'absorption transitoires du  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  pompé à 400 nm et sondé à 370 nm, 523 nm et 630 nm. b) Schéma des niveaux d'énergies illustrant les processus d'excitation et de relaxation non-radiative lors de l'effet LIESST



**Figure 1.11** – Représentation théorique des niveaux d'énergie du complexe de  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  en fonction de la distance Fer-Ligand

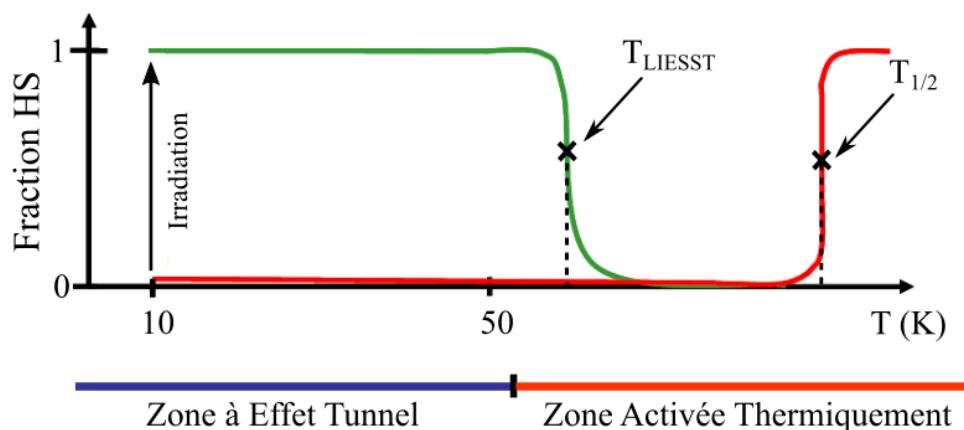
**Calculs théoriques des niveaux d'énergie** : Les diagrammes d'énergies vus dans les parties précédentes sont issus d'observations expérimentales. La détermination des emplacements exacts des différents niveaux d'énergies des molécules à transition de spin nécessite l'utilisation de calculs théoriques et donc de simulations numériques. Nous ne détaillerons pas ici ces calculs, ces derniers dépassant l'objet du présent manuscrit, nous noterons cependant que ces calculs ne font pas intervenir les paramètres expérimentaux tels que la température ou la nature des solvants. Ils ne peuvent donc pas coïncider parfaitement avec la réalité mais donnent une idée suffisamment précise des mécanismes régissant la transition d'état de spin. Pour preuve, les calculs réalisés par De Graaf et Sousa [15] pour les complexes de  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  donnent des schémas des niveaux énergétiques en adéquation avec les données expérimentales de Chergui (Figure 1.11).

### 1.5.1.3 Effet LIESST et température

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, l'effet LIESST ne peut être réalisé qu'à très basse température, car l'état HS métastable induit par effet LIESST ne peut exister et persister que si l'énergie d'agitation thermique est plus basse que la barrière de potentiel séparant les deux états de spin. Dans cette zone de température, la relaxation est très lente (de l'ordre de  $10^6$  s) et, d'après la théorie multiphonon non-adiabatique, la relaxation n'est plus dépendante de la température lorsque celle-ci est très basse [12] [16] [17] [18]. On parle alors de relaxation par effet tunnel. Lorsque la température augmente, la relaxation est thermiquement activée (Figure 1.12) et se produit sur une durée beaucoup plus courte ( $< 1$  s). Cette limite en température est caractérisée par une température seuil, introduite par J.-F. Létard en 1998 et noté  $T_{LIESST}$  [19]. Ce paramètre permet alors donc de distinguer deux cas :

- Lorsque  $T < T_{LIESST}$ , la photo-commutation peut être réalisée par voie électronique, c'est-à-dire par effet LIESST.
- Lorsque  $T > T_{LIESST}$ , la photo-commutation est activée par effet thermique.

Ce dernier point constituera l'objet de la section suivante.

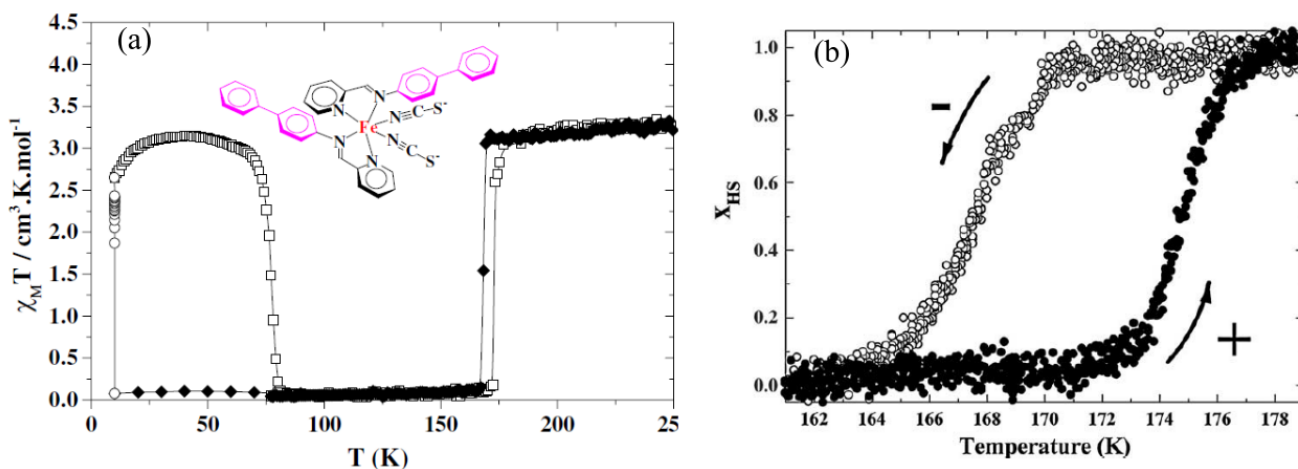


**Figure 1.12** – Représentation schématique des zones d'activations de la photocommutation par effet tunnel ou thermique en fonction de  $T_{LIESST}$

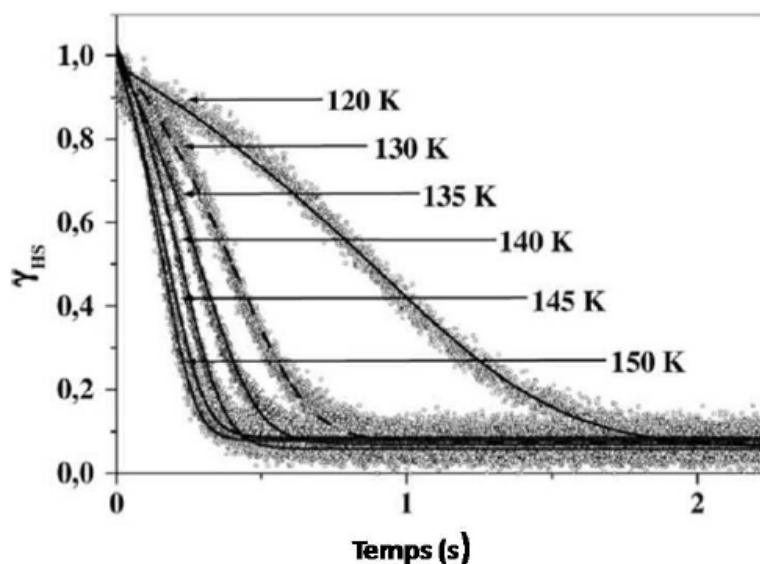


## 1.5.2 L'effet photo-thermo-induit

Nous avons donc établi que, au-delà d'une température seuil  $T_{LIESST}$ , la photo-commutation des complexes à transition de spin est activée par effet thermique. De plus, cette transition peut être accompagnée de l'apparition d'une boucle d'hystérésis thermique (Figure 1.5), celle-ci se révélant particulièrement intéressante dans des applications liées au stockage de l'information. Afin de guider notre analyse de ce phénomène, prenons l'exemple du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ , que nous retrouverons au chapitre 2 et qui a déjà fait l'objet de nombreuses études [20] [21] [22]. A l'état solide, le complexe  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  présente une transition d'état de spin abrupte et une boucle d'hystérésis thermique centrée autour de 170 K et large de 8 K.(Figure 1.13 (b)).



**Figure 1.13** – (a) Représentation de la molécule de  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  et variation du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température.(b) Courbe d'hystérésis du composé centrée à 170 K



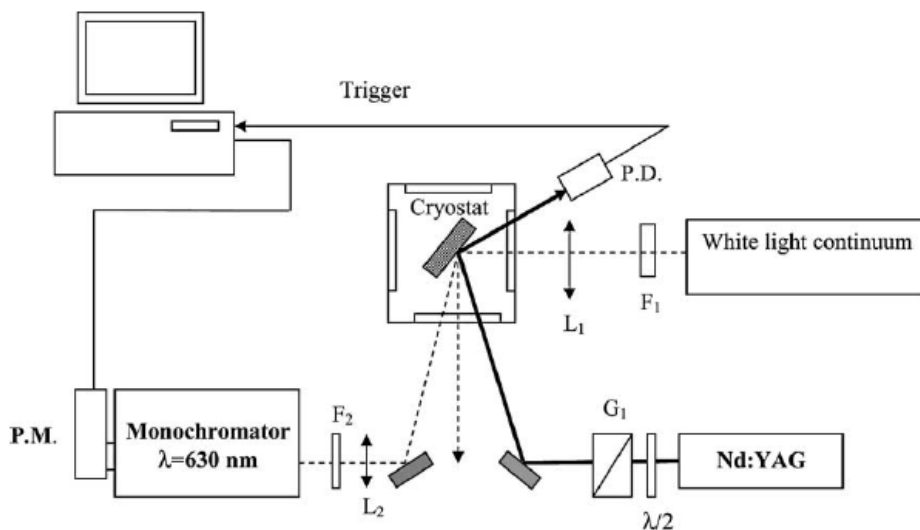
**Figure 1.14** – Relaxation de l'état HS photo-induit dans un composé de  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  pour  $T > T_{LIESST}$ . Plus la température augmente, plus la durée de vie de l'état HS transitoire est courte.



La Figure 1.13.(a) nous renseigne également sur le comportement de la molécule sur une large plage de température.

- $T < T_{LIESST} = 80$  K, la barrière de potentiel entre les états BS et HS est supérieure à l'énergie d'agitation thermique, une transition d'état de spin permanente par effet LIESST est alors possible.
- $80 \text{ K} < T < 164$  K, l'énergie d'agitation thermique devient supérieure à la barrière de potentiel entre les états BS et HS, le système bascule alors vers l'état de plus basse énergie BS. Il est ici possible d'induire optiquement une population HS mais uniquement de manière transitoire. La durée de vie de l'état HS devient de plus en plus courte, à mesure que l'on approche de la boucle d'hystérésis (Figure 1.14).
- $164 \text{ K} < T < 176$  K, le système présente une zone de bistabilité, caractérisée par une boucle d'hystérésis thermique, dans laquelle le composé est susceptible d'exister dans les deux états selon son histoire.
- $T > 176$  K, le composé est dans l'état HS.

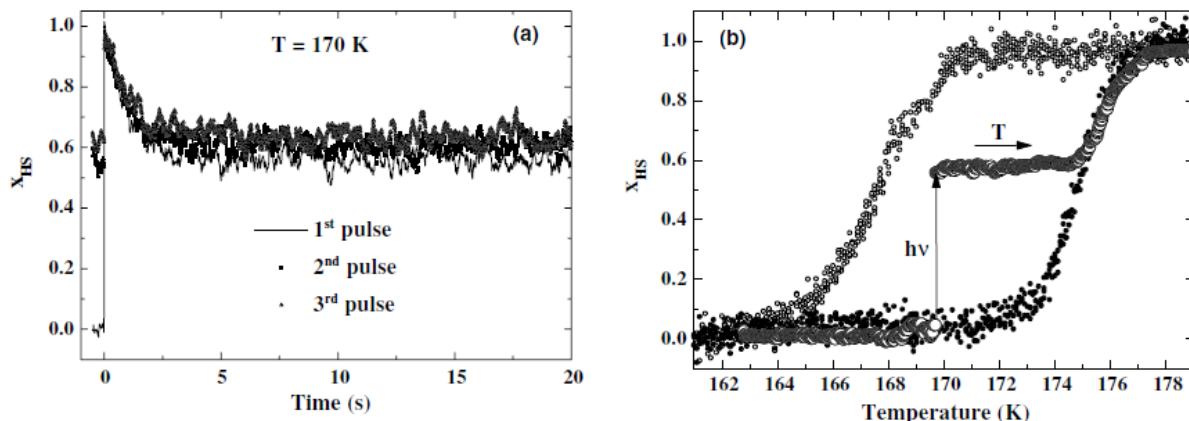
Ainsi, l'existence de cette zone de bistabilité devrait permettre d'induire optiquement un état HS stable dans le composé, tant que ce dernier est maintenu dans la boucle d'hystérésis. C'est dans cette optique que E. Freysz & al ont étudié l'évolution de la fraction HS dans le  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  maintenu à 170 K soit au centre de la boucle d'hystérésis thermique [21]. Pour cela, les auteurs ont mesuré l'évolution de la réflectivité diffuse du complexe (Figure 1.15). Le composé est maintenu, à l'aide d'un cryostat, à une température de 170 K. Il est également éclairé en continu par une source de lumière blanche, faisant office de sonde, ainsi que par une série d'impulsions issues d'un laser Nd:YAG d'une fluence de  $14 \text{ mJ.cm}^{-2}$  à 532 nm. La réflexion diffuse de la sonde ainsi que ses modifications dues à la pompe sont récoltées à une longueur d'onde de 630 nm. On peut alors suivre l'évolution de la fraction HS après excitation laser.



**Figure 1.15** – Dispositif expérimental de réflexion diffuse permettant de suivre la transition d'état de spin photo-induite du  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ .

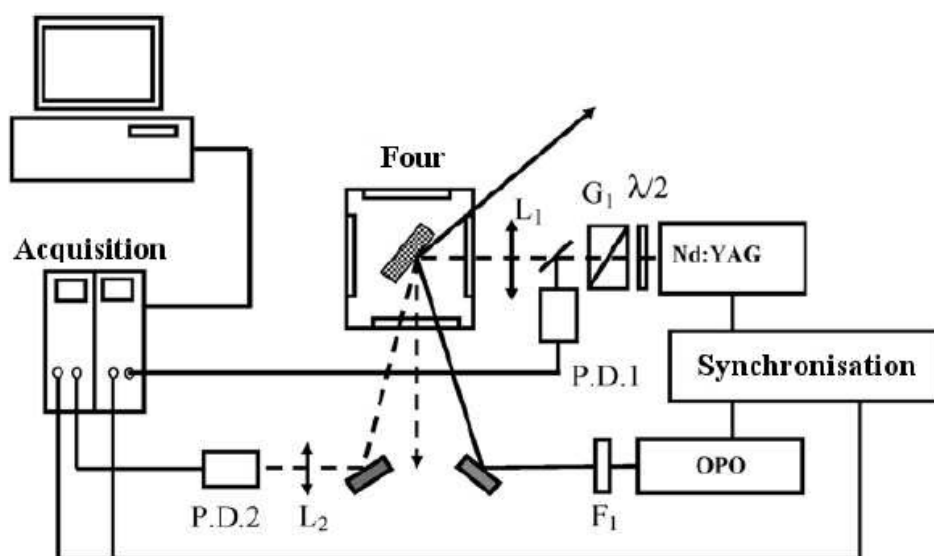
Le composé est excité successivement par 3 impulsions laser (Figure 1.16 (a)). La première impulsion fait transiter complètement le composé dans l'état HS, puis il relaxe vers un état intermédiaire (60 % HS, 40 % BS). La seconde impulsion fait transiter le composé dans l'état intermédiaire vers l'état HS, puis il relaxe de nouveau dans l'état intermédiaire. Il en est de même

pour la troisième impulsion. Ainsi, dans tous les cas, l'état final du composé est toujours intermédiaire. En augmentant progressivement la température, la fraction HS n'évolue pas, jusqu'à ce que la température atteigne la branche ascendante de la boucle d'hystérésis. La fraction HS évolue alors en suivant cette branche (Figure 1.16 (b)).



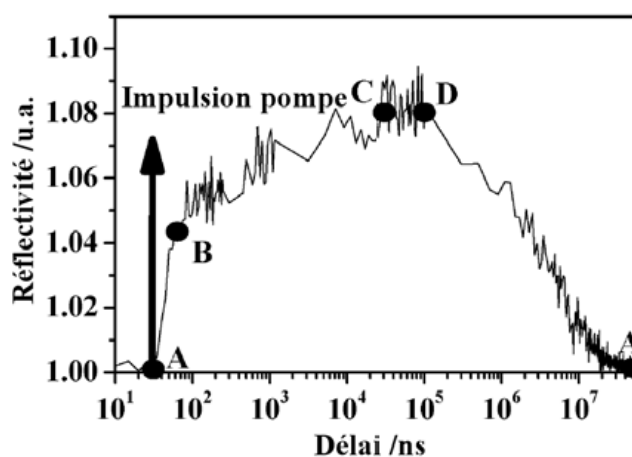
**Figure 1.16** – (a) Évolution de la fraction HS en fonction du temps pour un composé de  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  à 170 K, après 3 impulsions laser successives ( $14 \text{ mJ.cm}^{-2}$ , 532 nm). (b) Évolution de l'état mélange du composé en fonction de la température. Il est stable tant qu'il reste dans la boucle; lorsque la température augmente et atteint la branche ascendante de la boucle, la fraction HS suit la branche.

En 2010, les travaux de thèse d'Olivier Fouché, se sont attachés à l'étude des cinétiques mises en jeu lors des phénomènes de transition d'état de spin. Pour cela, il s'est en particulier intéressé au composé  $[Fe(NH_2 - trz)_3]Br_2$  qui présente une large boucle d'hystérésis à température ambiante. La cinétique de transition a été mesurée à l'aide d'un montage pompe-sonde résolu en temps, permettant d'accéder à des échelles de temps de l'ordre de la nanoseconde (Figure 1.17) Le principe de la mesure est le suivant : l'échantillon, sous forme de poudre est maintenu à une température légèrement inférieure au début de la boucle d'hystérésis,  $T = 283 \text{ K}$  dans ce cas. Deux impulsions laser synchronisées sont ici utilisées, l'une étant l'impulsion pompe et l'autre, l'impulsion sonde. Une impulsion vient irradier l'échantillon et déclenche la mesure. L'impulsion sonde, fortement atténuée, arrive alors avec un léger retard et vient mesurer le changement de réflectivité diffuse induit par la pompe. La courbe de réflectivité est alors reconstruite temporellement point par point en fonction du délai entre la pompe et le sonde. Dans cette expérience, la pompe est à  $\lambda = 400 \text{ nm}$ , a une durée d'impulsion de 6 ns, une énergie de 20 mJ et une fluence de  $9 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ; la sonde provient d'un laser Nd :YAG doublé en fréquence à  $\lambda = 532 \text{ nm}$  et a une durée d'impulsion de 5 ns.



**Figure 1.17** – Montage pompe-sonde résolu en temps permettant de mesurer la cinétique de photo-commutation du composé  $[Fe(NH_2 - trz)_3]Br_2$

Le maintien de l'échantillon en-deçà de la boucle d'hystérésis est nécessaire pour assurer une relaxation complète de l'état HS photo-induit et permettant ainsi de faire une moyenne de la mesure sur plusieurs impulsions. Ceci est impossible à l'intérieur de la boucle, car le composé relaxerait toujours vers un état intermédiaire. Ce montage permet d'obtenir la cinétique visible sur la figure 1.18. et révèle différentes phases de la transition. Au point A, le composé est à  $T = 283$  K ; l'impulsion pompe arrive. Durant les 200 ns suivantes, la réflectivité augmente brutalement jusqu'au point B, puis plus lentement jusqu'au point C qui indique le maximum de réflectivité et ce, au bout de  $10 \mu s$  après l'impulsion pompe. Entre les points C et D ( $100 \mu s$  après l'impulsion pompe), la réflectivité reste stable et relaxe finalement vers sa valeur initiale au point A.



**Figure 1.18** – Cinétique de la photo-commutation du  $[Fe(NH_2 - trz)_3]Br_2$

Dans sa thèse, O. Fouché propose alors un scénario expliquant l'origine de la transition d'état de spin obtenue dans ces conditions. Selon lui, la variation de réflectivité de l'échantillon est une fonction dépendante de la variation de paramètres thermodynamiques liés au composé (température, pression, fraction HS) et est exprimé à travers l'équation 1.14.

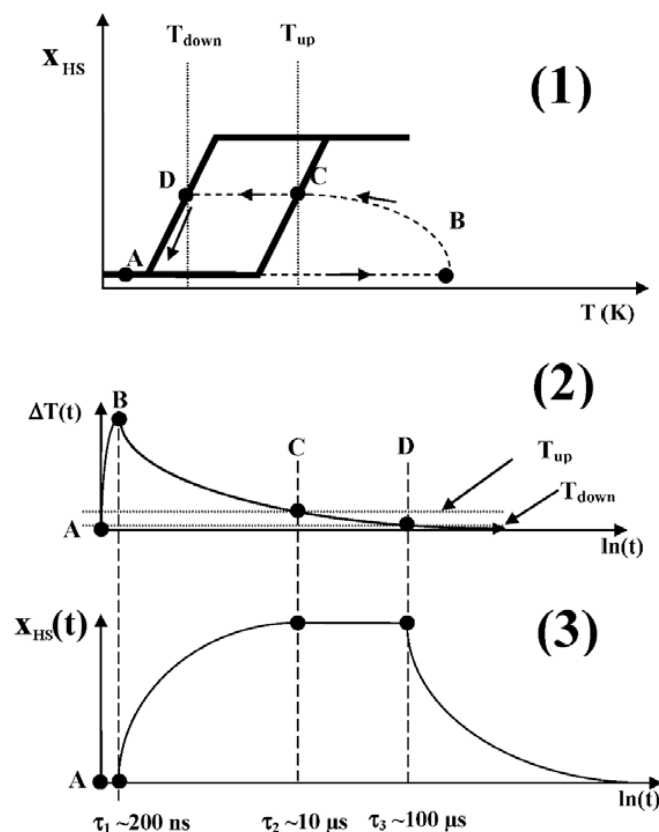
$$\Delta R(t) \approx \left( \frac{\partial R}{\partial P} \right)_{P,T,x_{HS}} \Delta P(t) + \left( \frac{\partial R}{\partial T} \right)_{P,T,x_{HS}} \Delta T(t) + \left( \frac{\partial R}{\partial x_{HS}} \right)_{P,T,x_{HS}} \Delta x_{HS}(t) \quad (1.14)$$

Dans cette expression, la contribution de la variation de la pression au sein de l'échantillon n'est pas observable car la propagation de l'onde acoustique induite par l'impulsion pompe se propage sur une échelle temporelle très inférieure à la résolution temporelle du dispositif de mesure. Alors, seules les variations de température et de fraction HS sont prises en compte pour expliquer la variation de réflectivité. En outre, l'auteur peut estimer l'élévation de température  $\Delta T$  induite par une impulsion de pompe comme correspondant à la quantité de chaleur déposée sur un grain du composé. Le grain est modélisé comme une sphère où l'énergie est déposée sur une couche d'épaisseur  $L_s$ , correspondant à la profondeur de pénétration du faisceau sonde. L'estimation donne alors :

$$\Delta T \sim \frac{\alpha E_p}{L_s \rho_0 C_p} \quad (1.15)$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du composé;  $E_p$  est l'énergie par unité de surface de la pompe;  $L_s$ , la profondeur de pénétration du faisceau sonde;  $\rho_0$  la densité du milieu et  $C_p$  sa capacité calorifique. Cette expression a permis d'estimer l'élévation de température dans le composé comme étant supérieure à 100 K, le portant au-delà de 383 K. Dans cette zone, il n'est pas incongru de considérer que le composé est temporairement dans un état HS stable. À partir de ce résultat, le scénario exposé pour expliquer la transition d'état de spin photo-induite fait état d'un processus de trempe-nucléation (Figure 1.19).

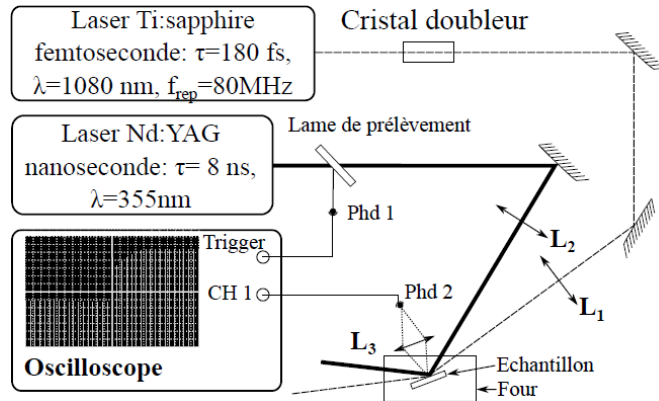
- Point A : le composé est dans l'état BS.
- A  $\rightarrow$  B : Après l'impulsion pompe, une forte augmentation de la température induit une forte variation de la réflectivité. Cependant, ce processus étant très rapide ( $\sim 100$  ns), les molécules dans l'état BS n'ont pas le temps de transiter vers l'état HS : c'est la période de trempe.
- B  $\rightarrow$  C : La chaleur déposée diffuse dans le composé; les molécules dans l'état BS peuvent alors transiter thermiquement vers l'état HS. L'augmentation de la fraction HS se caractérise alors par une lente augmentation de la réflectivité. Les domaines HS croissent, c'est la nucléation ( $\sim 10$   $\mu$ s).
- C  $\rightarrow$  D : Au point C, le système atteint la branche ascendante de la boucle d'hystérésis. La température décroît mais la fraction HS reste constante, corroborant ainsi le résultat illustré en figure 1.16. Au point D, la branche descendante de la boucle est atteint.
- C  $\rightarrow$  A : La température, ainsi que la fraction HS diminuent pour revenir à l'état initial en A.



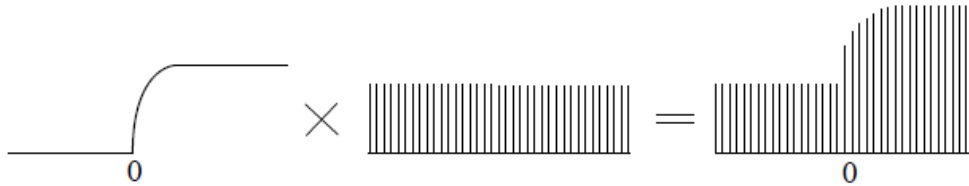
**Figure 1.19** – Représentaion du mécanisme de trempe-nucléation. (1) Évolution de la fraction HS du composé après excitation, dans le diagramme de phase. (2) Variation de la température du composé en fonction du temps au niveau de la zone sondée. (3) Variation de la fraction HS du composé en fonction du temps dans la zone sondée

Ce scénario de trempe-nucléation se trouve être une bonne description du phénomène de transition d'état de spin photo-thermo-induit. C'est bien l'effet thermique qui conduit la transition, lui même ayant une origine optique. Ainsi que nous l'avons précédemment précisé, le montage pompe-sonde de la figure 1.16 nécessitait le maintien de l'échantillon en dessous de la boucle d'hystérésis pour assurer son retour à l'état BS après chaque impulsion sonde.

Pour aller plus loin, G. Gallé, au cours de sa thèse, a mesuré la cinétique de photo-commutation du composé  $[Fe(NH_2 - trz)_3]Br_2$  à l'intérieur de sa boucle d'hystérésis. Pour cela, un dispositif expérimental original a été mis en place (Figure 1.19); celui-ci consiste à échantillonner temporellement le signal de réflectivité à l'aide d'un peigne d'impulsions sondes femtosecondes (Figure 1.21). La résolution temporelle possible est alors liée à la cadence de répétition du laser de sonde qui est ici de 80 MHz, soit une résolution de 12.5 ns. De plus, cette méthode a l'avantage de permettre la reconstruction directe de la cinétique après une seule impulsion de pompe.



**Figure 1.20** – Montage ayant permis la mesure de la variation de réflectivité dans la boucle d’hystérésis pour le composé  $[Fe(NH_2 - trz)_3]Br_2$ .

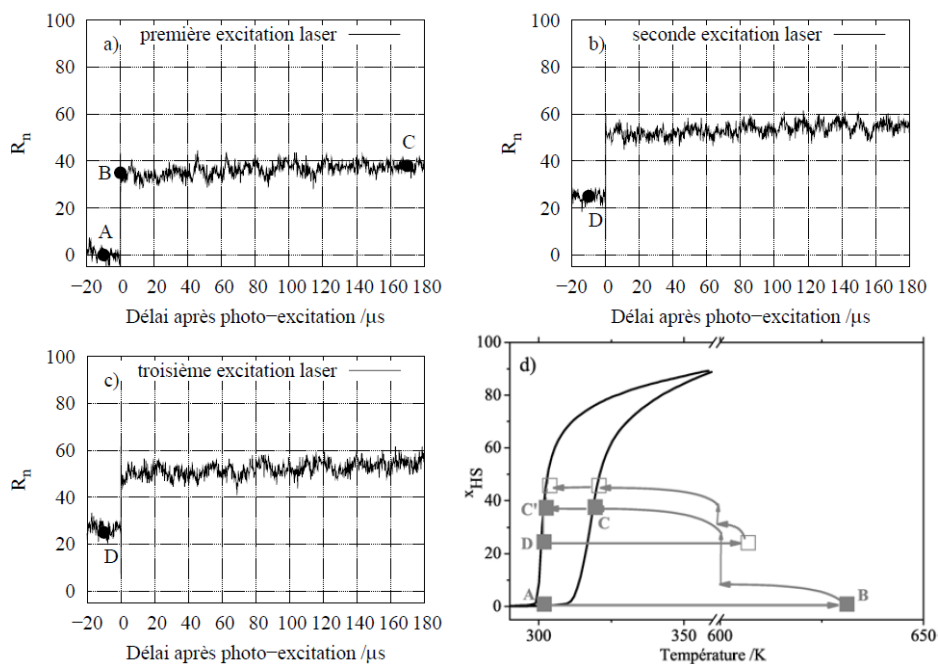


**Figure 1.21** – Principe de mesure de la réflectivité par échantillonnage temporel. Le signal d’évolution de la réflectivité est le résultat du produit de convolution entre la cinétique de la transition et le peigne d’impulsions échantillonneur.

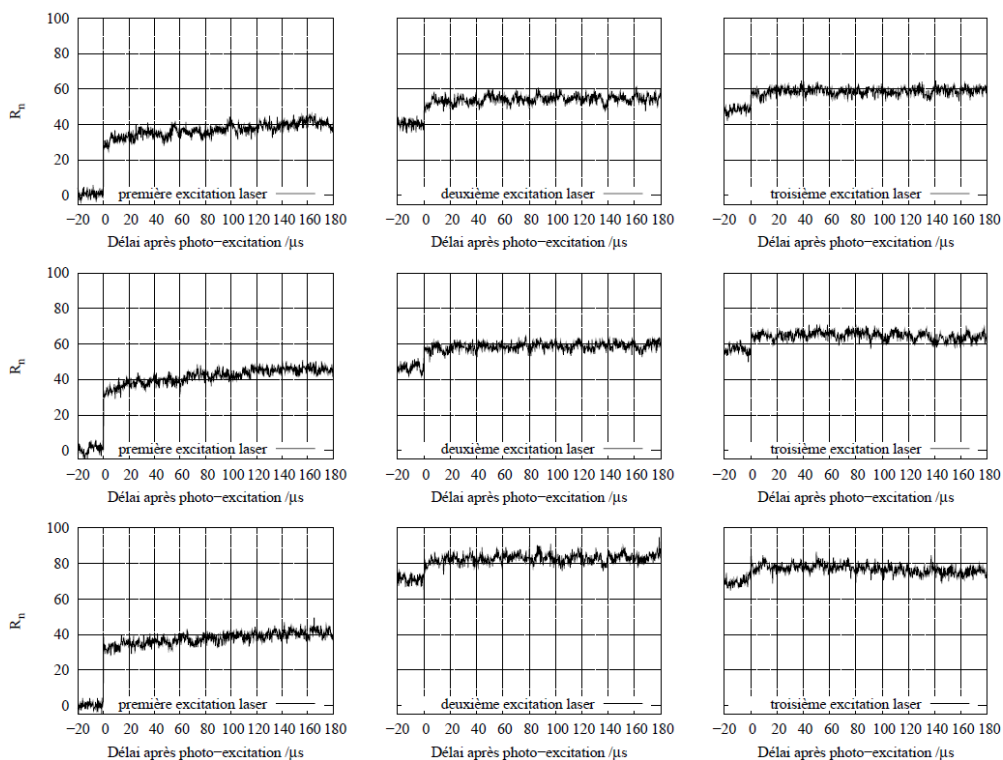
Ce montage a confirmé les résultats obtenus sur le  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ , c’est-à-dire qu’il est possible de faire transiter le composé dans un état de spin intermédiaire de façon permanente (Figure 1.22). La proportion HS est alors d’autant plus élevée que l’énergie du laser de pompe est grande.

Le modèle de trempe-nucléation permet également ici d’expliquer les résultats expérimentaux obtenus. Les figures 1.22 (b), (c) et (d) montrent que le composé revient systématiquement au point D, soit à une proportion de molécule HS  $\sim 25$  %. Ceci est cohérent avec le fait que, à la température considérée  $T = 303$  K, la branche de la boucle d’hystérésis correspond à  $x_{HS} = 25$  %.

Ainsi, l’augmentation de la température dans la boucle d’hystérésis devrait permettre d’atteindre des fractions HS plus élevée. Ceci a en effet été démontré par G. Gallé sur un composé de  $[Fe(NH_2 - trz)_3]NO_3$ , très proche du précédent. Pour trois températures différentes, les résultats obtenus furent les suivants (Figure 1.23) : à  $T_1 = 333$  K, légèrement au dessus de la branche **descendante** de la boucle  $\rightarrow x_{HS} = 60$  % ; à  $T_2 = 338$  K, au **centre** de la boucle  $\rightarrow x_{HS} = 65$  % et enfin pour  $T_3 = 343$  K, légèrement en dessous de la branche **ascendante** de la boucle  $\rightarrow x_{HS} = 80$  %.



**Figure 1.22** – Cinétiques de la transition d'état de spin photo-induite du composé  $[Fe(NH_2 - trz)_3]Br_2$  dans sa boucle d'hystérésis à  $T = 303$  K, après une (a), deux (b) et trois (c) impulsions laser. (d) Évolution de la fraction HS dans le diagramme de phase après la première (carrés pleins) et la seconde (carré creux) excitation laser. La troisième donne un résultat identique à la seconde.



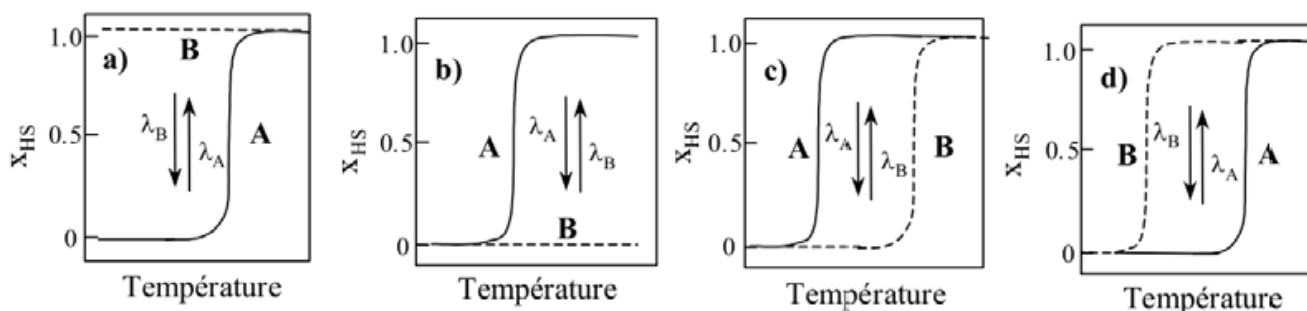
**Figure 1.23** – Cinétiques de la transition d'état de spin photo-induite du composé  $[Fe(NH_2 - trz)_3]NO_3$  dans la boucle d'hystérésis à 333 K (haut), 338 K (milieu) et 343 K (bas) après 3 impulsions laser

### 1.5.3 L'effet LD-LISC

L'effet LD-LISC pour *Ligand-Driven Light-Induced Spin Change*, découvert par J. Zarembowitch en 1992 [23] est une seconde manière utilisée pour induire une transition d'état de spin par voie optique et sans effet thermique, après l'effet LIESST. Le principe de ce processus est basé sur une perturbation photochimique du ligand ce qui modifie alors le champ de ligand autorisant ainsi les transitions d'un état de spin à un autre [24].

Soit un composé à transition d'état de spin existant dans deux états notés A avant perturbation photochimique du ligand et B après la perturbation. La condition requise pour que ce composé présente un effet LD-LISC est que les comportements magnétiques de A et B soient différents. Il y a alors deux situations possibles :

- si seul A (**ou** B) présente une transition d'état de spin, l'irradiation induit directement une modification de la réponse magnétique en-dessous de  $T_{1/2}$  (Figure 1.24 (a)) ou au-dessus de  $T_{1/2}$  (Figure 1.24 (b)).
- si A **et** B présentent des transitions d'état de spin à des températures différentes, il existe alors une zone de bistabilité dans laquelle la photo-commutation du composé est possible, à des longueurs d'onde différentes (Figure 1.24 (c) et (d)).

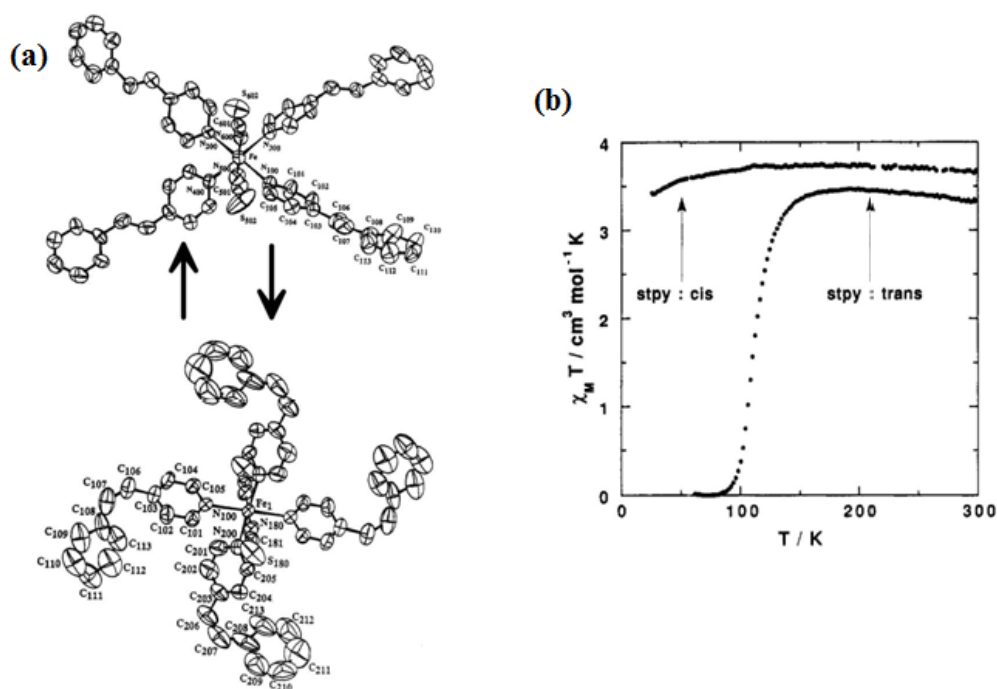


**Figure 1.24** – Schéma représentatif de l'effet LD-LISC. A (—) et B (---) représentent respectivement les propriétés magnétiques avant et après perturbation du ligand par voie optique

Les premières expériences étudiant l'effet LD-LISC sont attribuées à C. Roux & al. [25] sur le complexe  $[Fe(stpy)_4(NCS)_2]$  ( $stpy = 4 - styrylpyridine$ ). C'est un complexe photo-isomérisable qui existe dans deux états *cis* et *trans* correspondant à deux configurations du ligand *stpy* (Figure 1.25 (a)). Dans l'état *trans*, le composé présente une transition d'état de spin autour de 108 K, tandis que dans l'état *cis* il reste dans l'état HS entre 10 K et 300 K (Figure 1.25 (b)). Ainsi, Roux & al. ont montré qu'il est possible d'induire l'isomérisation *cis* – *trans* du ligand *stpy* par voie optique et donc de faire photo-commuter le composé pour des températures inférieures à 100 K.

On remarque de nouveau ici que cette méthode n'est applicable qu'à basse température. Les études suivantes sur l'effet LD-LISC se sont donc attachées à déplacer la zone de commutation vers la température ambiante. Ceci fut achevé en 1999 par Boillot qui a montré la possibilité d'obtenir un effet LD-LISC à température ambiante sur un composé de  $Fe(t - msbpy)_2(NCS)_2$  ( $t - msbpy = 4 - méthyl - 4' - trans - styryl - 2,2' - bipyridine$ ) [26].





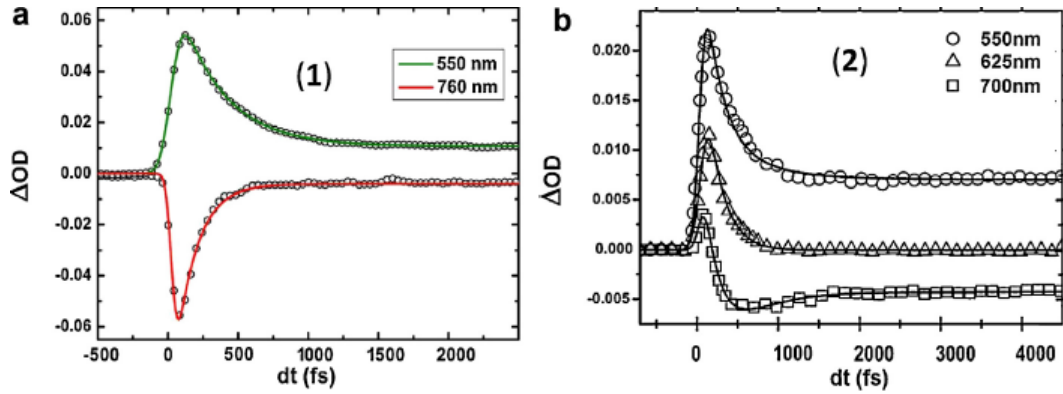
**Figure 1.25** – (a) Complexe de  $[Fe(stpy)_4(NCS)_2]$  dans l'état *trans* (haut) et *cis* (bas). (b) Évolution de la susceptibilité magnétique du composé en fonction de la température pour chacun des états

## 1.6 Cinétique de la transition d'état de spin : état de l'art

Les études et les modèles présentés précédemment ont permis d'observer le phénomène de transition d'état de spin à des échelles temporelles de l'ordre de la micro- et de la nanoseconde. La cinétique de transition est un paramètre clé pour de nombreuses applications des matériaux à transition d'état de spin et, dans cette optique, plusieurs études ont été réalisées ces dernières années en observant le phénomène à des échelles temporelles de plus en plus courtes.

### 1.6.1 Dans des composés à base de Fer(III)

En 2014, Bertoni & al. analysent la cinétique de transition photo-induite dans des solides présentant une transition d'état de spin à base de Fer(III), en réalisant des mesures de type pompe-sonde résolues en temps [27]. Les impulsions de pompe sont à  $\lambda = 850$  nm pour une durée d'impulsion de 140 fs. Les échantillons sont sondés à différentes longueurs d'onde [28]. On prend ici l'exemple du matériau  $[Fe(3-MeO-SalEen)_2]PF_6$  sous forme de mono-cristal noté (1) ou sous forme de nano-cristaux noté (2). Comme le montre la figure 1.26 issue de cet article, la transition se fait en deux phases. Dans un premier temps, un pic transitoire survient quasi-instantanément après irradiation. Il apparaît en  $\tau = 330 \pm 40$  fs à 550 nm et en  $\tau = 180 \pm 40$  fs à 760 nm pour le composé (1) et  $\tau = 350 \pm 40$  fs à 550 nm et  $\tau = 200 \pm 40$  fs à 625 nm pour le composé (2). Ensuite, la densité optique du matériau se stabilise sur un plateau dont l'établissement n'excède pas un temps caractéristique de 1 ps.

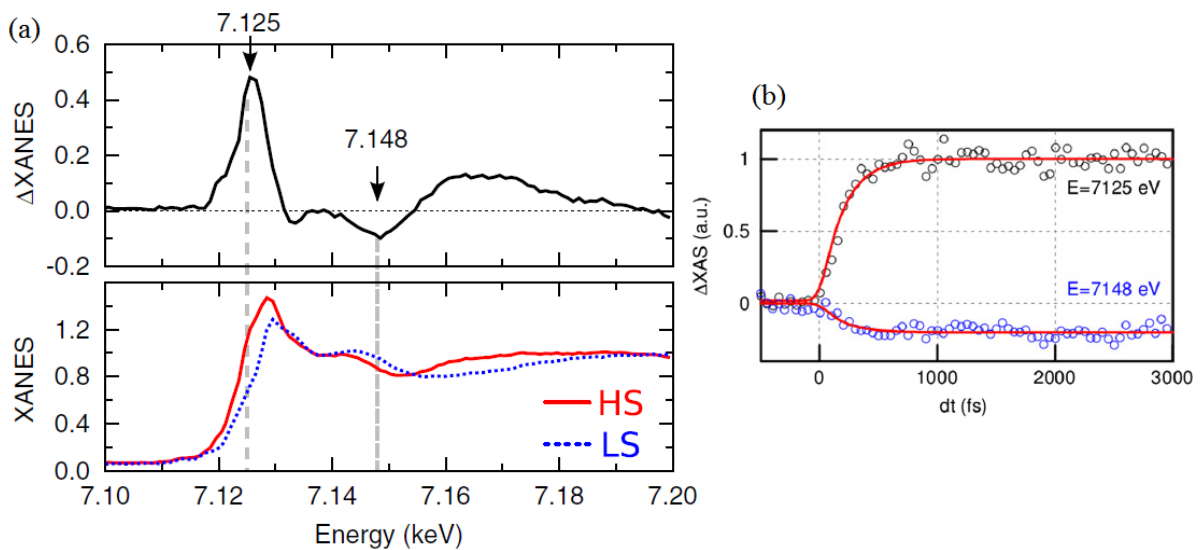


**Figure 1.26** – Évolution de la densité optique en fonction du temps pour les matériaux (1) et (2) sondés à différentes longueurs d’onde.

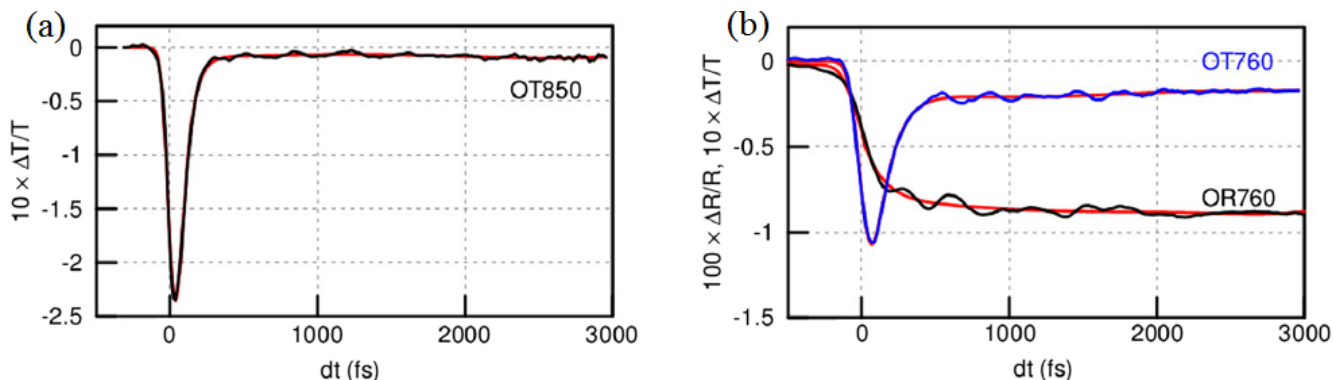
### 1.6.2 Dans des composés à base de Fer(II)

Les composés à base de Fe(II) ont également fait l’objet d’études sur la cinétique des transitions d’état de spin. A ce titre, on peut citer les travaux de M. Cammarata, H. Cailleau, S. Matar, E. Collet & al., compilés dans une publication datant de novembre 2014 dans le journal *Physical Review Letters* [29]. Ici, les auteurs s’intéressent à la transition d’état de spin de cristaux moléculaires de  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ , nous donnant une vision de la cinétique à de très courtes échelles temporelles d’une part, mais aussi des mécanismes intervenant au cours de la transition d’autre part.

La méthode utilisée ici est une combinaison de spectroscopie de structure près du front d’absorption de rayons X (XANES pour *x-ray absorption near edge structure*) et de spectroscopie optique. Ainsi, les mesures pompe-sonde présentées font intervenir des impulsions laser à  $\lambda = 650 \text{ nm}$  pour une durée d’impulsion de 50 fs en guise de pompe et la sonde est, soit un rayonnement X pour les mesures XANES, soit des impulsions laser de longueurs d’onde variables ayant également des durées de l’ordre de 50 fs. Les mesures sont effectuées sur des cristaux à 140 K dans l’état BS.



**Figure 1.27** – (a) Spectres XANES et différence  $\Delta\text{XANES}$  pour des cristaux de  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  dans l’état BS et l’état HS. (b) Cinétiques du signal XANES à 7.125 keV et 7.148 keV.



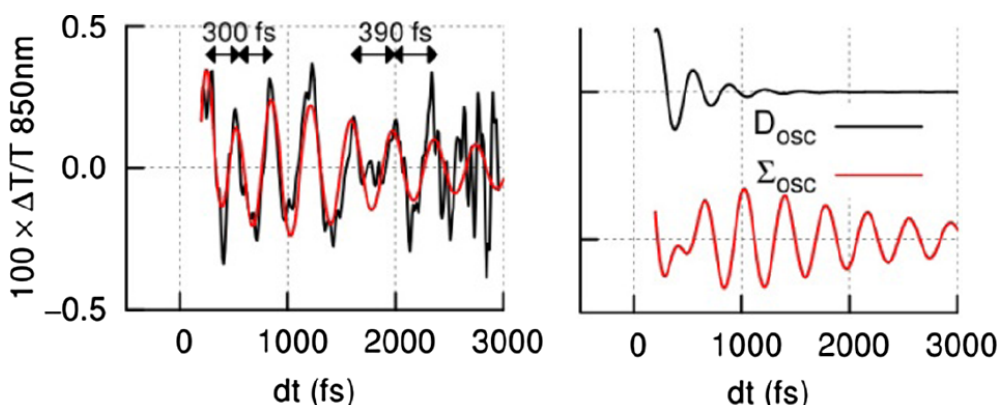
**Figure 1.28** – Évolution de OT à 850 nm (a) et de OT et OR à 760 nm (b) pour des cristaux de  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$

Dans un premier temps, la spectroscopie XANES montre une augmentation du signal à 7.125 keV et une diminution à 7.148 keV, ce qui dénote de l'élongation de la distance Fe-N au sein de la molécule [30] et donc le passage de l'état BS à l'état HS (figure 1.27 (a)). La cinétique de cette transition est alors estimée à  $\tau_{\text{Fe-N}} = 170 \pm 20 \text{ fs}$  (figure 1.27 (b)).

Dans un second temps, les mesures de spectroscopie optique, effectuées à différentes longueur d'onde de sonde, révèlent les évolutions des niveaux de transmission (OT) et de réflexion (OR) et permettent alors de déterminer les cinétiques de transition. En prenant l'exemple de l'évolution de OT et OR pour des longueurs d'onde de sonde de 760 nm et 850 nm on note que, de manière analogue au cas de composés à base de Fer(III), le phénomène se décompose en deux étapes (figure 1.28) :

- une décroissance brutale de OR et l'apparition d'un pic de transmission pour OT, correspondant à l'élongation de la distance Fe-N, sur une durée  $\tau_{\text{Fe-N}} = 140 \pm 20 \text{ fs}$
- la relaxation de OT et OR en un plateau s'établissant sur une durée de plusieurs centaines de femtosecondes.

Les durées déterminées par la méthode XANES et par la méthode optique sont cohérentes.



**Figure 1.29** – (a) Oscillation de la molécule de  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  visibles après le pic de transmission pour une sonde à 850 nm indiquant des périodes de 300 fs pour  $D$  et 390 fs pour  $\Sigma$ . (b) Évolution des oscillations sur 3 ps.

Par ailleurs, les données fournies par la spectroscopie optique révèlent deux phénomènes visibles après la première élongation de la distance Fe-N décrite précédemment par le pic de transmission. En effet, ainsi qu'on peut le voir en figure 1.29, il s'établit au sein de la molécule des oscillations attribuées à la variation de la distance Fe-N, évoquant une "respiration" de la molécule, alors nommée *breathing mode* ( $D$ ). Ce phénomène est suivi d'une torsion de la molécule autour de l'atome de Fer que l'on nomme alors *bending mode* ( $\Sigma$ ). Ces deux phénomènes oscillatoires ont des temps caractéristiques estimés à 300 fs pour le premier et 390 fs pour le second (figure 1.29 (a)) et ils perdurent après la transition pendant environ 1 ps pour  $D$  et sur plus de 3 ps pour  $\Sigma$  (figure 1.29 (b))

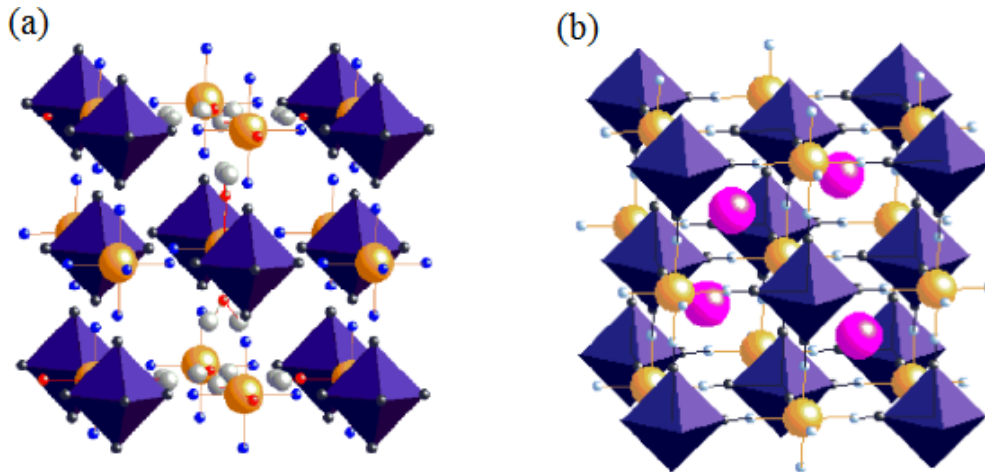
La cinétique de transition d'état de spin pour des composés en solution a également bénéficié d'études poussées au cours de ces dernières années [31] [32]. On peut notamment citer les travaux de M. Chergui sur des composés de Fer(II)tris(bipyridine) ( $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]_{2+}$ ) qui ont fait l'objet de nombreuses publications [33] [34] [35]. Très récemment, en 2015, G. Auböck et M. Chergui révèlent une cinétique de transition d'état de spin dans le  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]_{2+}$  sur une échelle de l'ordre de 50 fs [36]. Dans cette étude, les auteurs utilisent une méthode de spectroscopie pompe-sonde pour mesurer l'absorption transitoire de la solution. L'échantillon est ainsi pompé à une longueur d'onde de 580 nm et sondé dans le domaine visible (350-560 nm) avec une résolution  $\leq 40$  fs et dans le domaine ultraviolet (295-330 nm) avec une résolution  $\leq 60$  fs.

## 1.7 Le Bleu de Prusse et ses analogues

Le Bleu de Prusse est un polymère inorganique utilisé depuis longtemps comme pigment en peinture et en teinturerie. Il aurait été synthétisé pour la première fois par Diesbach et Dippel au tout début du XVIII<sup>e</sup> siècle [37] [38]. Ce composé est souvent considéré comme le premier composé de coordination synthétisé. Sa synthèse s'effectue par addition d'hexacyanoferrate de potassium  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  dans une solution de sel de nitrates de fer  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Le composé alors constitué a pour formule  $\text{Fe}(\text{II})_4[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$ . La structure cristallographique du Bleu de Prusse a été déterminée dans les années 1970 par Buser & al. [39] [40], cette structure étant de type cubique à faces centrées (CFC) et de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . En 1980, il a été montré que ce composé présente un ordre ferromagnétique en dessous d'une température de Curie de l'ordre de 5.6 K, ce qui suscite alors l'intérêt de la recherche et mène à l'élaboration de matériaux similaires nommés analogues du Bleu de Prusse.

Ainsi que leur nom l'indique, les analogues du Bleu de Prusse (ABP) ont une structure proche du Bleu de Prusse et sont basés sur des molécules hexacyanométallates  $[\text{M}(\text{CN})_6]$ . La formulation générale pour les ABP est alors  $\text{AM}_A[\text{M}_B(\text{CN})_6]_z \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , où  $\text{M}_A$  et  $\text{M}_B$  sont des métaux de transition et A un ion alcalin. Les ions métalliques  $\text{M}_A$  et  $\text{M}_B$  se trouvent au centre d'un site octaédrique formé par les six atomes de carbone (C) et d'azote (N) et sont liés entre eux par des ponts cyanure. Les ions alcalins A s'insèrent au niveau des sites interstitiels tétraédriques (figure 1.30) La famille des ABP est donc assez vaste et les éléments utilisés pour leurs synthèse peuvent être :

- pour le métal  $\text{M}_A$  :  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,
- pour le métal  $\text{M}_B$  :  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,
- pour l'ion alcalin A :  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ .



**Figure 1.30** – Représentation en perspective de structure des ABP. (a) Structure du type  $M_A[M_B(\text{CN})_6]_z$ , les boules oranges et les octaèdres représentent les sites métalliques  $M_A$  et  $M_B$ . (b) Structure du type  $AM_A[M_B(\text{CN})_6]_z$ , les ions alcalins A sont ajoutés au sein des sites interstitiels tétraédriques.

### 1.7.1 Structure des Analogues du Bleu de Prusse

D'un point de vue cristallographique, les ABP adoptent, tout comme le Bleu de Prusse une structure CFC. Cependant, lors de la synthèse, un ion alcalin A peut être ajouté et s'insérer dans les sites interstitiels tétraédriques, le composé peut alors adopter deux groupes d'espace différents :

- le type  $M_A[M_B(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  qui appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  et qui est centrosymétrique,
- le type  $AM_A[M_B(\text{CN})_6]$  qui appartient au groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  est qui est non-centrosymétrique,

Ainsi, l'ajout de l'ion alcalin A va permettre de briser la symétrie du cristal et le faire passer de la structure  $Fm\bar{3}m$  à  $F\bar{4}3m$ . Cette dernière maille cristallographique présente un intérêt particulier dans le domaine de la photonique. En effet, ainsi que nous le verrons ultérieurement, ce cas permet d'obtenir une génération d'effets non-linéaires, liés au caractère non-centrosymétrique de la structure.

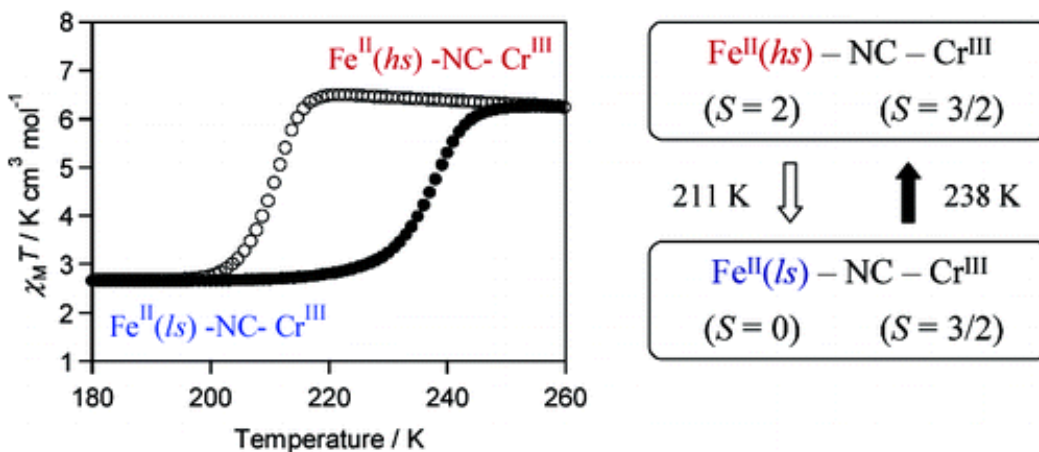
### 1.7.2 Propriétés magnétiques et électroniques des Analogues du Bleu de Prusse

La composition et la structure des ABP permet à ce type de composés d'offrir des propriétés magnétiques et électroniques d'une grande richesse et d'un intérêt important pour diverses applications.

Les ABP étant formés d'assemblages bimétalliques par les chaînes  $M_B\text{-N}\equiv\text{C-M}_A$ , les ions métalliques sont sujet à un couplage magnétique et plusieurs comportements peuvent être observés : du ferromagnétisme par exemple dans un assemblage de  $\text{Cr}^{III}$  et  $\text{Ni}^{II}$  [41], de l'antiferromagnétisme tel que vu dans l'assemblage  $\text{Cr}^{III}$   $\text{V}^{II}$  [42] ou encore du ferrimagnétisme pour le  $\text{Fe}^{III}$   $\text{Co}^{II}$  [43].

Les recherches dans ce domaine ont permis d'avoir accès à la constante de couplage magnétique  $J$  dans chaque assemblage bimétallique, notamment grâce aux travaux de Kahn et Briat [44], dont le modèle permet alors de prédire les comportements magnétiques. D'un point de vue expérimental, la détermination de ces couplages peut être obtenue en considérant la température de Curie ( $T_C$ ) d'un système donné et ce, au travers de la théorie du magnétisme de L. Néel [45] [46].

Ainsi, l'application de ces principes offre une bonne maîtrise des couplages existant dans les assemblages bimétalliques et a permis de synthétiser des systèmes ABP ayant des  $T_C$  élevées. En plus de ces propriétés magnétiques, les ABP présentent également des propriétés de bistabilité électronique. Par exemple, le composé  $\text{Cs}^I\text{Fe}^{II}\text{Cr}^{III}$  présente une transition de spin thermique entre les états  $\text{Fe}^{II}(\text{BS})\text{-N}\equiv\text{C-Cr}^{III}$  et l'état  $\text{Fe}^{II}(\text{HS})\text{-N}\equiv\text{C-Cr}^{III}$ , pour des températures  $T_{1/2\downarrow} = 211 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 238 \text{ K}$ . (Figure 1.31) [47]. Dans ce cas, la transition d'état de spin se déroule au niveau des sites de  $\text{Fe}^{II}$  et s'accompagne d'une variation de la taille de la maille cristalline mais cette dernière conserve sa structure CFC  $F\bar{4}3m$ .



**Figure 1.31** – Illustration de la transition d'état de spin dans un ABP CsFeCr

En outre, dans certains ABP, il est possible d'observer un phénomène de transfert de charge sous l'effet d'une stimulation externe. A ce titre, l'exemple du composé  $\text{Rb}^I\text{Mn}^{II}\text{Fe}^{III}$  retient notre attention. En effet cet ABP peut transiter de manière réversible entre les états  $\text{Mn}^{II}\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{III}$  et  $\text{Mn}^{III}\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{II}$  sous l'effet de la température [48] [49], d'une irradiation ou de l'application d'une pression [50]. De plus, dans ce composé, la transition de phase entre les deux états s'accompagne d'une modification structurale passant d'une structure cubique  $F\bar{4}3m$  à une structure tétragonale  $I\bar{4}m2$ , modification attribuée à une distorsion de type Jahn-Teller du site octaédrique  $\text{MnN}_6$ . Ainsi que nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, l'ABP RbMnFe fera l'objet d'une étude approfondie sur son application dans le domaine de l'optique non-linéaire.

---

## 1.8 Conclusion

Nous avons pu, dans ce chapitre, nous familiariser avec le phénomène de transition d'état de spin. Nous avons présenté les mécanismes physiques à l'origine de la transition d'état de spin dans les complexes organo-métalliques. De plus, nous avons présenté différentes méthodes permettant de mettre en oeuvre de telles transitions, soit par l'excitation d'une bande d'absorption à transfert de charge, soit par l'excitation d'une bande à transition électronique d'une orbitale atomique à une autre.

Nous avons également situé les travaux effectués sur ce phénomène par différentes équipes et nous nous baserons sur certaines d'entre eux dans la suite de ce document. En particulier, les travaux de thèse de O. Foucher et G. Gallé ont donné lieu à la réalisation d'un échantillon basé sur des particules à transition de spin et pouvant commuter à température ambiante. Ce dispositif tirant astucieusement partie du phénomène décrit sera présenté dans le chapitre 3.

Aujourd'hui, même si le phénomène de transition de spin est globalement bien maîtrisé, des questions restent en suspens. Par exemple, même si on connaît théoriquement les déplacements mis en jeu au cours de la transition, tous ne sont pas détectés expérimentalement. A ce titre, nous verrons dans le chapitre suivant les méthodes de spectroscopie THz et Raman que nous avons utilisées, permettant de caractériser au mieux les transitions, en particulier les vibrations de basses fréquences, aisément accessibles par les impulsions THz.

Une partie de ce chapitre a aussi été consacrée à la description des analogues du Bleu de Prusse. Au chapitre 5, ce sont les propriétés de photo-commutation d'un matériau appartenant à cette famille, ainsi que ses propriétés optiques non-linéaires qui susciteront notre intérêt et donnerons lieu à de riches et intéressants résultats expérimentaux





# Chapitre 2

## Spectroscopie Raman et THz des complexes $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>38</b>
<b>2.2</b>	<b>Intérêt de la spectroscopie THz résolue en temps pour l'étude des molécules</b>	<b>39</b>
<b>2.3</b>	<b>Présentation des composés étudiés : <math>[Fe(PM - R)_2(NCS)_2]</math></b>	<b>41</b>
2.3.1	Le composé $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$	41
2.3.2	Le composé $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$	42
<b>2.4</b>	<b>Dispositifs expérimentaux et résultats obtenus par spectroscopie THz et Raman</b>	<b>44</b>
2.4.1	Dispositif expérimental pour la spectroscopie THz-TDS	44
2.4.2	Résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie THz-TDS	47
2.4.3	Dispositif expérimental pour la spectroscopie Raman	49
2.4.4	Résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie Raman	50
<b>2.5</b>	<b>Calculs théoriques des modes de vibration et comparaisons aux résultats expérimentaux</b>	<b>51</b>
2.5.1	Description succincte de la méthode de calcul des modes de vibration par DFT	51
2.5.2	Résultats obtenus par le calcul	52
2.5.3	Molécule de $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ unique	52
2.5.4	Molécule de $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ unique	53
<b>2.6</b>	<b>Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux</b>	<b>55</b>
2.6.1	Pour le complexe moléculaire $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ unique	55
2.6.2	Pour le complexe moléculaire $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ unique	56
2.6.3	Pour le complexe moléculaire $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ en interaction avec ses voisins	58
2.6.4	Attribution des modes de vibration	59
<b>2.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>61</b>

---

---

## 2.1 Introduction

L'interaction entre la lumière et la matière permet, comme nous l'avons vu, une modification du matériau à l'échelle moléculaire. L'observation de ces modifications peut se faire par différents moyens, le plus simple et le plus évident étant la vision directe, dans le cas où le composé présente un changement de couleur (cas du thermochromisme par exemple). Un autre moyen efficace et très utilisé est la spectroscopie. Cette méthode permet d'analyser plus en détails les modifications dues aux transitions photo-induites ou photo-thermo-induites et, par l'interprétation des spectres, de comprendre ce qui se passe lors de la transition.

Ainsi que nous l'avons décrit dans le précédent chapitre, le phénomène de transition d'état de spin entre les états BS et HS peut se faire par effet LIESST lorsqu'on se place à très basse température ou par activation thermique à température plus élevée, correspondant à un effet tunnel des états vibrationnellement excités de l'état HS. Ainsi, il devient intéressant d'étudier les états vibrationnels des différentes phases. La méthode de spectroscopie Raman permet d'avoir accès à des énergies de 9 meV à 300 meV soit entre  $100\text{ cm}^{-1}$  et  $2500\text{ cm}^{-1}$ . Cette méthode permet de sonder des hautes fréquences de vibration, correspondant généralement à des mouvements atomiques localisés.

L'effet LIESST apparaît généralement à des températures très basses ( $<100\text{ K}$ ) où l'énergie  $k_B T \sim 9\text{ meV}$ , alors, pour mieux comprendre le phénomène mis en jeu, il devient nécessaire d'obtenir des données spectroscopiques en deçà de  $100\text{ cm}^{-1}$ . Ici, la spectroscopie THz-TDS (pour *Terahertz Time Domain Spectroscopy*) se révèle intéressante, car elle permet d'avoir accès à des fréquences entre 0.3 THz et 7 THz soit  $10\text{ cm}^{-1}$  et  $233\text{ cm}^{-1}$ . Ces basses fréquences caractérisent les mouvements collectifs au sein d'une molécule.

Par comparaison, la spectroscopie infrarouge permet de sonder la matière jusqu'à  $100\text{ cm}^{-1}$ . On peut alors considérer que la méthode THz-TDS en est une extension. Nous accorderons dans ce chapitre un passage à l'explication de l'intérêt que présente cette méthode dans l'étude des mouvements moléculaires.

En réalité, le phénomène de transition de spin induit par effet thermique est largement gouverné par l'augmentation de l'entropie du système lors du passage de l'état BS à l'état HS. Par exemple, il a été démontré que dans un composé tel que le complexe moléculaire  $[Fe(Phen)_3(NCS)_2]$ , *cis-dithiocyanatobis(1, 10-phenantroline)Fer(II)*, les vibrations moléculaires contribuent pour environ 70% à la variation de l'entropie du système accompagnant la transition de spin [51]. Cependant, l'assignation complète des modes de vibration associés à ces changements est difficile. En effet, la transition d'état de spin est toujours accompagnée d'une modification de l'environnement de coordination du métal de transition, poussant les chercheurs à considérer que la contribution majeure est due à l'étirement de la liaison métal-ligand. Cette distance étant plus faible dans l'état BS, il lui est associé une plus grande énergie de liaison et une fréquence de vibration élevée. Dans le cas du complexe  $[Fe(Phen)_3(NCS)_2]$ , une évaluation de la contribution vibrationnelle à l'entropie du système, faite en considérant 15 modes de distorsion a été réalisée [52]. Cependant, dans un tel cas, le spectre de vibration se révèle fort complexe car pas moins de 147 modes normaux doivent être considérés. Ces difficultés peuvent être gérées en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functionnal Theory*). La DFT a par exemple été utilisée pour caractériser le complexe  $[Fe(Phen)_3(NCS)_2]$  [53]. Ainsi, cette méthode numérique est particulièrement intéressante car elle permet l'assignation des modes de vibration dans la molécule,

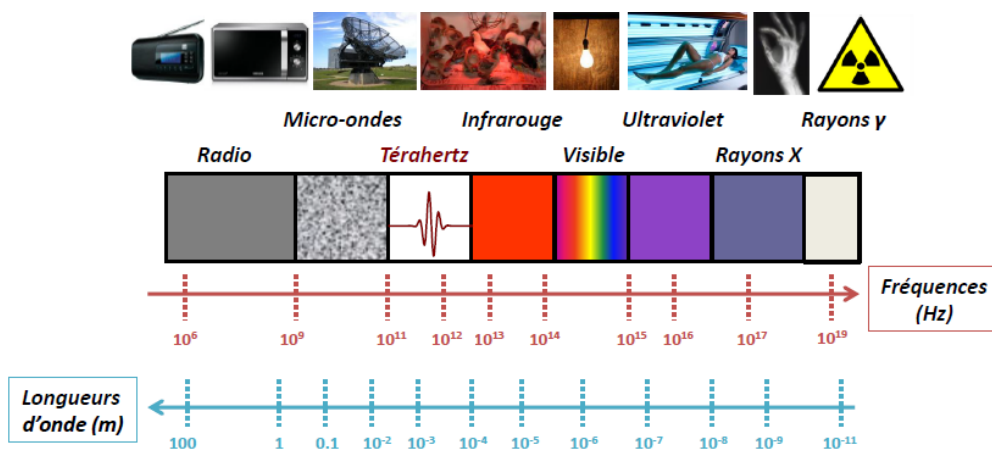
apportant alors une meilleure compréhension du phénomène de transition de spin.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à deux complexes à transition d'état de spin que sont le  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  et le  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ .

Après avoir présenté l'intérêt de la méthode THz-TDS pour notre étude, nous allons décrire les bancs de mesures expérimentaux de spectroscopie Raman et THz en présentant les résultats obtenus avec chaque méthode pour chacun de nos composés. Notre but sera donc de mettre en évidence le fait que les méthodes de spectroscopie Raman et THz se révèlent très efficaces pour analyser la transition d'état de spin et fournissent des informations précises sur le comportement des complexes lors de la transition. Par la suite, nous donnerons une description succincte de la méthode de calcul par DFT, ce qui nous amènera à comparer les résultats expérimentaux et les données calculées.

## 2.2 Intérêt de la spectroscopie THz résolue en temps pour l'étude des molécules

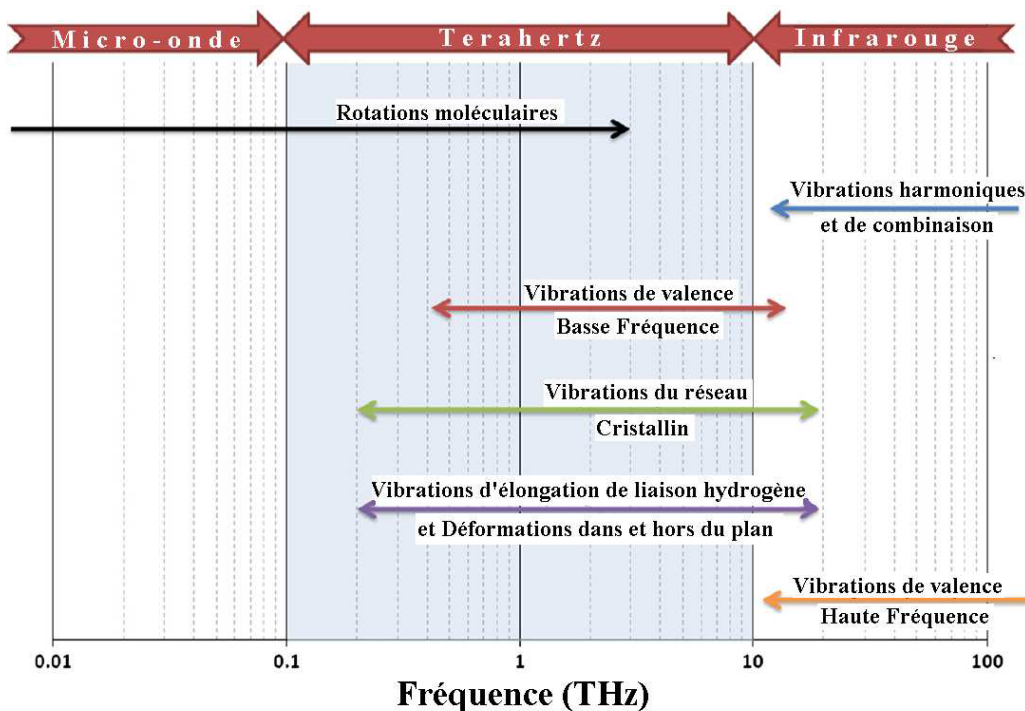
Conventionnellement, le domaine THz se situe entre 0.1 et 30 THz (Figure 2.1) et se place donc à l'interface des domaines optique et radiofréquence.



**Figure 2.1** – Le spectre électromagnétique. Les fréquences THz sont situées entre le domaine infrarouge et celui des micro-ondes

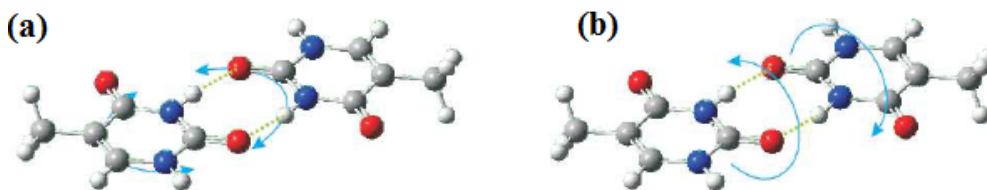
Il suscite aujourd'hui un grand intérêt dans la communauté scientifique et est ainsi très étudié en raison des nombreuses applications potentielles qu'il offre, par exemple, pour les télécommunications ou encore le contrôle non destructif de matériaux [54].

Les impulsions dans le domaine spectral THz se révèlent particulièrement adaptées à l'étude des structures moléculaires et de leur environnement. La spectroscopie infrarouge classique permet de sonder la gamme spectrale située entre 15 et 150 THz, correspondant aux rotations et étirements moléculaires. La spectroscopie THz permet d'accéder au domaine de l'infrarouge très lointain et de révéler d'autre type de vibrations (Figure 2.2). On peut ainsi considérer que la spectroscopie THz est une extension et un complément de la spectroscopie infrarouge.



**Figure 2.2** – Représentation des vibrations moléculaires accessibles au domaine THz.

Ainsi que nous l’avons évoqué en introduction, les vibrations associées au THz concernent généralement des mouvements collectifs d’atomes au sein d’une molécule. Les vibrations plus localisées, étant de fréquences plus élevées, seront associées aux méthodes de spectroscopies infrarouge et Raman. Par exemple, la figure 2.3 présente des mouvements de torsion dans le plan (a) et hors du plan (b) d’une molécule de thymine. Les fréquences de ces vibrations situées respectivement à  $2.09\text{ cm}^{-1}$  et  $2.68\text{ cm}^{-1}$  seront aisément visible par spectroscopie THz.



**Figure 2.3** – Modes de torsions (a) dans le plan et (b) hors du plan, d’une molécule de thymine. Ces modes de vibration intra-moléculaires basse fréquence sont aisément accessibles à la spectroscopie THz.

Ajoutons également que les spectres obtenus en THz-TDS sont largement dépendant de la phase des échantillons sondés. En phase gazeuse, on observe en général des spectres présentant de très nombreuses raies. En effet, les gaz absorbent les fréquences THz qui résonnent avec les modes de vibration-rotation. Ces modes présentant de nombreux degrés de libertés dans cette phase, le spectre est de ce fait, très riche.

En phase cristalline, les vibrations du réseau cristallin, les vibrations intramoléculaires et intermoléculaires sont caractérisées par des modes de phonon THz. Cette méthode de spectroscopie est d’ailleurs utilisée pour estimer la cristallinité d’un produit [55–57].

Enfin, dans le cas des solides tels que les polymères, les spectres ne présentent en général pas de modes marqués.

## 2.3 Présentation des composés étudiés : $[Fe(PM-R)_2(NCS)_2]$

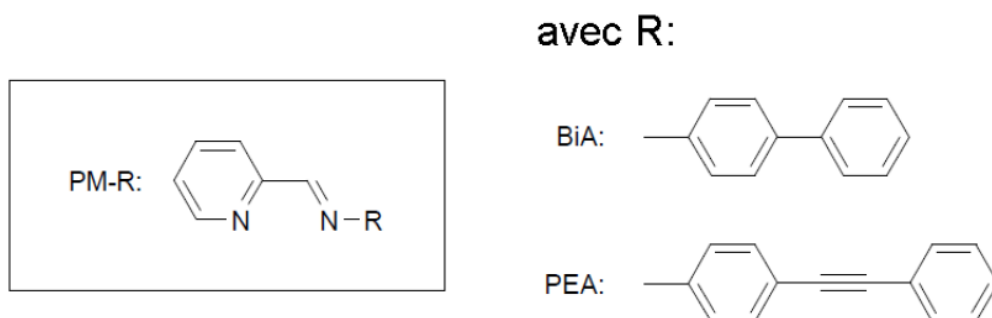


Figure 2.4 – Schémas des ligands PM-R.

Les complexes de la famille  $[Fe(PM-R)_2(NCS)_2]$  sont des complexes du Fer (II) avec deux ligands N-(2-pyridylmethylene)amino variant selon R (R = BiA, PEA) et deux groupes NCS (figure 2.4). Ils présentent des transitions d'état de spin abruptes accompagnées de boucles d'hystérèses thermiques plus ou moins larges selon la nature du groupe R. Ces composés montrent également une forte variation de la distance Fer-Ligand au cours de la transition d'état de spin. Ceci devrait se traduire par d'importants décalages en fréquence sur les spectres vibrationnels.

### 2.3.1 Le composé $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$

Le composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  est un composé à base de Fer(II) dont la synthèse a été décrite dans la littérature [58]. La structure précise de ce composé est également connue et est présentée en figure 2.5.

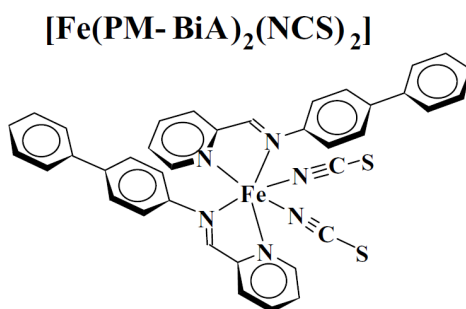
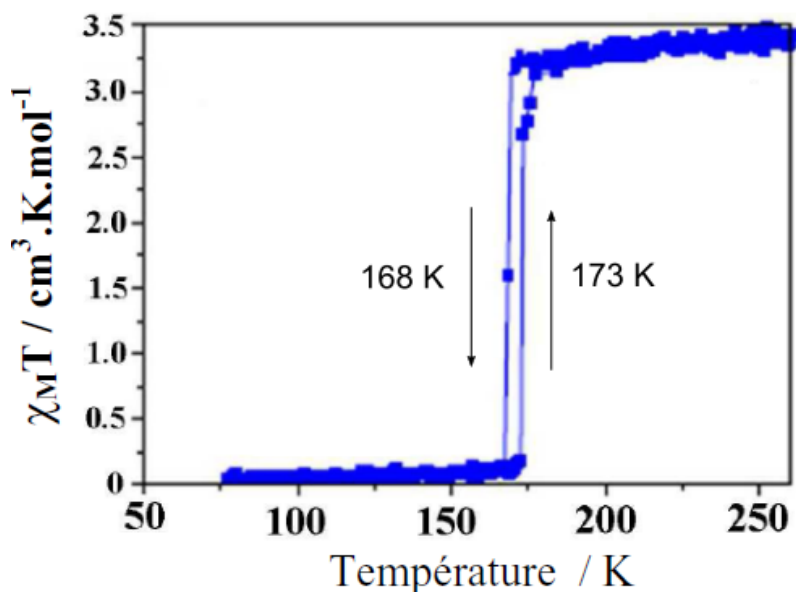
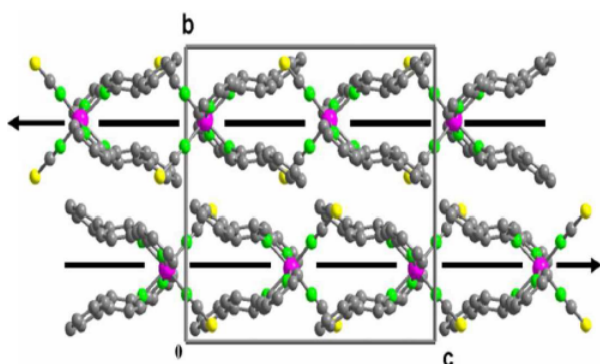


Figure 2.5 – Représentation schématique du complexe  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ .

L'échantillon que nous étudions ici se présente sous la forme d'une poudre de microcristaux dont la taille des grains est de 100  $\mu\text{m}$ . Il cristallise dans une maille orthorhombique dans le groupe d'espace  $Pccn$  (figure 2.7). Notons également que, au cours de la transition de spin, le groupe d'espace du complexe reste inchangé. La transition d'état de spin est accompagnée d'une boucle d'hystérésis thermique centrée à 170 K et d'une largeur assez faible, de l'ordre de 5-8 K. Le caractère abrupt de cette transition dénote une forte coopérativité (figure 2.6). Enfin, ce composé présente également du thermochromisme, étant de couleur vert très sombre dans l'état BS et un peu plus clair dans l'état HS. Ce changement de couleur reste difficilement perceptible à l'oeil nu.



**Figure 2.6** – Boucle d’hystérésis thermique de la transition d’état de spin du composé  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  obtenue par la mesure du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température.

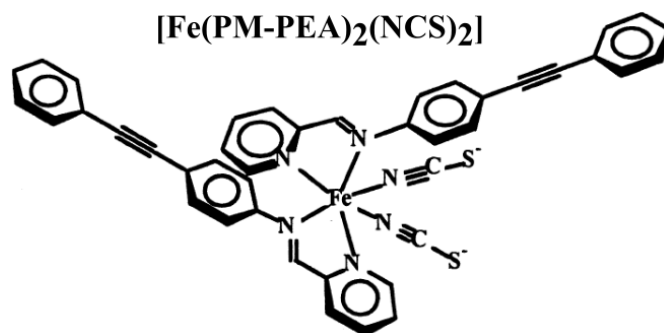


**Figure 2.7** – Maille cristalline du complexe  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ .

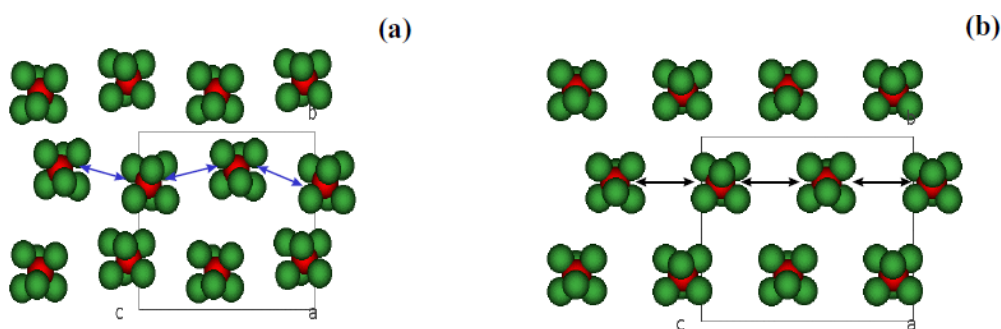
### 2.3.2 Le composé $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$

Le composé  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$  est également un composé à base de Fer(II) dont la synthèse est connue et a précédemment été décrite [59]. Sa structure est représentée en figure 2.8.

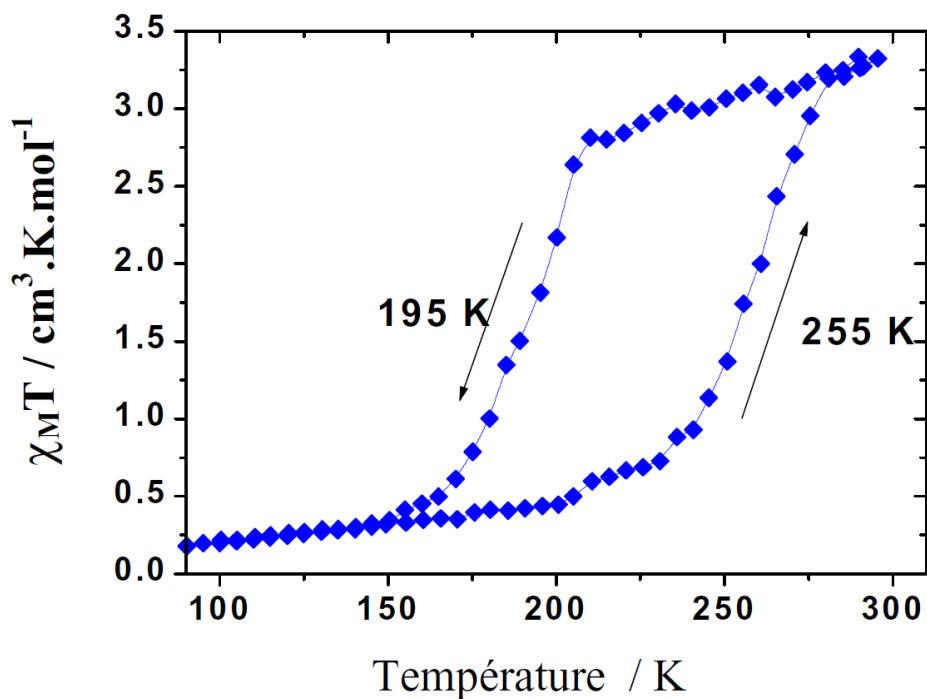
Nos échantillons se présentent comme des assemblages de microcristaux, d’environ 3 mm de longueur sur 2 mm de largeur et de couleur noire. Le caractère inhomogène de l’échantillon pouvant poser des problèmes de mesures, ce dernier est préalablement broyé afin d’obtenir une poudre relativement homogène. D’un point de vue cristallographique, des modifications sont observées entre les deux états HS et BS du complexe. En effet, dans l’état HS, le groupe d’espace est monoclinique  $P2_1/c$  et les atomes  $Fe^{II}$  sont disposés de manière à minimiser la distance entre les centres métalliques (figure 2.9 (a)). Dans l’état BS, le groupe d’espace est orthorhombique  $Pccn$  et les atomes de fer sont alignés (figure 2.9 (b)) [60]. Enfin, ce composé présente également une transition d’état de spin accompagnée d’une boucle d’hystérésis centrée à 225 K et d’une largeur importante, de l’ordre de 60 K (figure 2.10).



**Figure 2.8** – Représentation schématique du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM} - \text{PEA})_2(\text{NCS})_2]$ .



**Figure 2.9** – Structure cristalline du composé  $[\text{Fe}(\text{PM} - \text{PEA})_2(\text{NCS})_2]$  avec agencement des centres métalliques (Fe en rouge entourés de N en vert), dans les états HS (a) et BS (b).



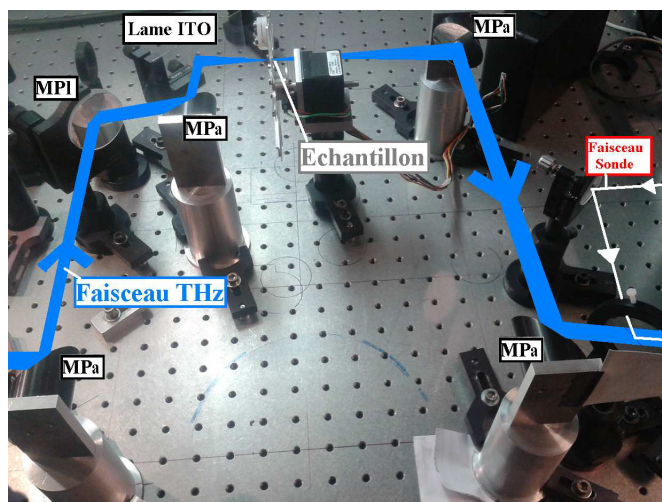
**Figure 2.10** – Boucle d'hystérésis de la transition d'état de spin du composé  $[\text{Fe}(\text{PM} - \text{PEA})_2(\text{NCS})_2]$  obtenue par la mesure du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température.



## 2.4 Dispositifs expérimentaux et résultats obtenus par spectroscopie THz et Raman

### 2.4.1 Dispositif expérimental pour la spectroscopie THz-TDS

Les mesures de spectroscopie THz résolue en temps (THz-TDS pour Terahertz Time Domain Spectroscopy) ont été effectuées sur la plate-forme COLA (Centre d'Optique et Lasers en Aquitaine) du Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine. Précisons également que ces mesures ont été réalisées par Benjamin Viquerat au cours de sa thèse de doctorat [61]. Le montage expérimental de spectroscopie THz-TDs est basé sur une source laser Titane : Saphir délivrant des impulsions d'une durée de 50 fs centrées à 800 nm et à une cadence de 1 kHz. L'énergie par impulsion est alors de  $900 \mu\text{J}$ . Le faisceau laser est séparé en un faisceau pompe et un faisceau sonde. La pompe est utilisée pour générer un faisceau THz, par un processus de génération par mélange à deux couleurs dans un plasma. Ce signal est modulé par un chopper à une fréquence de 350 Hz. Le faisceau THz créé se propage alors dans une enceinte où un flux d'air sec circule de manière continue. En effet, la vapeur d'eau contenue dans l'air absorbe fortement le rayonnement THz, il est donc nécessaire de l'éliminer. Le faisceau THz est ensuite focalisé sur l'échantillon à analyser par un miroir parabolique hors-axe associé à un miroir plan incarné ici par une lame d'ITO. Le diamètre au niveau de l'échantillon est alors de quelques millimètres. La figure 2.11 présente une photographie de l'intérieur de l'enceinte à air sec.



**Figure 2.11** – Propagation du faisceau THz (en bleu) dans l'enceinte à air sec. MPI = Miroir plan. MPa = Miroir parabolique hors-axe. Après recollimation du faisceau THz, il est superposé au faisceau sonde (en rouge) juste avant la détection électro-optique.

La détection du signal THz est une détection de type électro-optique (EO). La détection EO est basée sur un phénomène non-linéaire d'ordre 2, dans lequel un champ électrique de basse fréquence (par rapport aux fréquences optiques) modifie les propriétés diélectrique d'un cristal dit électro-optique. Le champ électrique concerné ici est le champ THz. L'impulsion THz induit une biréfringence dans le cristal EO qu'elle traverse, entraînant alors une modification de la polarisation d'un faisceau laser femtoseconde traversant ce même cristal. La modification de polarisation de ce faisceau sonde est proportionnelle au champ THz. La méthode de détection consiste alors à



mesurer la rotation de polarisation de l'impulsion sonde en fonction de son délai avec l'impulsion THz.

Le choix du cristal EO utilisé est important et doit satisfaire certaines conditions.

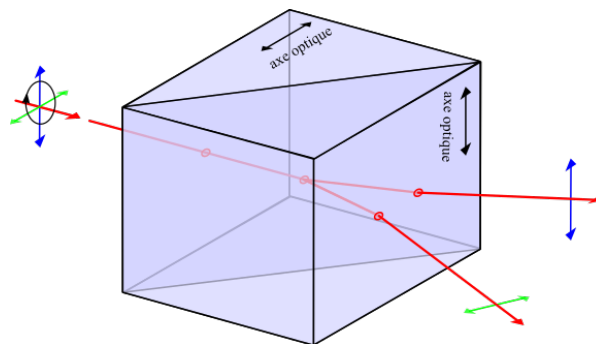
- Le cristal doit tout d'abord être transparent à la longueur d'onde du faisceau sonde et dans le domaine THz.
- Le coefficient EO du cristal doit être satisfaisant et est choisi en fonction du coefficient de mérite du cristal  $\nu$  introduit par Q. Wu et X. C. Zhang [62]. Ce coefficient est donné par

$$\nu = \frac{2n_s^3 r_{ij}}{\sqrt{1 + \epsilon}} \quad (2.1)$$

où  $n_s$  est l'indice de réfraction du cristal à la longueur d'onde de sonde,  $r_{ij}$  est le coefficient EO du cristal et  $\epsilon$  est la permittivité du cristal dans le domaine THz.

- Les impulsions de sonde et THz sont mélangées dans le cristal EO, on cherche alors à minimiser le désaccord entre la vitesse de groupe de l'impulsion sonde et la vitesse de phase de l'impulsion THz.

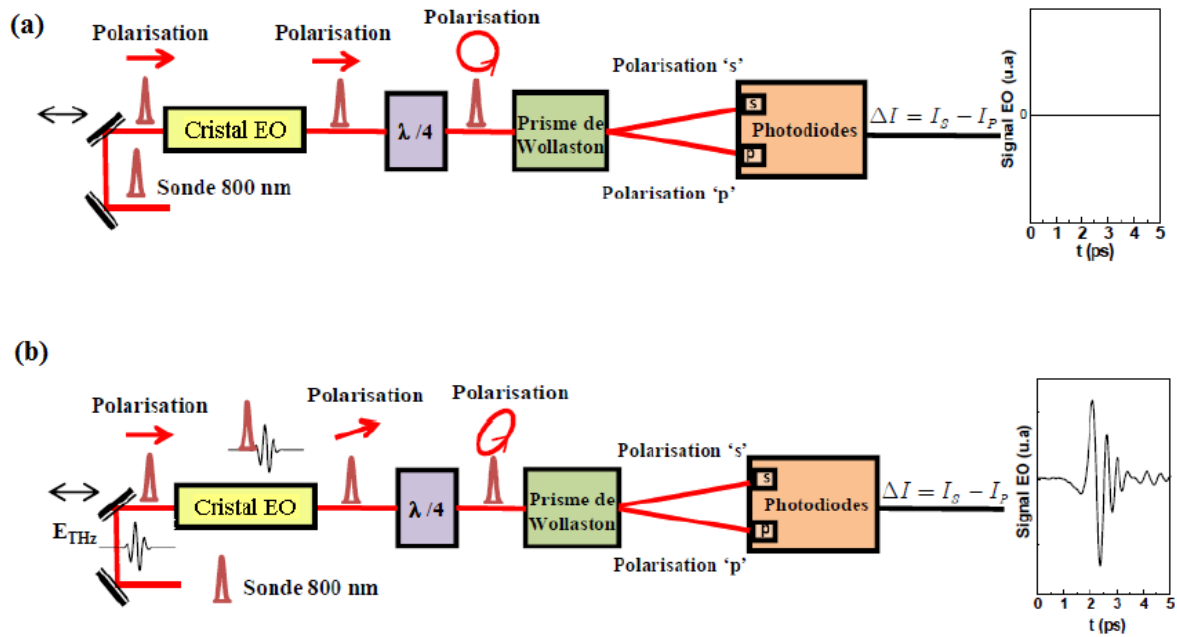
Dans le dispositif expérimental présenté ici, le cristal EO utilisé est un cristal de phosphure de Gallium GaP.



**Figure 2.12** – Représentation d'un prisme de Wollaston. Il est constitué de deux prismes ayant des axes optiques perpendiculaires. Une polarisation elliptique est appliquée en entrée. En sortie, on retrouve les composantes parallèle et perpendiculaire séparées spatialement.

L'étape suivante est de parvenir à mesurer la modification de polarisation du faisceau de sonde. Ceci est réalisé par ellipsométrie.

- En l'absence de champ THz, le signal de sonde a une polarisation rectiligne qui ne change pas en traversant le cristal EO. Il traverse ensuite une lame  $\lambda/4$  rendant la polarisation circulaire. L'onde passe ensuite à travers un prisme de Wollaston qui sépare les composantes parallèle et perpendiculaire "s" et "p" (figure 2.12). Chaque polarisation est récolté sur des photodiodes balancées. On mesure alors la différence d'intensités entre les deux voies  $\Delta I$ . Lorsque la polarisation d'entrée est parfaitement circulaire, les amplitudes de s et de p sont égales et  $\Delta I = 0$  (figure 2.13.a).
- Lorsqu'une impulsion THz se propage dans le cristal EO, il en modifie la biréfringence. Le faisceau sonde subit alors une rotation de polarisation proportionnelle au champ THz incident  $E_{THz}$ . La lame  $\lambda/4$  rend cette polarisation elliptique et les composante s et p n'ont plus la même amplitude. La différence d'intensités  $\Delta I$  est alors directement proportionnelle à  $E_{THz}$  (figure 2.13.b).



**Figure 2.13** – Schéma de la détection électro-optique. (a) En l’absence d’impulsion THz la différence d’intensité  $\Delta I$  est nulle car les deux polarisations sont d’amplitudes égales. (b) Le signal THz modifie la biréfringence du cristal EO, les deux polarisations ne sont plus égales et  $\Delta I$  n’est plus nul. On peut alors reconstruire la forme temporelle de l’impulsion en fonction du retard entre l’impulsion THz et le faisceau sonde.

Le faisceau de sonde est utilisé pour échantillonner l’impulsion THz ayant traversé l’échantillon. Le signal d’échantillonnage est décalé temporellement par rapport à l’impulsion THz en passant à travers une ligne à retard. Elle est ensuite mélangée à l’impulsion THz dans un cristal de GaP de  $200 \mu\text{m}$  d’épaisseur et taillé  $\langle 110 \rangle$ . Un dispositif de détection synchrone (Lock-in Amplifier SRS SR830) démodule alors le signal à la fréquence de référence donnée par le chopper. On mesure ainsi la valeur du champ THz en un point, correspondant à un retard donné entre l’impulsion THz et l’impulsion d’échantillonnage. Enfin, un programme informatique nous permet de contrôler la ligne à retard et d’enregistrer les valeurs du champ pour chaque délai. On parvient ainsi à reconstruire la trace temporelle complète de l’impulsion THz passant à travers l’échantillon.

Notons également que la bande spectrale à laquelle on a accès dépend directement du cristal EO utilisé. Au préalable, le cristal EO utilisé était un cristal de ZnTe (Tellure de Zinc) qui présente une forte absorption à 5.3 THz, due à un phonon optique, limitant ainsi la bande spectrale détectable. Le cristal alors utilisé est le GaP qui présente une faible absorption dans le domaine THz jusqu’à 7.5 THz.

L’obtention des spectres THz associés aux échantillons étudiés sont obtenus au travers des étapes suivantes :

- Le profil temporel du champ THz est tout d’abord mesuré en l’absence d’échantillon. Ceci nous donne un signal de référence  $S_{ref}(t)$ .
- Ensuite, l’échantillon est placé sur le trajet de l’onde THz et un nouveau signal  $S_{echantillon}(t)$  est alors mesuré sur la même fenêtre temporelle.
- Par transformation de Fourier, on calcule le spectre (amplitude et phase) des signaux  $S_{ref}(t)$  et  $S_{echantillon}(t)$ . Ces spectres sont alors notés  $S_{ref}(\Omega)$  et  $S_{echantillon}(\Omega)$

- Enfin, le rapport des densités spectrales  $\left[ \frac{S_{\text{échantillon}}(\Omega)}{S_{\text{réf}}(\Omega)} \right]^2$  donne accès au coefficient de transmission complexe de l'échantillon  $T(\Omega)$ .

Ainsi, on extrait l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$  de l'échantillon pour une épaisseur  $e$  donnée (figure 2.14). En pratique, les poudres de microcristaux constituant nos échantillons sont étalées sur une languette de polyéthylène haute densité (PEHD), faisant office de porte-échantillon. La poudre adhère alors à cette languette au moyen de graisse à vide. Ainsi, le signal de référence pour les mesures que nous avons noté  $S_{\text{réf}}(t)$  est le signal de l'onde THz traversant le couple (PEHD + graisse à vide).

Précisons enfin que, pour les mesures dans l'état BS, la température est contrôlée à l'aide d'un Cryojet projetant un flux d'azote liquide directement sur les échantillons. Le réglage précis de la température est assuré par un contrôle électronique et permet d'atteindre un minimum de l'ordre de 80 K.

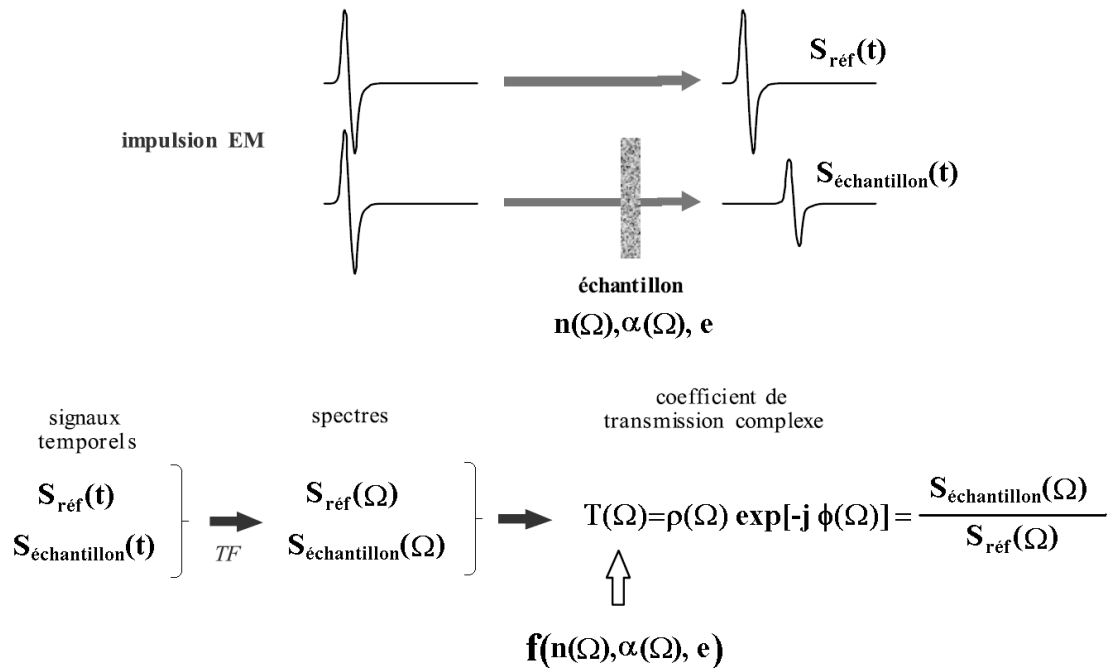


Figure 2.14 – Principe de la spectroscopie THz résolue en temps

## 2.4.2 Résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie THz-TDS

Les figures 2.15 et 2.16 présentent les spectres d'absorption dans le domaine THz du  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  et du  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$  dans les états HS et BS.

Pour le composé  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ , la comparaison des courbes dans les états BS et HS permet de relever un décalage très net des pics des modes d'absorption vers les basses fréquences lors du passage de l'état BS vers l'état HS (sauf à  $29 \text{ cm}^{-1}$ ).

Dans le cas du composé  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ , les pics semblent généralement moins bien définis que pour le précédent composé, mais la résonance autour de  $99 \text{ cm}^{-1}$  nous donne une base

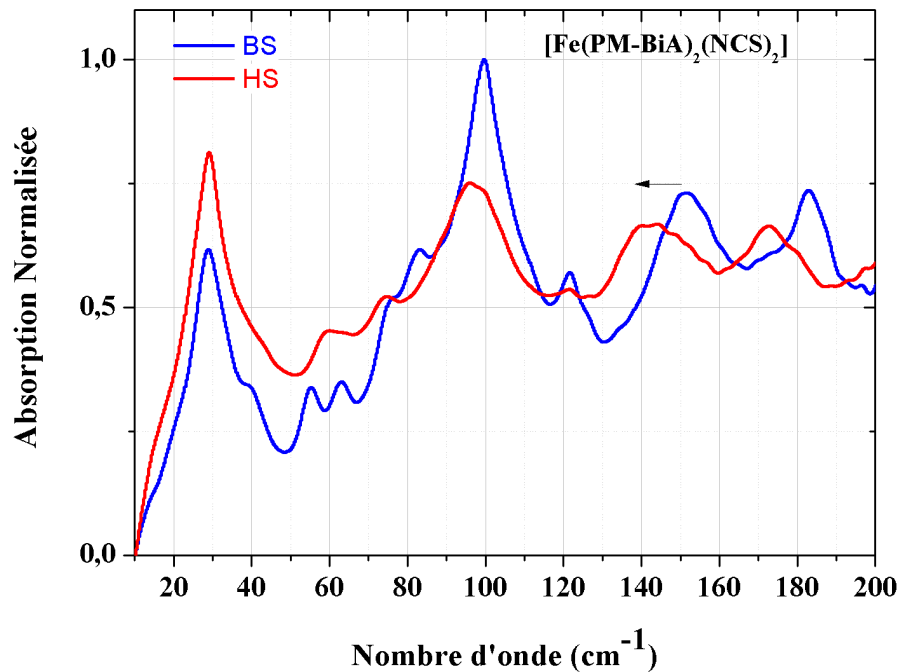
suffisamment claire pour définir une tendance similaire à celle vue sur le  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ , soit que les modes d'absorption se décalent également vers les basses fréquences.

Le tableau 2.1 résume les positions des principaux pics pour chacun des composés.

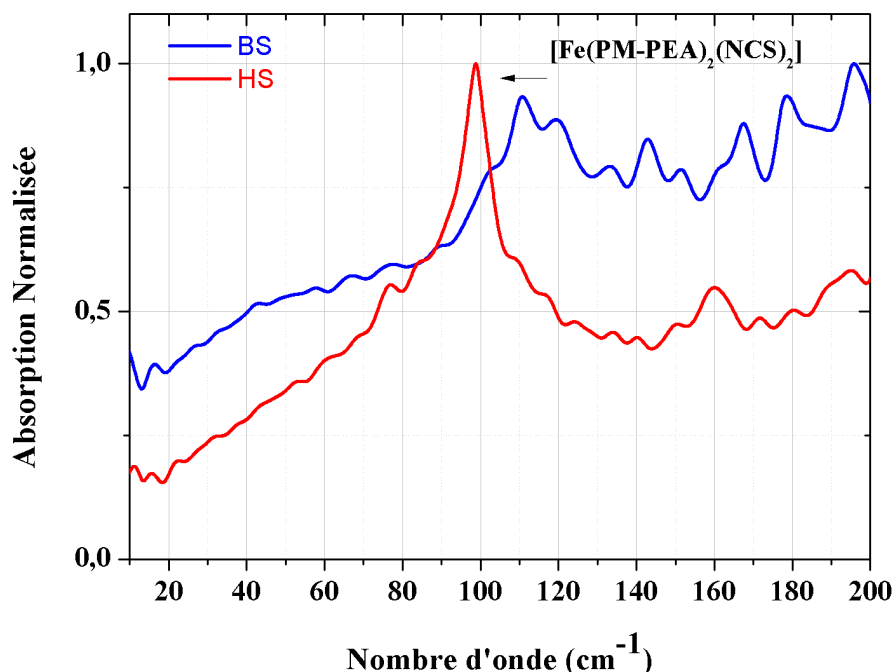
$[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$		$[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$	
État BS	Etat HS	État BS	Etat HS
29 $cm^{-1}$	29 $cm^{-1}$	111 $cm^{-1}$	99 $cm^{-1}$
100 $cm^{-1}$	93 $cm^{-1}$	143 $cm^{-1}$	134 $cm^{-1}$
123 $cm^{-1}$	120 $cm^{-1}$	151 $cm^{-1}$	140 $cm^{-1}$
153 $cm^{-1}$	144 $cm^{-1}$	160 $cm^{-1}$	150 $cm^{-1}$
184 $cm^{-1}$	173 $cm^{-1}$	167 $cm^{-1}$	160 $cm^{-1}$

**Table 2.1** – Positions des pics significatifs obtenus par THz-TDS pour des échantillons de  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  et de  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$

Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, la transition d'état de spin affecte la distance entre le centre métallique du complexe et son ligand, celle-ci devenant plus importante lors du passage de l'état BS à l'état HS. Si la liaison est plus longue alors la vibration associée devrait être à fréquence plus basse. On peut donc, a priori, en déduire que cette élongation explique le décalage des modes de vibration THz vers les basses fréquences lors de la transition de BS vers HS.



**Figure 2.15** – Spectres obtenus par THz-TDS pour l'échantillon de  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  dans les états BS et HS.



**Figure 2.16** – Spectres obtenus pas THz-TDS pour l'échantillon de  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$  dans les états BS et HS.

### 2.4.3 Dispositif expérimental pour la spectroscopie Raman

Les mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées à l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux, dans le groupe du Dr. François Guillaume.

Le matériel utilisé consiste en un spectromètre LabRam HR-Evolution (Horiba Jobin-Yvon), équipé de deux sources laser, l'une à 532 nm et l'autre à 633 nm. L'appareil est également couplé à un microscope permettant de cibler précisément la zone de l'échantillon à sonder.

Les échantillons sont placés dans une enceinte Linkam THS 600 dans laquelle il est possible d'effectuer un refroidissement régulé par jet d'azote liquide. L'enceinte est équipée de platines de translation selon les axes X et Y, permettant de déplacer l'échantillon afin de cibler les différentes zones à étudier.

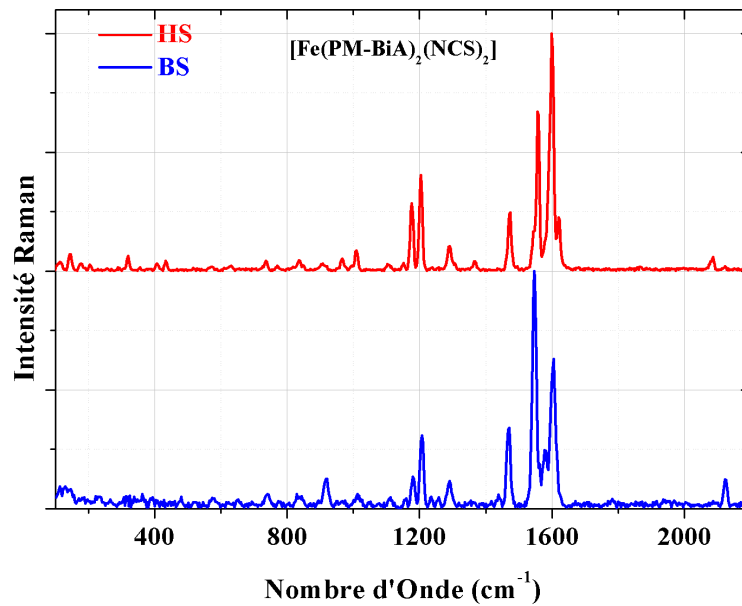
Ainsi, les échantillons sont refroidis, ou chauffés, entre la température ambiante et une température minimale de 100 K, à un taux de 2 K par minute.

L'intensité du laser pouvant générer des effets thermiques et ainsi perturber les mesures faites à basse température, il est possible d'adapter cette intensité à l'aide de filtres optiques à densité neutre, intégrées à l'appareil. La puissance de sortie du laser est systématiquement mesurée et adaptée si elle se révèle trop élevée.

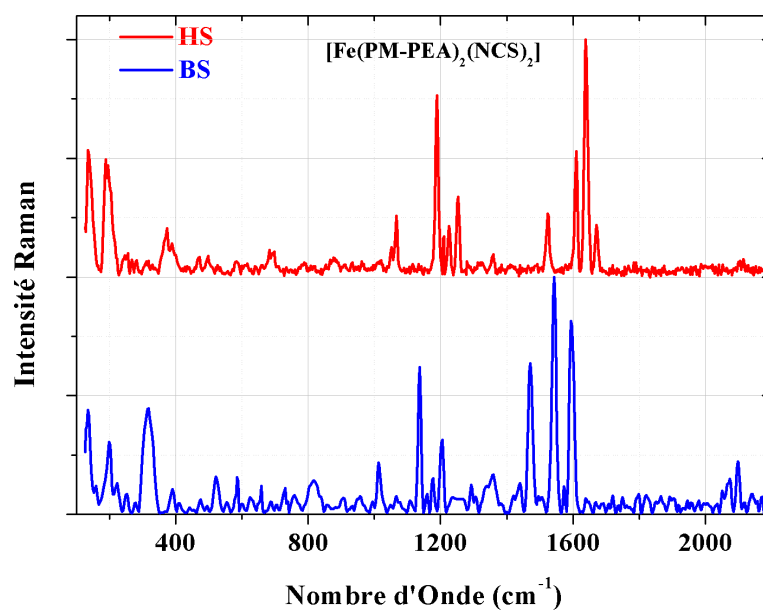
Notons également que si la puissance de sortie du laser est trop basse, les spectres obtenus peuvent présenter des rapports signal sur bruit insuffisant, c'est pourquoi une attention particulière est portée sur ce point pour assurer que l'échantillon ne change pas d'état au cours de la mesure tout en gardant un rapport signal sur bruit décent.

## 2.4.4 Résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie Raman

Comme nous allons le voir, ces mesures effectuées en spectroscopie Raman ont confirmé la pertinence de cette méthode pour la mise en évidence de la transition d'état de spin. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 2.17 et 2.18.



**Figure 2.17** – Spectres Raman pour l'échantillon de  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  dans les états BS et HS.



**Figure 2.18** – Spectres Raman pour l'échantillon de  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$  dans les états BS et HS.

---

A travers les résultats obtenus ici, on remarque de nouveaux un léger décalage en fréquence des pics lors du passage de l'état BS à l'état HS, mais aussi des variations d'intensité importante ainsi que l'apparition de nouveaux pics au cours de la transition d'état de spin des matériaux. Par exemple, dans le cas du  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  le pic situé autour de  $1621 \text{ cm}^{-1}$  dans l'état HS a pratiquement disparu dans l'état BS, il en est de même pour le pic situé autour de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, il apparaît clairement que la spectroscopie Raman permet de visualiser les modifications associées à la transition d'état de spin, pour les modes de vibrations associées aux hautes fréquences. Toutefois, l'attribution des différents modes reste crucial pour mieux comprendre les modifications structurales induite par cette transition. C'est ici qu'entre en jeu les calculs numériques que nous allons présenter dans ce qui suit.

## 2.5 Calculs théoriques des modes de vibration et comparaisons aux résultats expérimentaux

### 2.5.1 Description succincte de la méthode de calcul des modes de vibration par DFT

Lorsqu'ils sont soumis à des stimuli divers, tels que la lumière, la température ou encore la pression, les échantillons étudiés répondent par des vibrations moléculaires se traduisant alors par des modes d'absorption observables sur les différents spectres enregistrés, ainsi que nous avons pu le voir dans la partie précédente. Théoriquement, il est possible de calculer ces modes de vibration, par le calcul de la surface d'énergie potentielle du système moléculaire, en connaissant précisément la structure de la molécule. Cette dernière est en général déterminée expérimentalement par diffraction des rayons X. La méthode alors utilisée est celle de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode se propose de calculer, à partir d'une structure moléculaire donnée, les positions d'équilibre des  $N$  atomes, repérés par leurs coordonnées cartésiennes  $(\xi_1, \xi_1, \dots, \xi_N)$  et le champs de potentiel  $V(\xi_1, \xi_1, \dots, \xi_N)$ . La position d'équilibre correspond à une énergie potentielle minimale et  $\frac{\partial V}{\partial \xi_i} = 0$ . La matrice des dérivées partielles secondes de  $V$  (matrice hessienne) est établie par détermination de ses coefficients  $k_{ij}$  tels que :

$$k_{ij} \equiv \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right) \quad (2.2)$$

La méthode de la DFT consiste alors à modifier cette matrice en y introduisant de nouveaux coefficients  $q_i$  pondérés par la masse des atomes  $m_i$ . tels que  $q_i = \sqrt{m_i} \Delta \xi_i$ . Les coefficients de la matrice hessienne deviennent alors :

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) = \frac{k_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (2.3)$$

La diagonalisation de la matrice alors obtenue permet de déterminer  $3N$  valeurs propres et  $3N$  vecteurs propres représentant les modes normaux. Les racines des valeurs propres correspondent

---

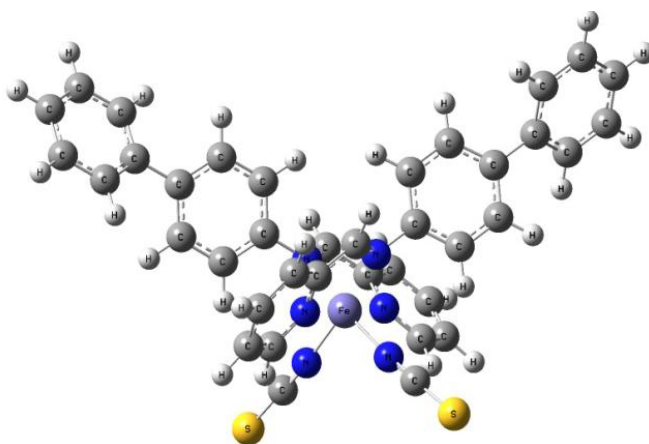
aux fréquences fondamentales  $\nu_i$  avec  $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{m_i}}$ . Chaque mode peut alors être assigné aux vibrations correspondantes. En pratique, dans le cas de molécules complexes, il n'est pas aisé d'attribuer théoriquement des modes de vibration à des effets inter- ou intra-moléculaires, ces derniers étant très nombreux. Dans le cas d'une molécule unique, les vibrations prédites sont toujours dues à des effets intra-moléculaires. Il s'agit donc de comparer les résultats théoriques obtenus avec des mesures expérimentales mais aussi de confronter les résultats de simulations obtenus en considérant un complexe moléculaire seul et un complexe moléculaire dans un environnement de molécules ligands.

## 2.5.2 Résultats obtenus par le calcul

Les simulations numériques que nous allons présenter ici ont été réalisées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), par le Dr. Samir Matar. L'attribution des modes de vibration dans le complexe de  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  que nous allons voir un peu plus loin lui sont également dus.

### 2.5.3 Molécule de $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ unique

La figure 2.19 représente le complexe moléculaire de  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  dans l'état BS, considérée pour les simulations numériques.



**Figure 2.19** – Représentation du complexe moléculaire de  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  utilisé pour les calculs numériques par DFT.

Après optimisation de la structure, il apparaît que la transition de spin dans ce complexe est le résultat de la modification de la longueur de la liaison métal-ligand. Cette variation est de  $\Delta r = 0.266 \text{ \AA}$  pour la liaison avec le PM-BiA et de  $0.1 \text{ \AA}$  avec le NCS. L'angle formé par l'ion Fe(II) et les groupes NCS est également augmenté, passant de  $93^\circ$  à  $103^\circ$ , lors du passage de l'état BS à l'état HS.

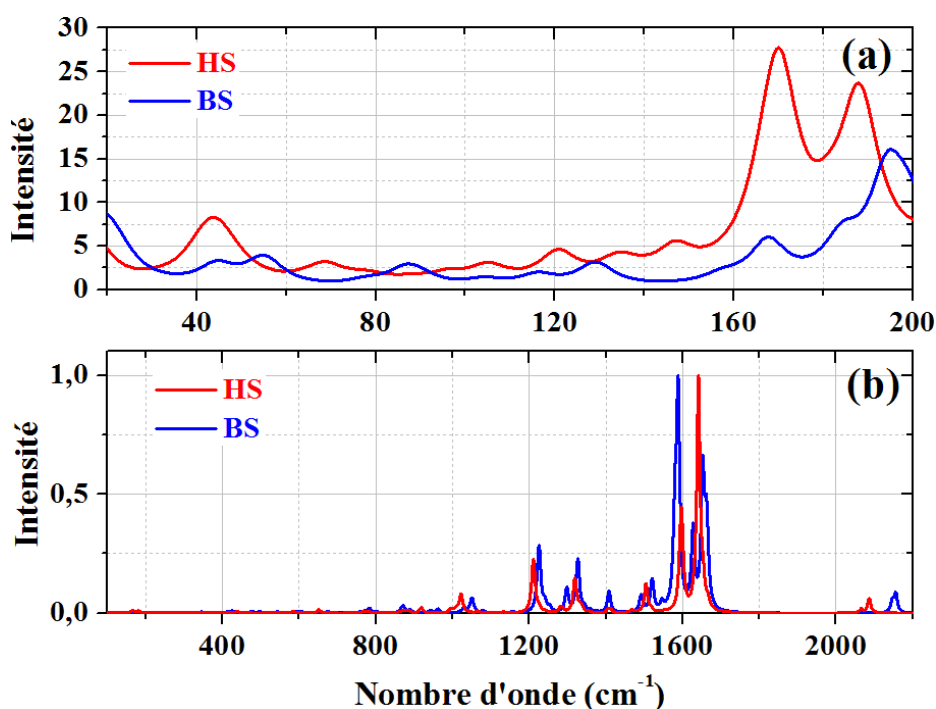
L'importante variation en entropie ( $\sim 59 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) enregistrée durant la transition témoigne des différences caractéristiques des deux états de spin.



De l'importante variation de la distance métal-ligand devrait résulter une modification marquée des spectres d'absorption THz et Raman. En plus de la variation du mode localisé à  $2100\text{ cm}^{-1}$  correspondant à un mouvement d'étirement de la liaison C-N, on s'attend également à une modification significative du groupement  $\alpha$ -diimine, dont les modes de vibration sont localisés entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  [63].

La figure 2.20 présente les spectres THz et Raman obtenus par DFT dans les états HS et BS. Le spectre Raman simulé semble confirmer les modifications envisagées. Ces variations se manifestent principalement par un décalage des modes vers les basses fréquences lors du passage de l'état BS à l'état HS.

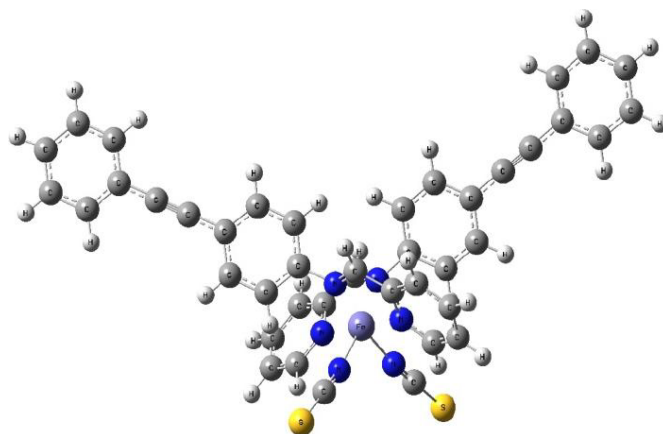
En outre, il apparaît également sur cette figure des modifications importantes des spectres d'absorption dans le domaine THz, entre  $20\text{ cm}^{-1}$  et  $200\text{ cm}^{-1}$ . Ceci indique clairement que la transition  $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$  affecte un grand nombre de modes de vibration actifs dans les domaines THz et Raman.



**Figure 2.20** – Spectres THz (a) et Raman (b) obtenus par simulation numérique pour le complexe de  $[\text{Fe}(\text{PM} - \text{BiA})_2(\text{NCS})_2]$  dans les états BS et HS.

#### 2.5.4 Molécule de $[\text{Fe}(\text{PM} - \text{PEA})_2(\text{NCS})_2]$ unique

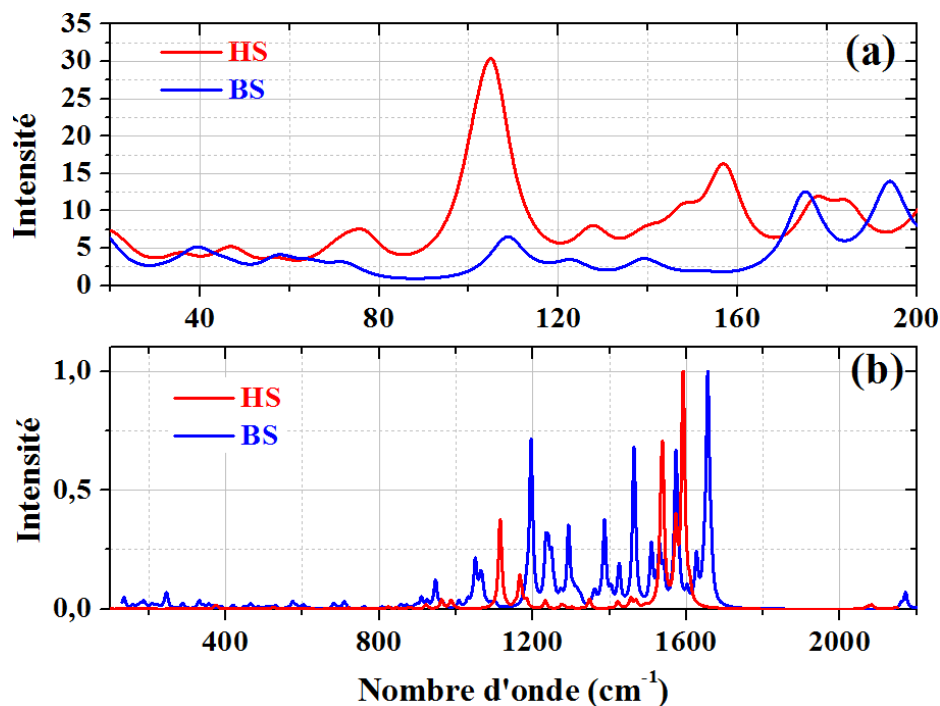
Le complexe moléculaire pris en compte pour les calculs numériques du  $[\text{Fe}(\text{PM} - \text{PEA})_2(\text{NCS})_2]$  est présenté en figure 2.21. Le complexe est dans l'état BS. Dans ce cas, la transition de spin résulte également de la variation de la longueur de la liaison métal-ligand. Elle est de  $\Delta r = 0.192\text{ \AA}$  pour la liaison avec le PM-PEA et de  $0.05\text{ \AA}$  avec le NCS. L'angle formé par l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$  et ses deux ligands NCS augmente de  $94^\circ$  à  $115^\circ$  lors du passage de l'état BS à l'état HS. De plus, de l'augmentation de la température du cristal résulte un réarrangement du complexe moléculaire, accompagné d'une transition de phase cristallographique. Le complexe passe alors d'une structure orthorhombique  $Pccn$  à une structure monoclinique  $P21/c$ .



**Figure 2.21** – Représentation du complexe moléculaire de  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ , dans l'état BS utilisé pour les calculs numériques par DFT.

Il est intéressant de noter que l'élongation de la liaison métal-ligand est ici inférieure à celle enregistrée pour le complexe de  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ , lors de la transition BS  $\rightarrow$  HS. Cette différence est compensée par un angle NCS-Fe(II)-NCS plus important.

Ainsi, on peut prédire que, en raison de cette élongation moindre, la variation du mode de vibration associé à la liaison C-N sera moins notable. En revanche, sachant que l'augmentation de l'angle NCS-Fe(II)-NCS aura tendance à entraver la vibration du groupe  $\alpha$ -diimine, des modifications majeures des spectres devraient être observées dans la région spectrale correspondante ( $1500\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$ ) [63]. Les spectres obtenus pour ce complexe moléculaire sont résumés dans la figure 2.22. Ces résultats semblent de nouveau être en accord avec cette analyse.



**Figure 2.22** – Spectres THz (a) et Raman (b) obtenus par simulation numérique pour le complexe de  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$  dans les états BS et HS.

## 2.6 Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux

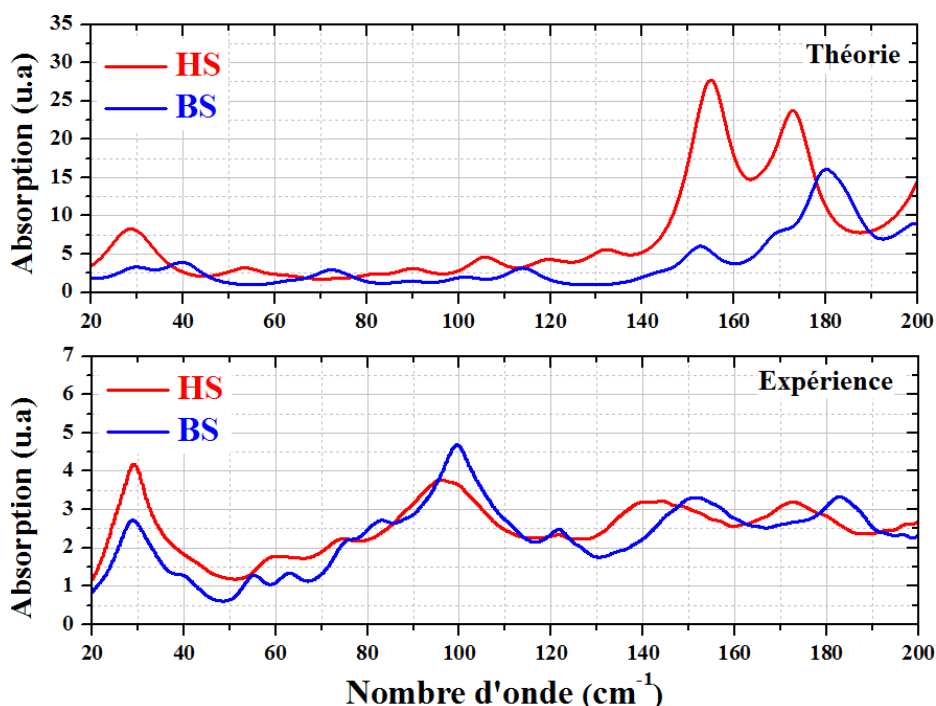
### 2.6.1 Pour le complexe moléculaire $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ unique

Les comparaisons des résultats simulés et des résultats expérimentaux, obtenus en spectroscopie THz et Raman, pour le complexe de  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  dans les états BS et HS, sont données en figure 2.23 et 2.24. Il apparaît qu'un meilleur accord entre les résultats peut être obtenu en un décalage de  $\sim -10 \text{ cm}^{-1}$  aux spectres obtenus numériquement.

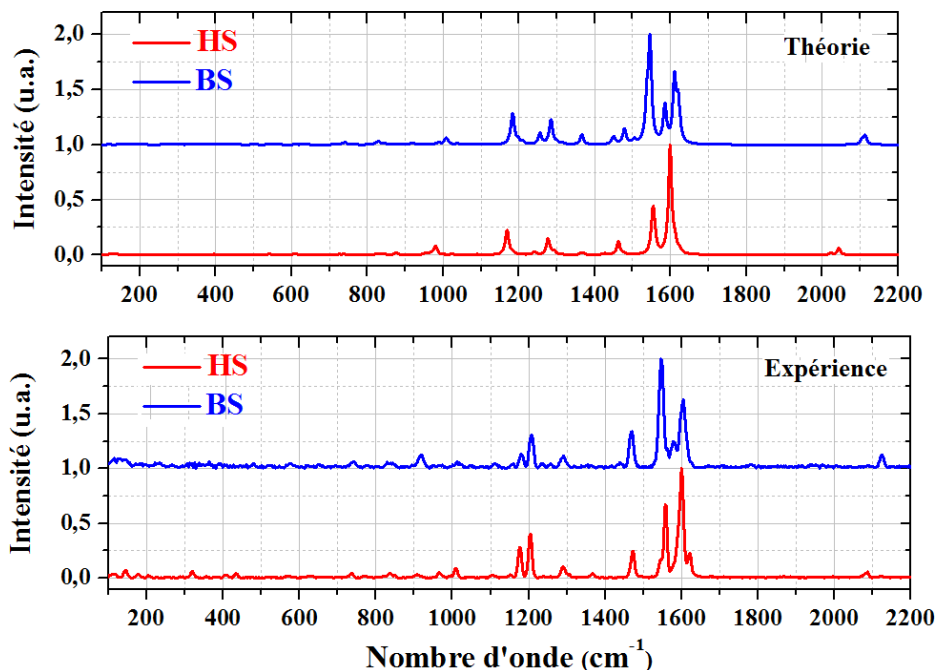
Nous devons souligner ici que les amplitudes des modes associés au domaine THz se révèlent faibles. Malgré cela, les pics principaux dans l'état HS, situés autour de  $30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $145 \text{ cm}^{-1}$  et  $175 \text{ cm}^{-1}$  des données expérimentales ont une correspondance sur le spectre simulé numériquement respectivement à  $30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $155 \text{ cm}^{-1}$  et  $175 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, le pic visible sur les données expérimentales autour de  $100 \text{ cm}^{-1}$  est difficilement observable sur le spectre théorique.

Dans l'état BS, on retrouve les pics principaux situés à  $155 \text{ cm}^{-1}$  et  $185 \text{ cm}^{-1}$ , quoique le rapport des amplitudes de ces derniers soit différent théoriquement et expérimentalement. En outre, expérimentalement, on observe une réduction du pic à  $30 \text{ cm}^{-1}$  lors du passage HS  $\rightarrow$  BS ainsi que l'apparition d'un pic à  $40 \text{ cm}^{-1}$  : on retrouve cette modification dans les spectres théoriques. Dans le cas des modes de vibration de hautes fréquences obtenus en spectroscopie Raman, on remarque que les résultats expérimentaux et théorique sont en très bon accord, dans les deux états HS et BS. Nous devons cependant noter que ces bonnes correspondances sont obtenues en appliquant un décalage de  $\sim -40 \text{ cm}^{-1}$  aux spectres théoriques.

Aussi, il apparaît que les amplitudes des pics caractéristiques s'accordent correctement.



**Figure 2.23** – Comparaison des spectres THz théoriques et expérimentaux pour le  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  en phases HS et BS



**Figure 2.24** – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux pour le  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  en phases HS et BS

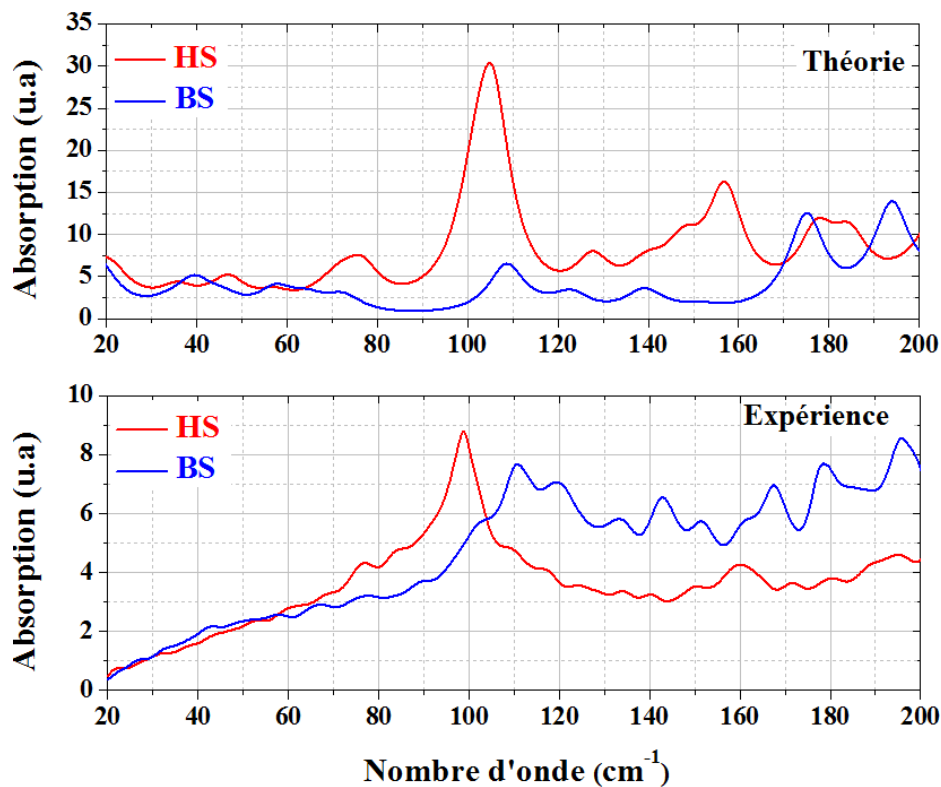
## 2.6.2 Pour le complexe moléculaire $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ unique

Les figures 2.25 et 2.26 présentent les comparaisons des résultats théoriques et des résultats expérimentaux, obtenus en spectroscopie THz et Raman, pour le complexe de  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$  dans les états BS et HS. De même que précédemment, on note un bon accord entre les spectres théoriques et expérimentaux en appliquant un décalage de  $\sim -10 \text{ cm}^{-1}$  aux spectres simulés. Dans ce composé, un pic intense situé à  $100 \text{ cm}^{-1}$  est visible aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. Les deux autres pics d'absorption, plus faibles en intensité, centrés à  $75 \text{ cm}^{-1}$  et  $160 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre expérimental ont une contrepartie sur le spectre théorique.

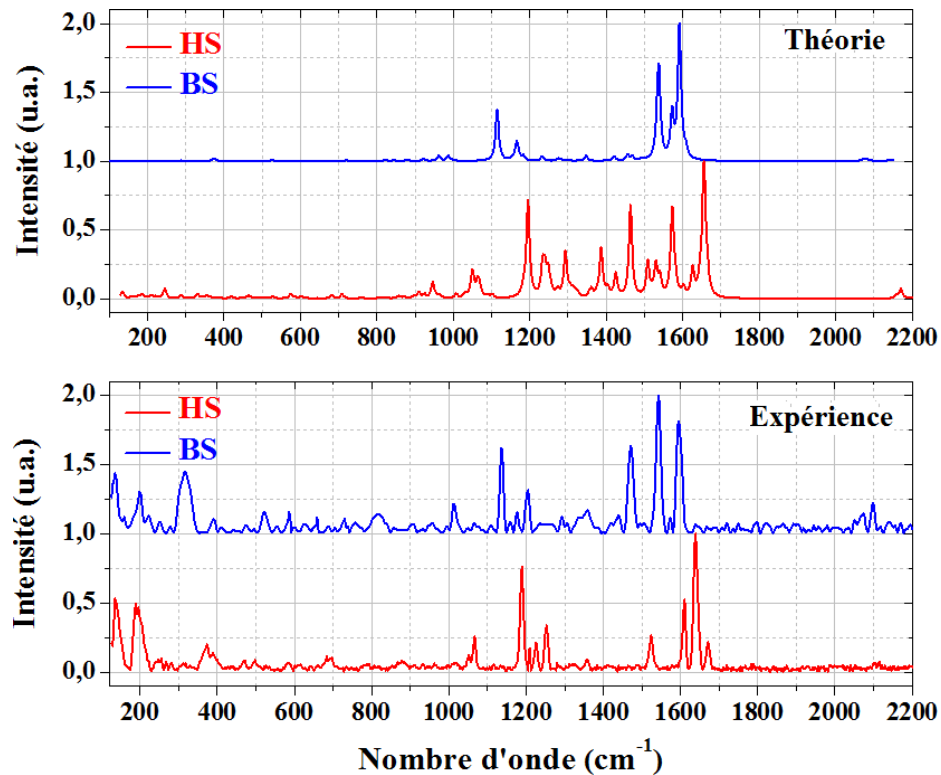
Lorsque le complexe transite vers l'état BS, on observe théoriquement une diminution d'amplitude du pic à  $100 \text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un déplacement de ce dernier vers les hautes fréquences. On note également l'apparition de pics autour de  $175 \text{ cm}^{-1}$  et  $195 \text{ cm}^{-1}$ . Ces modifications apparaissent aussi clairement sur le spectre expérimental mais, de nouveau, les rapports d'intensités varient. Ceci démontre de nouveau que la méthode numérique appliquée ici est en mesure de saisir les tendances générales des variations qui accompagnent la transition d'état de spin, dans le domaine THz.

Pour les spectres Raman, on constate que les données expérimentales présentent un niveau de bruit relativement important dans la région des fréquences les plus basses. Cela est dû à la forte absorption de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation utilisée.

L'accord entre les données théoriques et expérimentales est ici moins évident. Dans l'état HS, les pics situés entre  $1600 \text{ cm}^{-1}$  et  $1800 \text{ cm}^{-1}$  expérimentalement se retrouvent sur les spectres théoriques, cependant, leurs amplitudes varient largement. Il en est de même dans l'état BS, où les pics de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  à  $1700 \text{ cm}^{-1}$  sont également présents sur les deux spectres, quelque peu décalés en fréquences et avec des amplitudes différentes. Ceci est particulièrement visible pour le pic situé autour de  $1580 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 2.25** – Comparaison des spectres THz théoriques et expérimentaux pour le  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$  en phases HS et BS



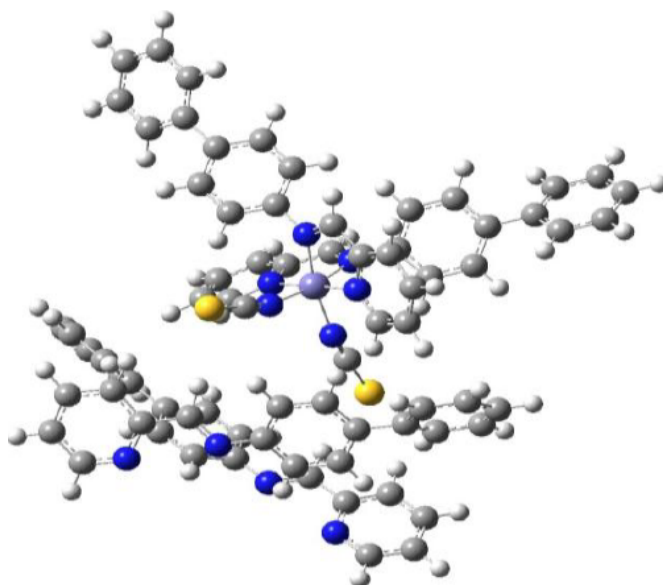
**Figure 2.26** – Comparaison des spectres THz théoriques et expérimentaux pour le  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$  en phases HS et BS

---

### 2.6.3 Pour le complexe moléculaire $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ en interaction avec ses voisins

Les simulations numériques présentées prennent en considération le fait que les structures moléculaires adoptent une conformation optimisée. Or, comme nous l'avons vu, les impulsions THz sont aussi adaptées à la détection de mouvements intermoléculaires. On peut alors se questionner sur l'impact qu'auraient des complexes voisins de la molécule étudiée sur la région sondée en basses fréquences, dans le domaine THz.

Afin d'évaluer l'impact des molécules voisines, on introduit en périphérie du complexe deux ligands BiA supplémentaires. Leurs positions pour les calculs numériques sont définies en accord avec des données obtenues par diffraction des rayons X. Le groupe alors formé est visible en figure 2.27.

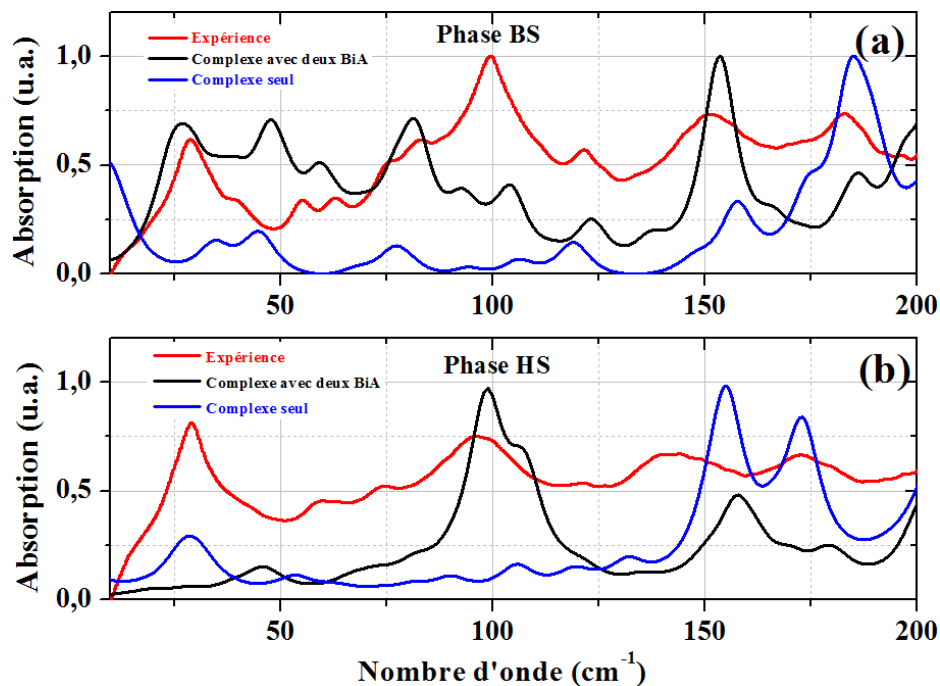


**Figure 2.27** – Complexe de  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  en interaction avec ses voisins, considéré pour les simulations numériques.

La comparaison des données expérimentales et théoriques obtenues dans ces conditions révèle que l'introduction des ligands de BiA supplémentaires se manifeste par une modification du spectre THz, ainsi qu'on peut le voir en figure 2.28. En effet, aussi bien dans l'état HS que dans l'état BS, on remarque une augmentation de l'absorption dans la région spectrale en deçà de  $160\text{ cm}^{-1}$  et une diminution de l'absorption au delà.

De plus, en comparant les spectres théoriques avec et sans ligands supplémentaires, on note que la position et l'amplitude des pics est modifiés pour les fréquences inférieures à  $100\text{ cm}^{-1}$ . La modification d'amplitudes est attribuée au changement de géométrie du complexe, tandis que le décalage fréquentiel est probablement du à la modification des modes de vibrations de basses fréquences du complexe. Ainsi, la figure 2.28 montre un meilleur accord des données expérimentales et théoriques dans ces conditions cependant, quelques disparités subsistent. Une concordance quasi-parfaite pourrait alors être obtenue en considérant en plus les modes de vibration de la maille cristalline complète, qui seraient situés dans la région des basses fréquences.

Pour le complexe de  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ , nous avons tenté de réaliser une simulation numérique similaire cependant, la convergence n'étant pas satisfaisante, le résultat ne sera pas présenté ici. Néanmoins, comme c'est le cas pour le  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ , on s'attend à ce



**Figure 2.28** – Spectres THz du  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$  en phases BS (a) et HS (b) obtenus par simulation numérique avec (en noir) et sans (en bleu) deux ligands BiA supplémentaires. Comparaison avec le spectre expérimental (en rouge).

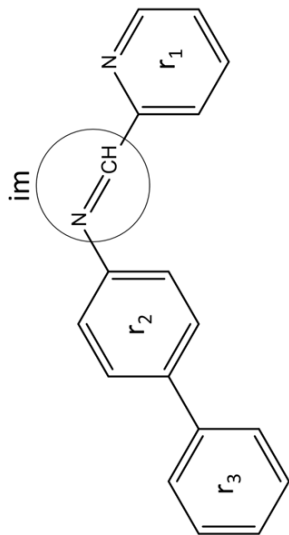
que l'ajout de deux ligands PEA supplémentaires impacte la position des pics THz en deçà de  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

Finalement, on constate que le fait de considérer des ligands supplémentaires permet de s'approcher des données expérimentales.

## 2.6.4 Attribution des modes de vibration

Les résultats théoriques obtenus par les calculs de DFT nous ont permis d'assigner les modes de vibrations intervenant lors de la transition d'état de spin. Nous prendrons ici le cas du complexe de  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ , pour lequel nous donnerons les fréquences caractéristiques liées aux mouvements moléculaires que nous pourrions comparer aux valeurs mesurées par spectroscopie Raman, dans les états HS et BS. De plus, nous serons en mesure d'attribuer à chaque vibration son origine, soit un étirement, soit une déformation, soit une torsion.

La figure 2.29 symbolise la molécule étudiée. Cette figure est une représentation schématique des ligands PM-BiA et les notations  $im$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  et  $r_3$  sont utilisées pour identifier les groupes fonctionnels auxquels sont associés les vibrations dans le tableau 2.2. Les mouvements d'étirement, de déformation et de torsion sont notés respectivement  $\nu$ ,  $\delta$  et  $\tau$ .



**Figure 2.29** – Schéma des ligands PM-BiA. Cette figure sert de référence à l'identification des groupes fonctionnels décrit dans le tableau 2.2.

État BS		État HS		Assignation des modes de vibration
Données expérimentales ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valeurs calculées ( $\text{cm}^{-1}$ )	Données expérimentales ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valeurs calculées ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2123	2064	2084	2024	$\nu_{im}(\text{CN})$
1607	1595	1619	1594	$\nu_{r3}(\text{CC}) + \delta_{r3}(\text{HCC} + \text{CCC})$
1584	1586	1603	1577	$\nu_{r1}(\text{CC}) + \delta_{r1}(\text{HCC} + \text{CCC})$
1545	1524	1558	1569	$\nu_{r1}(\text{CC}) + \delta_{r1}(\text{HCC}) + \nu_{im}(\text{CN})$
-	-	1545	1504	$\nu_{im}(\text{CN}) + \delta_{r1}(\text{HCC}) + \delta_{r2}(\text{HCC}) + \delta_{r3}(\text{HCC})$
1470	1460	1471	1454	$\nu_{im}(\text{CC} + \text{CN}) + \delta_{r1}(\text{HCC} + \text{HCN})$
1439	1435	-	-	$\nu_{r1}(\text{CN}) + \delta_{r1}(\text{HCC} + \text{HCN})$
-	-	1367	1419	$\delta_{r1}(\text{HCC} + \text{HCN})$
1290	1352	1290	1357	$\delta_{im}(\text{HCN}) + \delta_{r1}(\text{HCC})$
1206	1274	1206	1274	$\nu_{r2-r3}(\text{CN} + \text{CC}) + \delta_{r2}(\text{HCC}) + \delta_{r3}(\text{HCC})$
1177	1177	1175	1173	$\delta_{r2}(\text{HCC}) + \nu_{r2-im}(\text{CN})$
-	-	1152	1166	$\delta_{r1}(\text{HCC})$
1015	1009	1006	996	$\delta_{r1}(\text{HCC} + \text{HCN}) + \nu_{r1}(\text{CC})$
-	-	968	943	$\tau_{r1-im}(\text{HCCN})$
923	924	910	889	$\tau_{r1}(\text{HCCN}) + \tau_{r1-im}(\text{HCNC})$

**Table 2.2** – Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des modes Raman et leurs assignations pour un complexe de  $[\text{Fe}(\text{PM} - \text{BiA})_2(\text{NCS})_2]$ , dans les états HS et BS.  $\nu$ ,  $\delta$  et  $\tau$  correspondent respectivement à des mouvements d'étirement, de déformation et de torsion.



Dans le cas du  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$ , nous pouvons comparer nos données numériques sur les modes de vibration Raman à celles de A. Hoeffler, présentées dans sa thèse de doctorat [63]. Le tableau 2.3 reprend les données Raman fournies par Hoeffler pour le  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$  dans les états HS et BS en attribuant les modes associés.

Mode de vibration	Etat HS	Etat BS
Fe-N	190, 202	210, 321, 345
$\delta(NCS)$	-	446, 462, 481
C-S	-	823
C-N	2065, 2076	2096
$\alpha$ -diimine-stretch	1560, 1588, 1594, 1624	1543, 1574, 1594

**Table 2.3** – Assignation des modes de vibration Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et leurs assignations pour un complexe de  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ , dans les états HS et BS. Ces données sont adaptées de la thèse de A. Hoeffler.

Par comparaison, les données présentées dans le tableau 2.3 montrent un accord partiel avec nos données numériques. En effet, comme on peut le voir sur la figure 2.26, dans l'état BS on retrouve bien le triplet situé à 1543, 1574 et 1594  $\text{cm}^{-1}$ . Le mode associé à C-N est également bien visible à 2096  $\text{cm}^{-1}$ . Dans l'état HS, il n'est pas aisé de définir des similitudes nettes. Nos données présentent une grande richesse de modes entre 1200 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ , peu d'entre eux étant effectivement visible dans le tableau 2.3.

En revanche, en faisant une comparaison avec nos données expérimentales, on retrouve une meilleure similitude.

## 2.7 Conclusion

Nous avons étudié ici la transition d'état de spin de deux composés à base de Fer(II) : le  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  et le  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ . Notre analyse s'est orientée vers la détection des modifications qui se manifestent lors de la transition de spin, en particulier au niveau des modes de vibration des complexes.

Pour cela, nous avons mis en oeuvre deux méthodes de spectroscopie :

- La spectroscopie THz résolue en temps, qui nous a permis de sonder la gamme spectrale des basses fréquences, située entre 10  $\text{cm}^{-1}$  et 200  $\text{cm}^{-1}$ .
- La spectroscopie Raman, qui nous a permis d'obtenir le comportement spectral des échantillons entre 200  $\text{cm}^{-1}$  et 2300  $\text{cm}^{-1}$ .

Par les changements marqués que nous avons pu observer, nous en arrivons à la conclusion que ces méthodes sont particulièrement adaptées à la caractérisation de la transition d'état de spin. Nous avons également voulu reproduire les résultats obtenus expérimentalement par une méthode de calcul numérique qui est celle de la DFT.

Dans l'ensemble, les données obtenues par simulation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, aussi bien pour la spectroscopie Raman que THz-TDS. Cependant, des disparités, notamment dans l'amplitude des modes de vibration, se sont manifestées. Nous nous sommes donc attachés à obtenir une meilleure concordance entre la théorie et l'expérience en considérant un complexe moléculaire plus proche du modèle réel, c'est-à-dire en considérant les interactions

---

avec les molécules voisines. Ces considérations ont alors permis d'obtenir un meilleur accord des résultats. Une perspective intéressante serait alors de pousser le rapprochement avec le modèle réel en considérant des modes de vibration associés à la maille cristalline du complexe. Cela pourrait conduire à un modèle de simulation numérique retranscrivant parfaitement les données expérimentales.

Enfin, nous avons pu voir qu'il était possible, à travers les données numériques, d'attribuer les modes de vibration à chaque groupe localisé du complexe moléculaire et de définir de quel type de vibration il s'agit : étirement, torsion ou déformation.

Finalement, les résultats présentés dans ce chapitre permettent d'avoir une meilleure compréhension du phénomène de la transition d'état de spin, mais aussi de donner une représentation plus concrète des notions théoriques que nous avons développées dans le chapitre 1. Cette compréhension peut alors mener à des applications pratiques exploitant le phénomène de la transition de spin.

# Chapitre 3

## Transition photo-thermo-induite de complexes à transition de spin dans leur matrice hôte.

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>63</b>
<b>3.2</b>	<b>Composés à transition de spin dispersés dans une matrice polymère</b>	<b>64</b>
3.2.1	Présentation des échantillons utilisés	64
<b>3.3</b>	<b>Transition de spin photo-thermo-induite de la matrice polymère dopée</b>	<b>69</b>
3.3.1	Montage expérimental	70
3.3.2	Résultats expérimentaux	71
3.3.3	Analyse des observations expérimentales	72
<b>3.4</b>	<b>Application : écriture au laser sur des films polymères dopés avec des particules à transition de spin</b>	<b>77</b>
3.4.1	Modification du montage	77
3.4.2	Disposition de l'échantillon et écriture	79
3.4.3	Application aux cartes de visualisation infrarouge	80
<b>3.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>81</b>

---

### 3.1 Introduction

Les composés à transition d'état de spin passent de l'état BS à l'état HS sous l'effet de stimuli physiques divers dont l'irradiation laser. L'effet LIESST, que nous avons décrit au chapitre 1, a permis d'écrire, de stocker et d'effacer des informations dans ces matériaux, à la demande par l'utilisation de lasers UV, visibles ou IR. Cela a été réalisé à basse température ( $<70$  K) [11] [64], mais aussi à température ambiante dans la boucle d'hystérésis des composés en utilisant des impulsions nanosecondes [21] [22] [65] [66]. Dans ce dernier cas, l'information est stockée dans le matériau tant que celui-ci est maintenu dans la boucle d'hystérésis et elle est effacée si la température est portée au dessus ou en dessous de la boucle. La transition est alors principalement

---

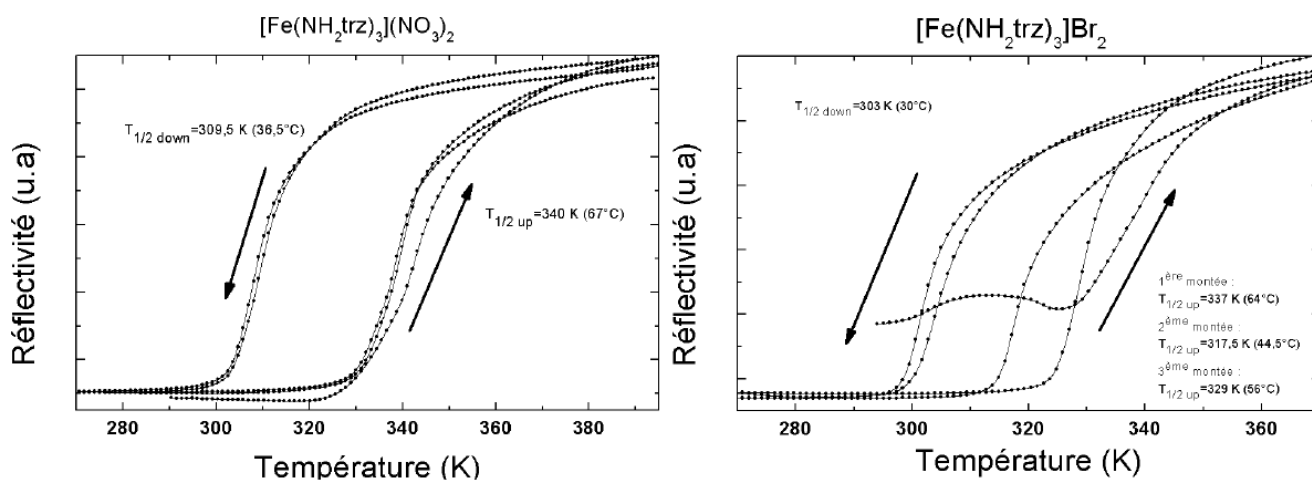
activée par l'effet photo-thermo-induit. Cependant, une nouvelle limitation se présente ici, qui est celle du domaine spectral d'excitation des composés. En effet, l'activation thermique de la transition de spin n'est efficace que dans les bandes d'absorption des composés. La largeur et la section efficace d'absorption de ces derniers peuvent fortement varier d'un composé à l'autre. Ce problème peut être géré en se focalisant sur d'autres propriétés physiques des échantillons qui seraient moins sensibles et moins dépendantes de la composition chimique des particules à transition de spin qui, jusqu'ici, gouverne la transition et génère les limitations. Ainsi, nous en arrivons à l'idée de réaliser la transition en favorisant l'interaction entre un faisceau laser à une longueur d'onde donnée, et une matrice hôte au sein de laquelle les composés à transition de spin sont dispersés. Ces matrices, pouvant être sous forme liquide ou sous forme de polymères, sont transparentes dans le domaine spectral du visible. Dans ce cas, les particules à transition de spin jouent le rôle de pigments et l'absorption de ces matrices dopées est alors augmentée. Dans le cas où l'excitation est dans le domaine infra-rouge, l'absorption des particules dopantes devient faible et c'est la matrice qui absorbera le rayonnement. Ce système permet donc de couvrir une large gamme spectrale. Dans l'étude que nous allons présenter ci-après, nous travaillerons dans le domaine infra-rouge et nous chercherons à déterminer s'il est possible de déclencher la transition d'état de spin de l'état BS vers l'état HS par l'interaction du faisceau laser avec la matrice hôte. Nous verrons que cette stratégie se révèle efficace et que l'effet thermique généré lors de l'absorption de l'énergie du laser d'excitation par la matrice hôte suffit à déclencher la transition de spin.

## 3.2 Composés à transition de spin dispersés dans une matrice polymère

### 3.2.1 Présentation des échantillons utilisés

Les composés étudiés ont été synthétisés par l'équipe Molécules et Matériaux Commutables de l'ICMCB. Il s'agit des complexes  $[Fe(NH_2 - trz)_3]Br_2 \cdot 3H_2O$  et le  $[Fe(NH_2 - trz)_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$ . Le ligand employé est le  $NH_2 - trz$  (4-amino-1,2,3-triazole), qui est bidentate c'est-à-dire qu'il forme des liaisons covalentes de coordination avec le cation ferreux  $Fe^{2+}$ .

Ces échantillons se présentent à l'état de poudre dont la taille caractéristique des grains est de l'ordre de la dizaine de  $\mu m$ . Ils présentent une transition d'état de spin entre les états HS et BS ainsi qu'une boucle d'hystérésis thermique proche de la température ambiante (Figure 3.1). La largeur de cette boucle dépend de l'anion utilisé,  $Br^{2-}$  et  $NO_3^-$  dans le cas présenté ici. La figure 4.1 présente les boucles d'hystérésis des deux composés considérés lorsqu'ils sont à l'état de poudres dont la taille caractéristique des grains est de  $50 \mu m$ .



**Figure 3.1** – Boucles d’hystérésis thermique obtenue par réflectivité à  $\lambda = 630$  nm pour les composés  $[Fe(NH_2 - trz)_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$  et  $[Fe(NH_2 - trz)_3]Br_2 \cdot 3H_2O$ .

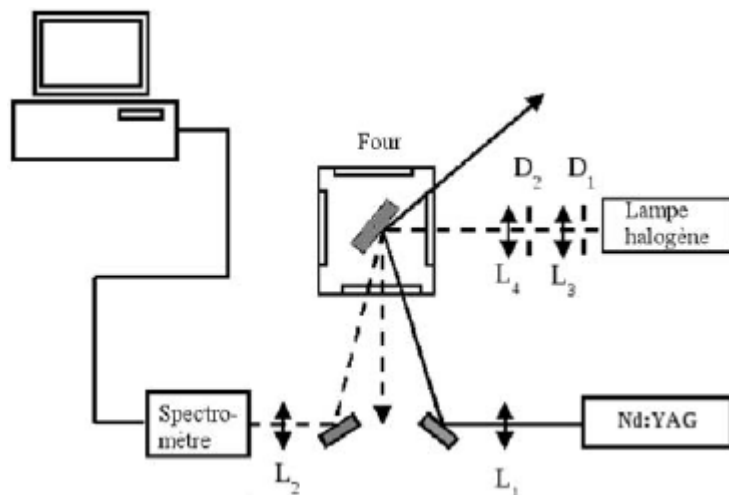
La transition d’état de spin de ces composés est également marquée par un net thermochromisme, en effet dans l’état BS, ils sont de couleur rose et deviennent blancs dans l’état HS (Figure 3.2).



**Figure 3.2** – Visualisation du thermochromisme des composés de la famille du  $[Fe(NH_2 - trz)_3]^{2+}$ . Le composé est rose dans l’état BS et blanc dans l’état HS.

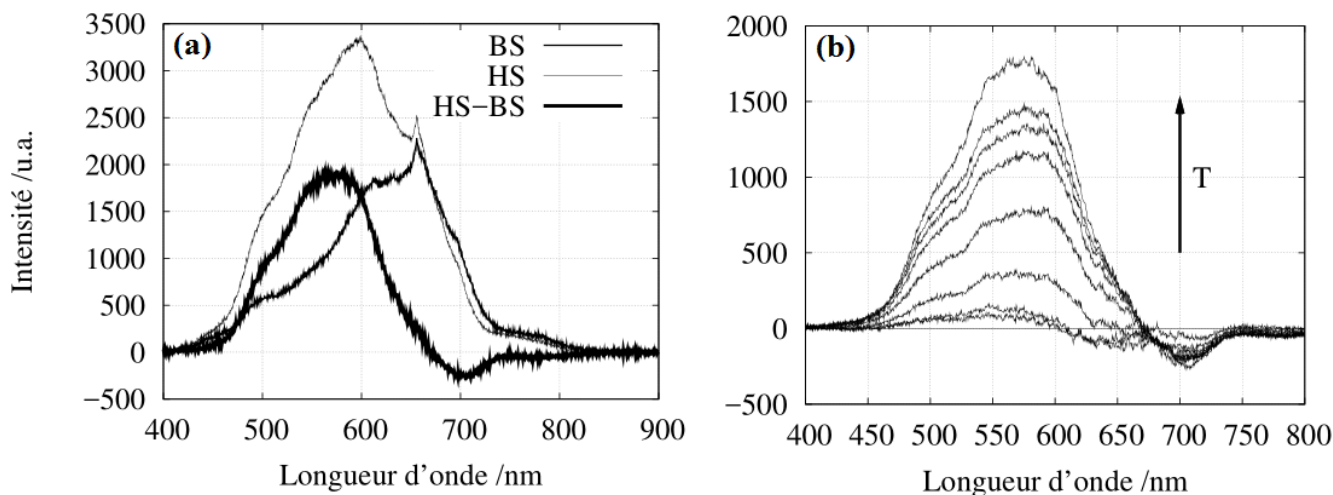
Une étude réalisée par G. Gallé dans sa thèse de doctorat [67] a permis de déterminer les bandes d’absorption caractéristiques de ces composés dans le domaine visible. La réflectivité des échantillons est mesurée à l’aide d’une lampe halogène émettant dans le visible entre 400 nm et 800 nm. La lumière diffusée par l’échantillon est injectée dans un spectromètre à fibre couvrant une bande spectrale allant de 200 nm à 1100 nm. De plus, les échantillons sont placés dans une enceinte thermique où on peut faire varier la température. Enfin, les échantillons sont excités par des impulsions laser issues d’un laser Nd :YAG doublé ou triplé en fréquence, donnant ainsi des impulsions à 532 nm ou 355 nm avec une énergie de l’ordre du mJ pour une durée d’impulsion d’environ 6 ns (figure 3.3).

La méthode consiste ici à mesurer le signal de réflectivité du matériau dans chaque état (BS et HS) puis de déterminer la différence des spectres. D’après ce que l’on peut voir sur la figure 3.4.a, ces spectres différentiels laissent apparaître deux bandes centrées respectivement à 570 nm et à 720 nm. La première bande indique une augmentation de la réflectivité lors du passage vers l’état HS tandis que l’autre dénote d’une diminution. L’explication de ce phénomène vient du fait que, comme nous l’avons vu au chapitre 1, pour les complexes du Fer(II), les champs cristallins



**Figure 3.3** – Montage utilisé pour la mesure de la réflectivité des échantillons de la famille du  $[Fe(NH_2 - trz)_3]^{2+}$

séparant les états dégénérés de l'orbitale atomique  $3d$  se situe autour de  $20000 \text{ cm}^{-1}$  (tableau 1.1). Ainsi, les molécules à l'état BS absorbent un photon autour de  $570 \text{ nm}$ , correspondant à la couleur verte, afin de transférer un électron de l'orbitale  $t_{2g}$  vers l'orbitale  $e_g$ . Ceci correspond à la bande  $d-d$  du fer. Alors, la couleur verte étant absorbée, l'échantillon apparaît rose. De même, la bande à  $700 \text{ nm}$  correspond à la bande  $d-d$  du fer mais dans l'état HS. Le niveau d'absorption étant ici faible, le composé est blanc. Enfin, sur la figure 3.4.b, on peut voir que la position des bandes d'absorption ne varie pas en fonction de la température, ce qui est important pour la réalisation de notre étude où l'échantillon étudié sera soumis à des changements de température.



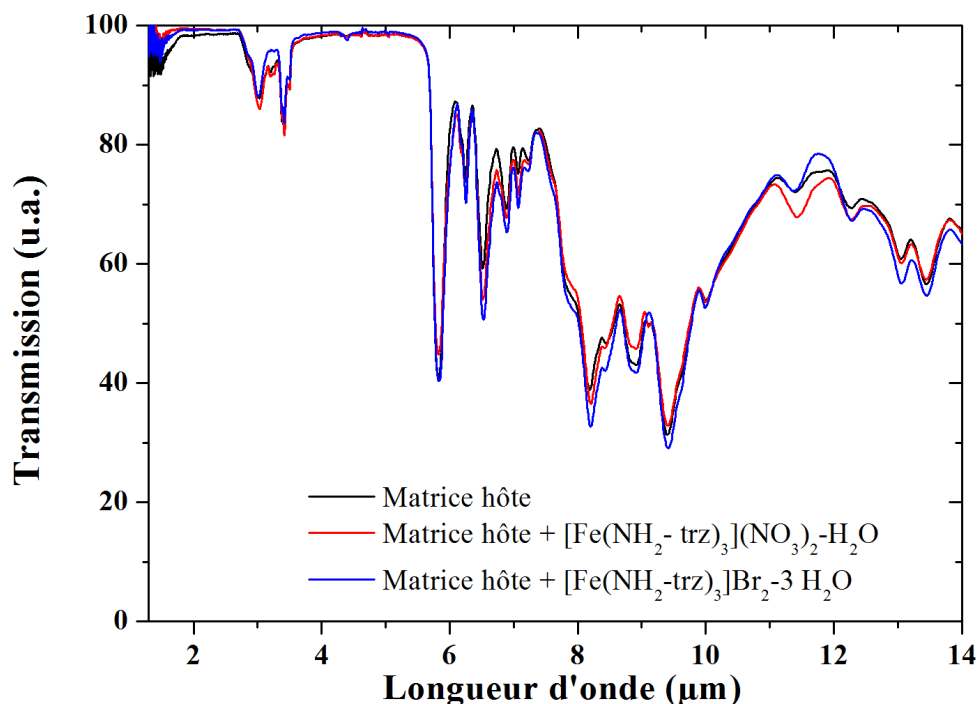
**Figure 3.4** – (a) Spectre de réflectivité dans les états HS et BS du  $[Fe(NH_2 - trz)_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$ . (b) Évolution de la réflectivité différentielle du  $[Fe(NH_2 - trz)_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$  en fonction de la température. Lorsque la température augmente, entre  $300 \text{ K}$  et  $370 \text{ K}$ , la bande d'absorption  $d-d$  du fer à  $570 \text{ nm}$  s'atténue (respectivement la réflectivité augmente) tandis que celle à  $700 \text{ nm}$  augmente (respectivement l'absorption diminue)

Les particules à transition de spin que nous utilisons dans nos expériences, sont dissoutes dans un polymère commercial se présentant sous forme de fines gouttelettes, issues d'un vaporisateur (spray), dans des proportions massiques de 15 %. Le tout est déposé sur un film transparent (transparent de photocopie) ayant une épaisseur  $110 \pm 10 \mu\text{m}$ . L'épaisseur totale de l'échantillon est alors de  $120 \pm 10 \mu\text{m}$ .

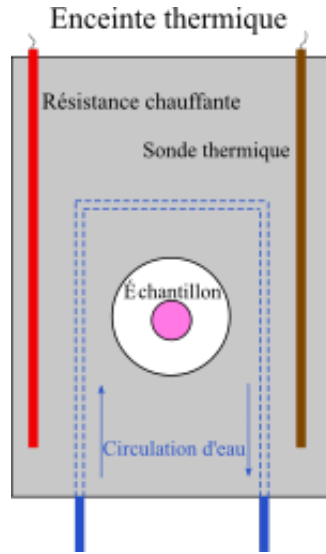
A ce stade, nous devons mieux comprendre l'influence de la matrice polymère sur les propriétés d'absorption des particules à transition de spin, avant de procéder aux mesures suivantes. On procède alors à la mesure du spectre infrarouge de la matrice hôte en présence et en l'absence des particules à transition de spin.

La figure 3.5 montre que, compte tenu de la faible concentration en particules à transition de spin, le spectre d'absorption infrarouge reste quasiment inchangé dans le domaine compris entre  $1.5$  et  $14 \mu\text{m}$ . On en déduit donc que l'absorption des échantillons, dans ce domaine spectral, est principalement due à la matrice polymère.

De plus, en s'intéressant plus spécifiquement à la zone située autour de  $10.6 \mu\text{m}$ , on remarque que le niveau de transmission est invariant dans les trois cas considérés, mais aussi que cette transmission est de l'ordre de l'ordre de 60 %. Ceci guidera notre choix d'utiliser un laser  $\text{CO}_2$ , émettant à  $10.6 \mu\text{m}$ , dans les mesures suivantes. Nous détaillerons ce point plus loin dans ce chapitre.



**Figure 3.5** – Évolution de la transmission mesurée entre  $1.5 \mu\text{m}$  et  $14 \mu\text{m}$  pour la matrice polymère seule et dopée avec des particules à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{NH}_2 - \text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2 - \text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Les faibles variations indiquent que le signal enregistré est principalement due à la matrice polymère.



**Figure 3.6** – Dispositif de maintien en température des échantillons.

Il nous faut également nous assurer que, lorsque insérées dans la matrice polymère, nos particules à transition de spin conservent leur capacité à transiter entre les états BS et HS sous l'effet de la température.

Pour cela, nous avons analysé l'évolution de la transmission des échantillons en faisant varier la température. Un échantillon est placé dans une enceinte thermique en laiton dont la température peut être ajustée de 5°C à 150°C.

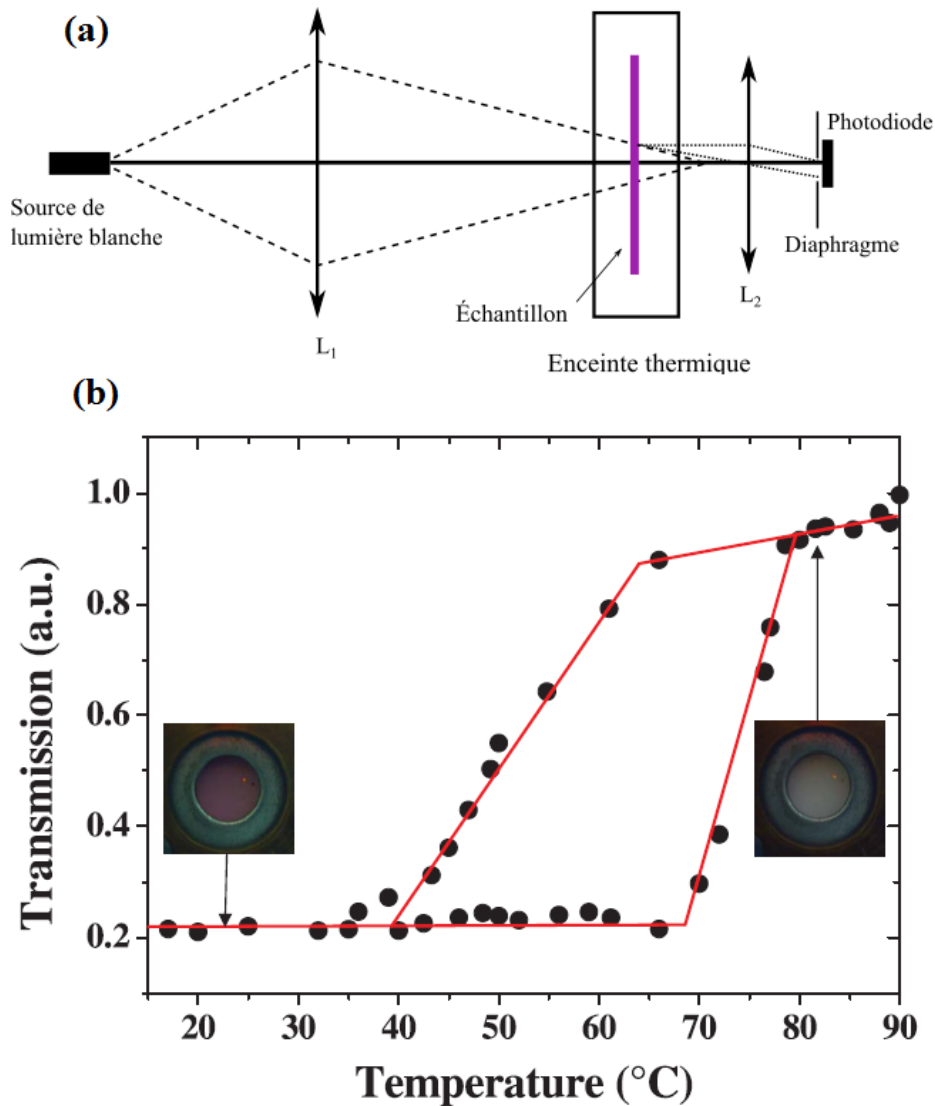
Dans la gamme 5°C-30°C, la température est maintenue à l'aide d'une circulation d'eau et, de 30°C à 150°C, c'est un contrôleur de température associé à une résistance chauffante et une sonde thermique qui assurent la bonne température de l'enceinte (Figure 3.6).

L'échantillon est placé au centre du dispositif et est visible à travers une ouverture circulaire de 10 mm de diamètre, éclairé par une source de lumière blanche (halogène) focalisée sur un diamètre de 4 mm au niveau de l'échantillon.

La lumière transmise est alors collectée par une lentille de courte focale ( $f = 25$  mm) et focalisée sur une photodiode connectée à un oscilloscope enregistrant l'évolution du signal transmis (Figure 3.7.a). Ce dispositif nous a permis d'enregistrer l'évolution de la transmission de l'échantillon en fonction de la température.

On trace alors la boucle d'hystérésis associée à la matrice polymère dopée avec des particules à transition de spin (Figure 3.7.b) et on constate qu'elle est similaire à celle présentée en figure 2.1, où le complexe est considéré seul. Cette boucle, large d'environ 15°C, indique que la matrice polymère a peu d'influence sur les caractéristiques thermiques de transition de spin des particules dopantes.



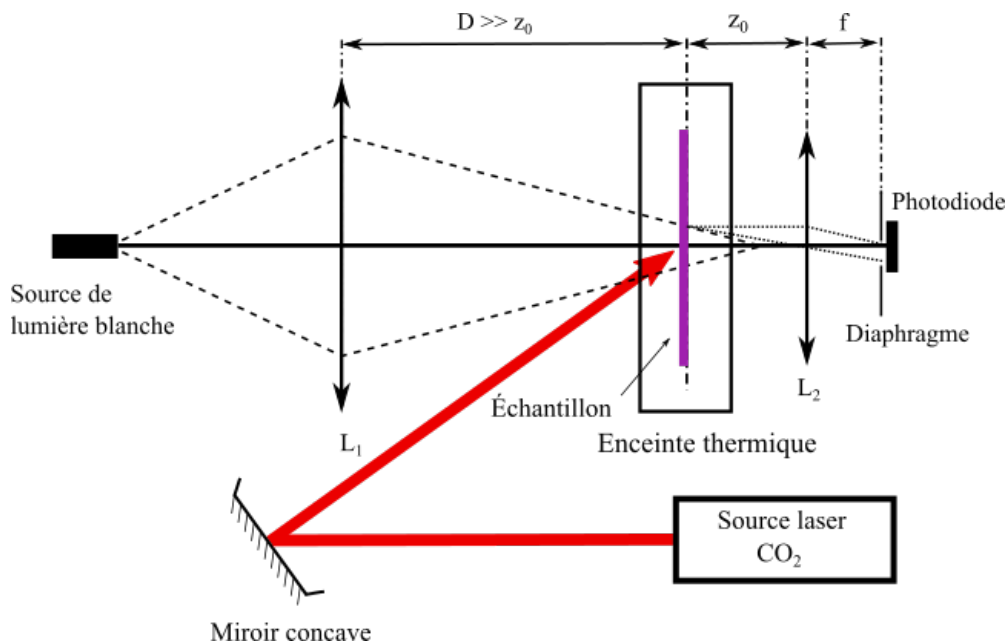


**Figure 3.7** – (a) Dispositif expérimental de mesure de variation de transmission. (b) Évolution de la transmission en fonction de la température pour la matrice polymère dopée avec des particules de  $[Fe(NH_2 - trz)_3]Br_2 \cdot 3H_2O$ . On note l'apparition d'une boucle d'hystérésis ainsi que le changement de couleur entre les états BS et HS.

### 3.3 Transition de spin photo-thermo-induite de la matrice polymère dopée

Ayant établi que la matrice polymère dopée avec les particules à transition de spin présente une boucle d'hystérésis suffisamment large pour être exploitée, nous nous sommes intéressé au fait d'induire optiquement la commutation de nos échantillons. Notre but est d'étudier l'interaction entre un faisceau laser de pompe et la matrice polymère dopée en analysant l'évolution de la transmission de la lumière blanche à travers l'échantillon soumis au stimulus laser. Nous serons alors en mesure de déterminer les effets associés au phénomène d'un point de vue thermique, puis de procéder à une analyse du phénomène en nous basant sur la cinétique de transition. Cela nous permettra enfin de proposer un scénario décrivant au mieux l'interaction mise en jeu.

### 3.3.1 Montage expérimental



**Figure 3.8** – Dispositif expérimental pompe-sonde de mesure de la transmission de l'échantillon de polymère dopé aux particules à transition de spin. Le pompage est assuré par le laser  $\text{CO}_2$  tandis que la lumière blanche sonde la zone excitée.

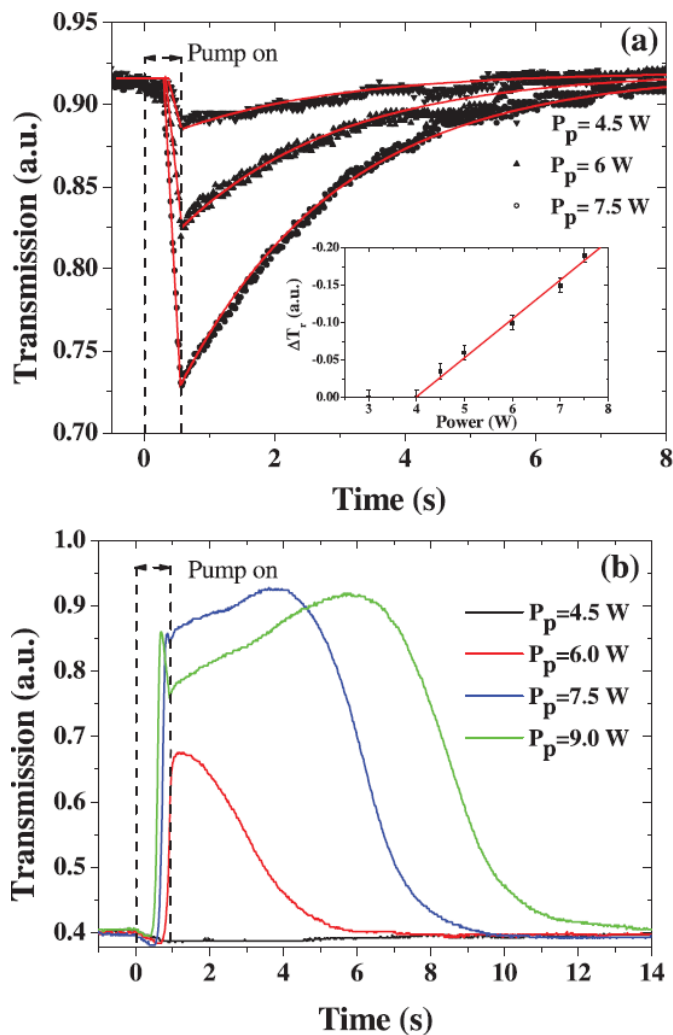
Le montage utilisé pour réaliser cette étude est très similaire à celui décrit en figure 3.7.a. Dans le montage, nous avons ajouté une source laser  $\text{CO}_2$ , émettant un rayonnement à une longueur d'onde  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ , qui permet d'exciter l'échantillon. Le choix de ce type de laser est basé sur plusieurs points :

- Les lasers  $\text{CO}_2$  délivrent un rayonnement de puissance moyenne élevée (30 W au maximum dans le cas présenté ici), nous permettant alors de générer sereinement des effets thermiques.
- Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la transmission du polymère dopé avec des particules à transition de spin est de l'ordre de 60 % à  $10.6 \mu\text{m}$ . Ceci implique que 40 % de l'énergie déposée est absorbée, sur une épaisseur de  $120 \mu\text{m}$ . Associé à la puissance moyenne élevée disponible, la génération des effets thermiques nécessaires à la transition photo-thermo-induite est assurée.
- On ajoutera également que ce type de laser est disponible dans le commerce à des coûts relativement bas, ce qui est un paramètre important dans le cadre d'applications grand public.

Ainsi, notre laser délivre un faisceau continu (CW) à une puissance moyenne maximale de 30 W et à une longueur d'onde  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ . Le profil spatial du faisceau est de type Gaussien monomode proche du  $\text{TEM}_{00}$  avec un facteur  $M^2 \sim 1.3$ . Le faisceau est légèrement focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un miroir convergent en or (Figure 3.8). La taille du faisceau pompe est alors ajustée à un diamètre de 6 mm sur l'échantillon, englobant la totalité de la tache de lumière blanche (sonde). On s'assure ainsi que la totalité de la zone sondée subit l'effet de la pompe.

### 3.3.2 Résultats expérimentaux

La figure 3.9 présente l'évolution du signal transmis par un échantillon de film polymère seul (a) et un échantillon de polymère dopé (b), lorsqu'il est excité par le laser CO<sub>2</sub> à température ambiante. La pompe excite les échantillons sur des durées respectives de 0.6 s et 0.9 s.



**Figure 3.9** – (a) Évolution de la transmission en fonction du temps d'un film polymère sous excitation d'un laser CO<sub>2</sub> pendant 0.6 s à  $t = 0$ . L'insert présente l'évolution de la transmission en fonction de la puissance laser à  $t = 0.6$  s. (b) Évolution de la transmission en fonction du temps du film polymère dopé aux particules à transition de spin sous excitation d'un laser CO<sub>2</sub> pendant 0.9 s à  $t = 0$ .

Dans le cas du film polymère seul, on remarque que le niveau de transmission diminue au cours de l'excitation. Cette variation de transmission  $\Delta T$  décroît alors linéairement en fonction de la puissance de pompe, comme on peut le voir dans l'insert de la figure 3.9.a. Nous observons ce phénomène à partir d'une puissance seuil mesurée à 4 W. Le niveau de transmission relaxe ensuite vers sa valeur initiale dès lors que l'excitation est suspendue. L'ajustement des courbes de transmission présentées en figure 3.9.a montre que la variation de transmission  $\Delta T$  relaxe selon une fonction mono-exponentielle. La valeur initiale de la transmission est retrouvée au bout de 7 s après arrêt du laser. Ce temps de relaxation ne semble pas dépendre de la puissance de pompe appliquée, car on retrouve la même durée pour les trois valeurs présentées, 4.5 W, 6 W et 7.5 W

---

Dans le cas du film polymère dopé avec des particules à transition de spin, l'évolution est toute autre. Tout d'abord, en deçà d'une puissance seuil de 6 W on ne note aucune évolution notable. Au delà de cette valeur et pendant l'excitation, le niveau de transmission décroît légèrement avant d'augmenter brutalement. Lorsque l'excitation cesse, la transmission retrouve son état d'origine en relaxant sur une durée de 7 s cependant, la relaxation ne répond plus à une loi de décroissance mono-exponentielle. Pour des niveaux de puissance tels que la puissance de pompe  $P_p > 7.5W$ , un comportement différent se manifeste : au cours de l'excitation, le niveau du signal décroît après avoir atteint une valeur maximale puis, lorsque la pompe est arrêtée, la transmission augmente de nouveau avant de relaxer vers son état initial. La durée durant laquelle le signal augmente après l'arrêt de l'irradiation semble être dépendante de la puissance de pompe appliquée, on enregistre des durées de 2 s et 5 s pour des puissances de 7.5 W et 9 W respectivement.

### 3.3.3 Analyse des observations expérimentales

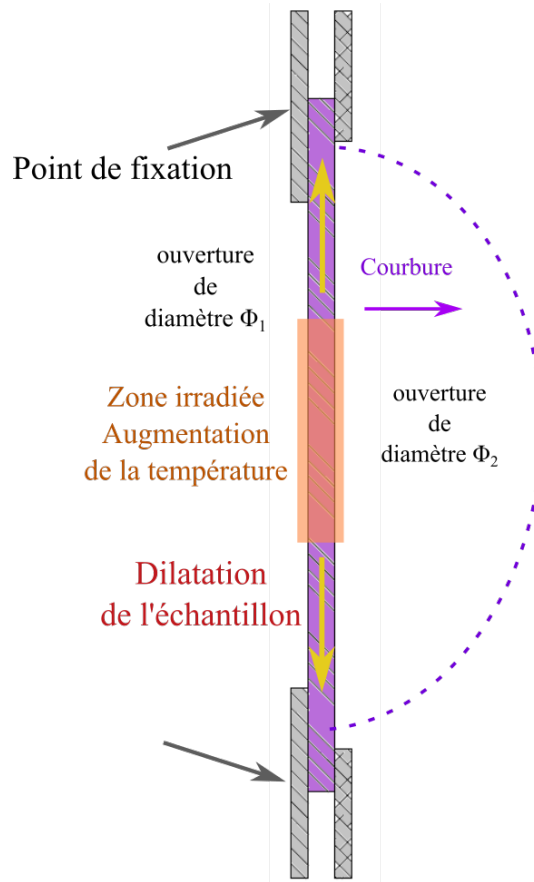
Les échantillons utilisés ici présentent une forte absorption de la longueur d'onde  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ , de l'ordre de 40 %. Ainsi, la puissance laser absorbée génère de la chaleur qui est alors diffusée dans le volume de l'échantillon. Les études faites sur ces phénomènes thermiques permettent de calculer l'évolution de la température au sein de l'échantillon dans le cas des faisceaux Gaussiens [68]. On peut montrer que la variation de température  $\Delta T$  au centre de la zone irradiée par la pompe s'écrit :

$$\Delta T \sim \frac{0.06\alpha P}{k} \times \frac{8Dt}{w_0^2} \quad (3.1)$$

où  $t$ ,  $P$ ,  $\alpha$ ,  $k$ ,  $D$  et  $w_0^2$  représentent respectivement le temps, la puissance laser, le coefficient d'absorption, la conductivité thermique, la diffusivité thermique de l'échantillon et le paramètre de taille du faisceau (beam waist).

Cette équation décrivant une évolution linéaire, elle indique que  $\Delta T$  croît linéairement avec la puissance de pompe au cours du temps. Cependant, cette description néglige deux effets supplémentaires associés à l'élévation de température.

- D'une part, sous l'effet de la chaleur, le film polymère sur lequel est déposée la matrice contenant les particules à transition de spin subit une dilatation. Or, l'échantillon est maintenu entre deux rondelles métalliques ayant différents diamètres d'ouverture  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  avec  $\Phi_2 > \Phi_1$ . Ainsi, la dilatation de l'échantillon est bloquée par les points de fixation des supports métalliques. Les contraintes mécaniques qui en résulte forcent l'échantillon à se courber vers l'ouverture  $\Phi_2$ . (Figure 3.10). Cette distorsion déplace alors l'échantillon hors de son plan d'origine suivant l'axe  $z$ . On notera ce déplacement  $\Delta z$ .



**Figure 3.10** – Représentation schématique du phénomène donnant lieu à la courbure de l'échantillon.

Considérons que  $z_0$  est la position initiale de la face de sortie, l'élévation de température conduit à une nouvelle position  $z_1$

$$z_1 = z_0 + \Delta z \quad (3.2)$$

$$\text{et } \Delta z(t) \sim d^2 \times \Delta T(t) \quad (3.3)$$

où  $\Delta z(t)$  est la variation de position au cours du temps et  $d$  est le diamètre de la partie apparente de l'échantillon [69].

Bien que le déplacement apparent soit de faible amplitude, l'image reportée sur le détecteur par la lentille  $L_2$  se décale suffisamment pour qu'une partie de la lumière soit bloquée par l'iris placé en amont. En d'autres termes, la lumière issue de la position  $z = z_0$  est détectée tandis que celle issue d'une position  $z$  différente est bloquée. Ainsi, la transmission décroît lorsque l'objet se rapproche de  $L_2$  et croît lorsqu'il s'en éloigne. En notant  $\Phi_s$  le diamètre de la zone sondée par la lumière blanche et  $\Phi_i$  le diamètre de l'iris placé en amont de la photodiode, dans le cas où  $z_0 \approx f$ , le niveau de transmission est de l'ordre de :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Phi_s}{\Phi_i}\right)^2 &= \left(\frac{z_1}{f}\right)^2 = \left(1 + \frac{\Delta z}{z_0}\right)^2 \\ &\approx \left(1 + 2\frac{\Delta z}{z_0}\right) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Cette expression évoluant linéairement avec  $\Delta T$  d'après l'équation 3.3, on peut alors suivre l'évolution de  $\Delta T$ . Cependant, la sensibilité du dispositif expérimental utilisé ici ne per-

---

met pas d'accéder à la mesure d'un déplacement inférieur à une valeur seuil que nous noterons  $\Delta z_{critique}$ . Nous ne pouvons donc accéder à des variations de transmission que si  $\Delta z > \Delta z_{critique}$ .

- D'autre part, l'évolution de la transmission de l'échantillon doit être considérée du point de vue de la variation de son indice de réfraction complexe  $\Delta n = \Delta n_r + i\Delta n_{im}$ . La relation entre la variation d'indice de réfraction et la variation de température est donnée par :

$$\Delta n_{r,im}(t) \approx \frac{\partial n_{r,im}}{\partial T} \Delta T(t) \quad (3.5)$$

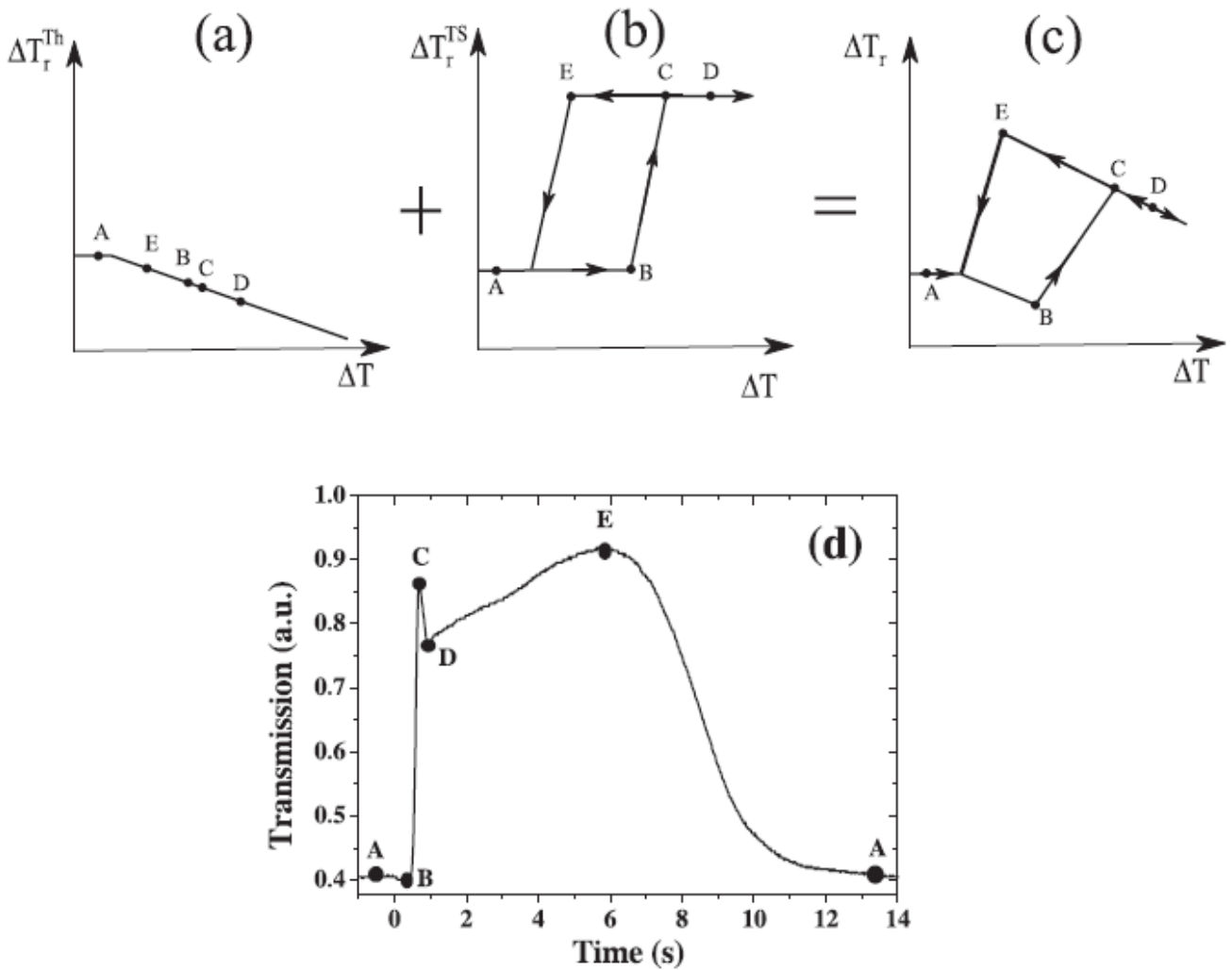
La transmission de l'échantillon n'est pas affectée par la variation de la partie réelle de l'indice de réfraction  $\Delta n_r$  en revanche, sa partie imaginaire  $\Delta n_{im}$  étant liée à son absorption, sa variation influe grandement sur le paramètre  $\alpha = 4\pi \frac{n_{im}}{\lambda}$  et donc sur la transmission de l'échantillon. Ainsi, si  $\Delta n_{im} > 0$  (respectivement  $\Delta n_{im} < 0$ ), alors l'absorption augmente et le niveau de transmission diminue. Si  $\Delta n_{im} < 0$  alors l'absorption diminue et la transmission augmente. Ceci est en adéquation avec les mesures présentées en figure 3.4.b où l'élévation de température conduit à une augmentation de la transmission. La modification locale de l'indice de réfraction induite par l'effet photo-thermique conduit à un résultat similaire.

Finalement, les effets liés à l'expansion thermique du matériau et à la modification de son indice de réfraction permettent d'expliquer l'allure de l'évolution de la transmission observée en figure 3.9. Dans le cas du film polymère seul, lorsque le faisceau pompe atteint l'échantillon, on observe un temps de latence au cours duquel aucune évolution n'est enregistrée, ceci étant lié à la valeur critique de déplacement  $\Delta z_{critique}$  qui n'est pas encore atteinte.

Ensuite, lorsque la pompe est appliquée, la transmission décroît linéairement dans le temps de manière abrupte. On a aussi observé que cette décroissance est également linéaire en fonction de la puissance appliquée.

Enfin, la relaxation consécutive à l'arrêt de l'irradiation permet à la chaleur de diffuser dans le matériau et, si on considère que cette relaxation est gouvernée par l'équation de la chaleur, elle devrait être de forme exponentielle [70]. Or, l'ajustement (fit) de la courbe expérimentale est fait en considérant une décroissance exponentielle avec une même constante de temps, quelle que soit la puissance appliquée ; on justifie ainsi le résultat observé. Dans le cas du polymère dopé, en plus de l'expansion thermique, on doit considérer la modification de l'absorption de l'échantillon liée à la variation d'indice de réfraction résultant de la transition d'état de spin des particules dopantes.

Dans le cas de la matrice polymère dopée avec des particules à transition de spin, on peut désormais résumer le déroulement de la variation de la transmission observée sous l'effet de l'irradiation d'un faisceau laser CO<sub>2</sub>. Pour cela, on s'appuiera sur les représentations de la figure 3.11.



**Figure 3.11** – Évolution de la transmission  $\Delta T_r$  d'un échantillon de polymère dopé aux particules à transition de spin en tenant compte (a) de l'expansion thermique uniquement, (b) de la variation d'absorption des particules à transition de spin, puis (c) des deux phénomènes simultanément. (d) Comparaison avec les étapes de l'évolution de la transmission en fonction du temps.

La partie (a) de la figure est en relation avec le déplacement de l'image de l'échantillon sur le détecteur, issu de la courbure de la zone irradiée lorsque sa température augmente. Il en résulte une diminution inexorable de la transmission.

La partie (b) de la figure représente l'effet dû à la modification locale de l'indice de réfraction, donnant lieu au tracé de la boucle d'hystérésis des échantillons. Le niveau de transmission est constant du point A au point B, c'est l'état BS. Puis, à partir d'une température seuil, le niveau augmente vers le point C et atteint l'état HS. Ici, le niveau de transmission est de nouveau constant mais, si la température diminue jusqu'au point E, alors il bascule vers l'état initial BS au point A.

---

La partie (c) de la figure correspond à une sommation des deux phénomènes précédents. On observe alors que l'évolution de la transmission de l'échantillon correspond à la boucle d'hystérésis, modulée par la décroissance due au désalignement de l'image de la zone irradiée sur le détecteur. En reportant les points caractéristiques de l'évolution sur la courbe de la figure (d), on parvient à avoir une vue complète des étapes de la variation de la transmission des échantillons.

- Entre les points A et B, l'effet du désalignement conduit à une décroissance globale de la transmission.
- Ensuite, la transition de spin compense la décroissance de transmission et conduit alors à l'augmentation visible du point B au point C.
- Du point C au point D, l'irradiation laser est toujours active donc, l'échantillon est maintenu dans l'état HS. La transmission ne devant alors pas varier dans ces conditions subit la modulation due au désalignement : il en résulte une diminution générale de la transmission.
- A l'arrêt du laser, la déformation de l'échantillon se résorbe et l'image se réaligne sur le détecteur. En conséquence, le niveau de transmission augmente en passant du point D au point E.
- La dernière étape est le résultat du refroidissement général de l'échantillon qui repasse dans l'état BS et qui entraîne dans son sillage la diminution du niveau de transmission observable du point E au point A.



---

## 3.4 Application : écriture au laser sur des films polymères dopés avec des particules à transition de spin

Afin d'illustrer une potentielle application du système décrit précédemment, nous allons nous intéresser à un dispositif simple permettant d'exploiter la transition de spin présente dans nos échantillons. Notre but est de parvenir à écrire sur les échantillons à l'aide d'un faisceau laser correctement dirigé et à conserver cette information. Nous voulons utiliser un faisceau laser focalisé qui va venir balayer la surface de l'échantillon dans lequel nous souhaitons inscrire des informations optiques. En présence du faisceau et dans la boucle d'hystérésis des composés à transition de spin, l'élévation de température induit un passage des complexes de l'état BS à l'état HS, accompagné d'un changement de couleur du rose au blanc. L'information inscrite correspond alors aux zones ayant transité dans l'état HS.

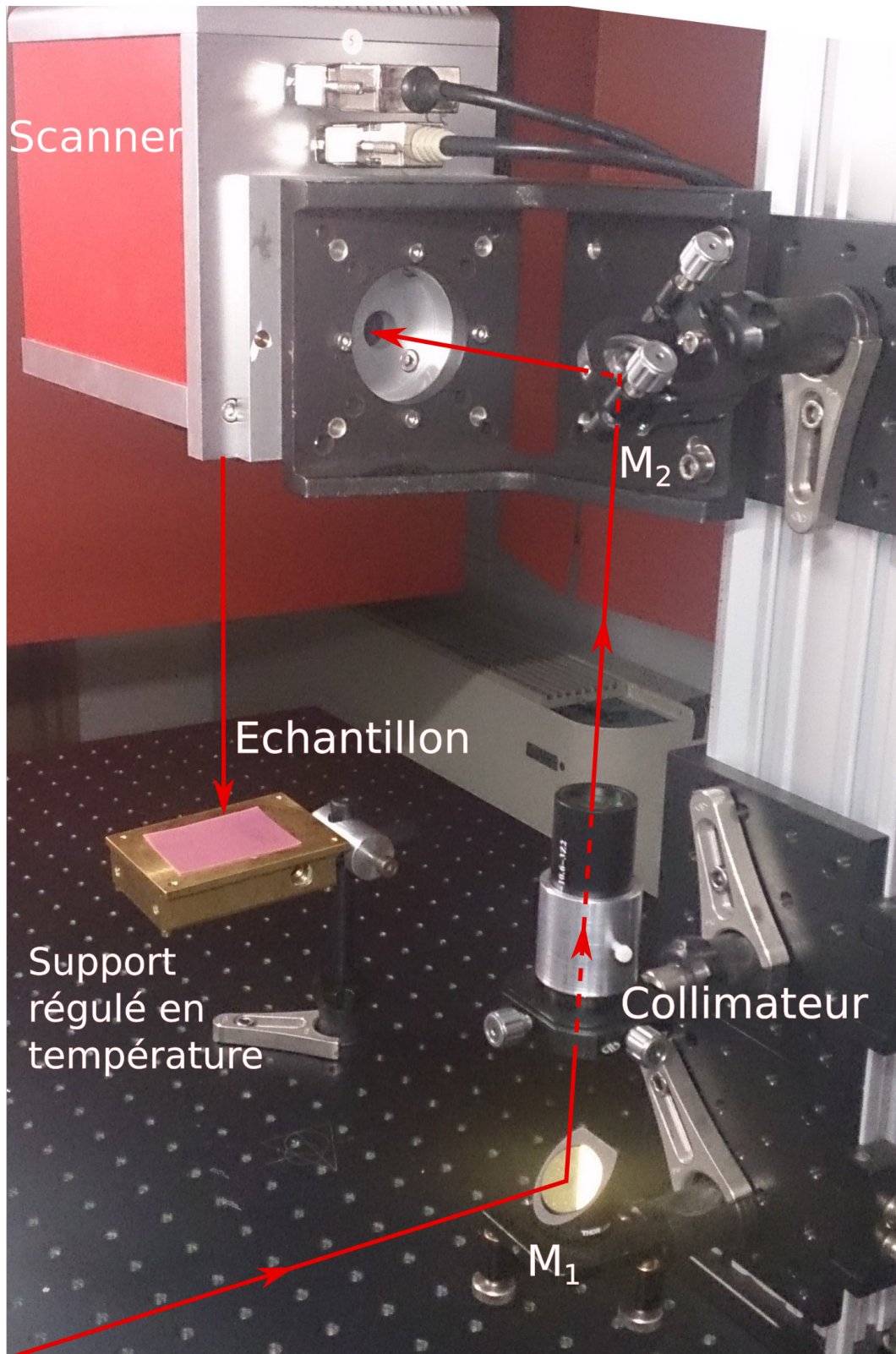
### 3.4.1 Modification du montage

Le dispositif d'écriture nécessite une modification du montage précédemment utilisé par l'ajout d'un module permettant de balayer le faisceau laser à la surface de l'échantillon que nous nommerons scanner. La photographie en figure 3.12 permet d'avoir une vue globale du montage.

Tout d'abord, le faisceau issu du laser est réfléchi sur un miroir or ( $M_1$ ) placé à  $45^\circ$  orienté dans le plan perpendiculaire à la table optique. Pour compenser la divergence naturelle du faisceau, ce dernier passe à travers un collimateur puis est dirigé vers un autre miroir or ( $M_2$ ) également placé à  $45^\circ$  orienté cette fois-ci dans le plan parallèle à la table optique. Cette partie du montage constitue le périscope.

Le faisceau entre à présent dans le scanner où il est réfléchi par la conjonction de deux miroirs galvanométriques contrôlés par ordinateur, permettant un ajustement précis du faisceau en X et Y dans le plan de l'échantillon.

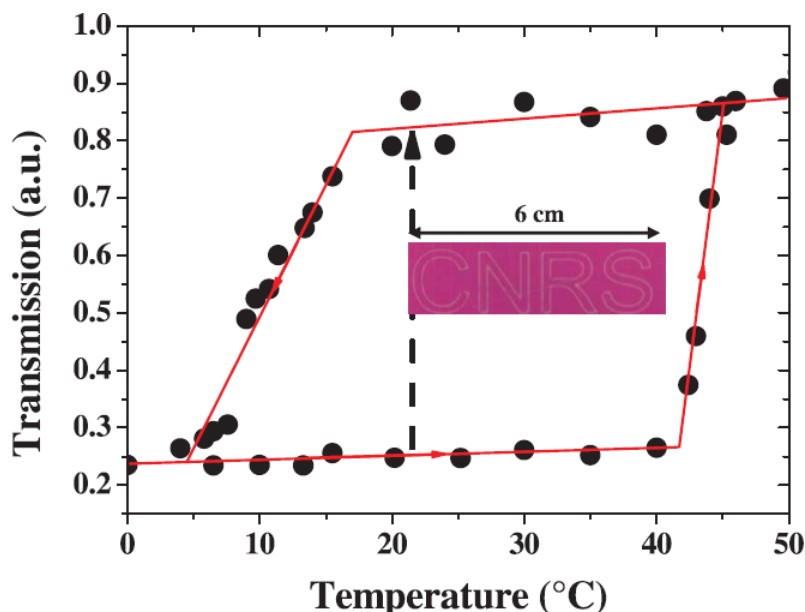
Enfin, une lentille en séléniure de zinc (ZnSe) sur la face de sortie du scanner focalise le faisceau : cette focalisation peut être ajustée en déplaçant verticalement le scanner. Le ZnSe étant transparent à la longueur d'onde du laser ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ), cette lentille est parfaitement adaptée à notre application. La focalisation est un paramètre auquel il faut prêter une attention particulière. En effet, ce paramètre définira la finesse d'écriture mais doit également être réglée avec la puissance de sortie de laser, une densité de puissance trop importante pouvant endommager les échantillons. Finalement, on parvient à atteindre une tâche focale de  $100 \mu\text{m}$  de diamètre



**Figure 3.12** – Photographie du dispositif expérimental ayant permis l'écriture au laser sur les échantillons de polymère dopés aux particules à transition de spin. Les traits rouges indiquent le trajet virtuel du faisceau issu de laser  $\text{CO}_2$

### 3.4.2 Disposition de l'échantillon et écriture

Dans cet exemple, l'échantillon utilisé est un film polymère commercial dopé avec des particules de  $[Fe(NH_2 - trz)_3](NO_3)_2.H_2O$ . Au préalable, nous avons déterminé l'évolution de la transmission de cet échantillon en fonction de la température en utilisant le dispositif présenté en figure 3.6. Nous sommes alors parvenus à déterminer la boucle d'hystérésis associée à notre échantillon. On note qu'elle est très large allant de 5°C à 45°C (Figure 3.13).



**Figure 3.13** – Évolution de la transmission en fonction de la température pour une matrice polymère dopée aux particules de  $[Fe(NH_2 - trz)_3](NO_3)_2.H_2O$ . Le maintien de cet échantillon dans la boucle permet d'y inscrire des données et de les conserver.

Nous avons tout d'abord fixé la température de l'échantillon à 20°C, soit dans la boucle d'hystérésis. Dans ces conditions, on parvient à faire transiter localement l'échantillon à l'aide du scanner en écrivant les lettres "CNRS" et ce en moins d'1 s. La résolution spatiale des caractères est de l'ordre de 120  $\mu m$ , ce qui est très proche de la dimension de la tache focale du faisceau laser sur l'échantillon qui est de 100  $\mu m$ .

Ces caractères restent inscrits de manière permanente sur l'échantillon tant que ce dernier est maintenu dans la boucle d'hystérésis. En effet, les zones marquées ont été amenées à des températures supérieures à la boucle d'hystérésis, elles ont donc transité vers l'état HS. À l'arrêt de l'irradiation, elles conservent leur état car elles sont maintenues dans la zone de bistabilité comprise entre  $5^\circ C < T < 45^\circ C$ .

On parvient à effacer les informations inscrites de deux manières différentes. La première consiste à chauffer l'ensemble de l'échantillon au delà de 45°C. Il transite alors intégralement dans l'état HS : l'information disparaît. La seconde méthode est analogue à la première et consiste à refroidir la totalité de l'échantillon en dessous de 5°C. Les zones irradiées, dans l'état HS et de couleur blanche qui concentraient l'information sont amenées vers l'état BS et retrouvent la couleur rose caractérisant cet état : l'information est alors perdue.

### 3.4.3 Application aux cartes de visualisation infrarouge

Les principes décrits ici ont donné lieu au développement de carte de visualisation de faisceaux laser infrarouge.

Dans ce cas, les particules à transition de spin sont diluées dans un polymère qui est alors dispersé sur une carte en plastique. Les composés utilisés se trouvent dans l'état BS à température ambiante et, comme le polymère utilisé est transparent, la zone sur laquelle est dispersée le mélange prend la couleur du composé à transition de spin utilisé. Ainsi, en modifiant ce composé, nous avons accès à une large palette de couleurs.

Lorsque la carte plastique est exposée à un rayonnement laser absorbé par le polymère, la température du support plastique augmente et, si cette augmentation est suffisamment importante, le composé transite dans l'état HS. Cette transition étant accompagnée d'un thermochromisme, la zone irradiée change de couleur. Ceci permet alors de repérer la position du faisceau laser ainsi que sa forme.

Ce dispositif se révèle très intéressant dans la gamme spectrale située entre  $2\ \mu\text{m}$  et  $20\ \mu\text{m}$ , où les cartes de visualisation conventionnelles basées sur la fluorescence ou la phosphorescence ne sont pas efficaces.

Ces nouvelles cartes de visualisation, développées au LOMA en collaboration avec la cellule de transfert de technologie Aquitaine Science Transfert, par Eric Freysz et Benoît Phillippeau et ont donné lieu à un brevet [71]. Ces cartes sont aujourd'hui commercialisées par différentes entreprises oeuvrant dans le domaine de l'optique (Figure 3.14).



**Figure 3.14** – Exemple de cartes de visualisation infrarouge, basées sur le principe décrit précédemment, développées au LOMA et disponibles dans le commerce.

---

## 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes proposé d'exploiter le phénomène de transition de spin photo-thermo-induit. L'irradiation laser qui est absorbée génère une élévation de température qui permet de faire transiter le composé. Afin d'optimiser cette absorption, nous avons dispersé les composés à transition de spin dans une matrice polymère possédant une absorption élevée dans le domaine spectral infrarouge. Ainsi, nous avons pu, par des mesures expérimentales des cinétiques de transition, décrire précisément les phénomènes mis en jeu et comprendre les étapes menant à la transition photo-thermo-induite.

La compréhension de ce modèle nous a alors permis de définir un dispositif expérimental, permettant d'écrire optiquement sur des échantillons de polymère dopés avec des composés à transition de spin. Ceci démontre les possibilités offertes par ces complexes pour le stockage d'information. Il est intéressant de noter que le dispositif mis en place fonctionne à température ambiante, ce paramètre étant important dans le cadre d'applications pratiques.

Finalement, nous avons démontré qu'il est possible d'écrire optiquement, de stocker et d'effacer des informations dans des matériaux à transition de spin dispersés dans une matrice polymère en se servant de l'interaction entre le rayonnement et la matrice hôte. Nous avons pu enregistrer la cinétique d'écriture, tenant compte de l'expansion thermique du polymère et de la variation d'indice de réfraction des complexes. Ces résultats soulignent de nouveau les potentialités offertes par ce type de matériau dans le domaine du stockage d'information par voie optique.



# Chapitre 4

## Étude de la transition de phase photo-induite dans des nanoparticules de $\text{Ti}_3\text{O}_5$ à température ambiante

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>84</b>
<b>4.2</b>	<b>Contexte de l'étude et description du <math>\text{Ti}_3\text{O}_5</math></b>	<b>85</b>
4.2.1	Présentation du composé étudié $\text{Ti}_3\text{O}_5$	85
4.2.2	Mise en évidence de la transition photo-induite entre les phases $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ et $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$	87
4.2.3	Mécanisme de la transition de phase photo-induite entre les états $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ et $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$	87
<b>4.3</b>	<b>Partie expérimentale : étude de la cinétique des transitions de phase photo-induites dans des nanoparticules de <math>\text{Ti}_3\text{O}_5</math></b>	<b>91</b>
4.3.1	Préparation de l'échantillon et description du banc de mesure expérimental	91
4.3.2	Résultats expérimentaux	93
<b>4.4</b>	<b>Modélisation des mécanismes du changement de phase photo-induit liés à la cinétique de la transition dans les nanoparticules de <math>\text{Ti}_3\text{O}_5</math></b>	<b>99</b>
<b>4.5</b>	<b>Application du <math>\text{Ti}_3\text{O}_5</math> pour le stockage d'énergie</b>	<b>103</b>
<b>4.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>105</b>

---

---

## 4.1 Introduction

Nous avons pu saisir, dans les chapitres précédents, les potentialités offertes par les matériaux à transition de spin photo-induite, aussi bien à très basse température par effet LIESST, ou à température ambiante par le biais d'une transition photo-thermo-induite. Dans le chapitre précédent, nous avons été en mesure d'exploiter concrètement ce phénomène en écrivant des informations dans un support contenant des particules à transition de spin, démontrant la capacité de ces matériaux à stocker de l'information.

Plus généralement, ce genre d'application peut être étendue aux matériaux à transition de phase, tels que celui que nous allons présenter dans ce chapitre : le pentoxyde de tritane  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

Sous forme de nanoparticules, ce composé est piégé dans une phase métallique métastable, notée  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ . A température ambiante, un stimulus lumineux provoque une transition de phase du composé vers un état semi-conducteur noté  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ . En terme de stockage de données, il a été rapporté que ce composé pourrait supporter jusqu'à 1 terabit/in<sup>2</sup> de densité de mémoire [72]. La transition de phase dans ce matériau est réversible et des mécanismes expliquant ces phénomènes ont déjà été proposés. Nous nous y intéresserons plus en détail dans la suite. Cependant, les échelles de temps mises en jeu dans ces transitions n'ont pas été mesurées or, le paramètre temporel revêt une importance particulière dans le cadre d'applications pratiques. En outre, la connaissance des cinétiques de transition peut apporter des informations intéressantes quant à la compréhension du phénomène de transition de phase réversible.

Nous nous sommes alors intéressé à cet aspect cinétique et avons mis en oeuvre des expériences résolues en temps. Notre échantillon de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  est alors soumis à une batterie de tests impliquant des irradiations laser impulsionnelles nanosecondes et continues. C'est alors en étudiant la variation de réflectivité de l'échantillon que nous sommes parvenus à enregistrer des cinétiques de transition. Nous avons également utilisé la méthode de la spectroscopie Raman afin de mettre en évidence les différentes phases obtenues par irradiation. Aussi, nos expériences mettent en évidence l'influence de la pression dans le changement de phase du  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

Les différentes mesures effectuées nous auront alors permis de proposer un scénario décrivant précisément les différentes étapes enregistrées lors des transitions de phase.



---

## 4.2 Contexte de l'étude et description du $\text{Ti}_3\text{O}_5$

Le trititanium pentoxyde étudié ici se présente sous la forme de flocons issus de l'agrégation de nanoparticules de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Il a été synthétisé par l'équipe de Shin-Ichi Ohkoshi, au département de chimie de l'Université de Tokyo au Japon. Cette équipe a également réalisé les premières expériences sur la transition de phase photo-induite du composé [72].

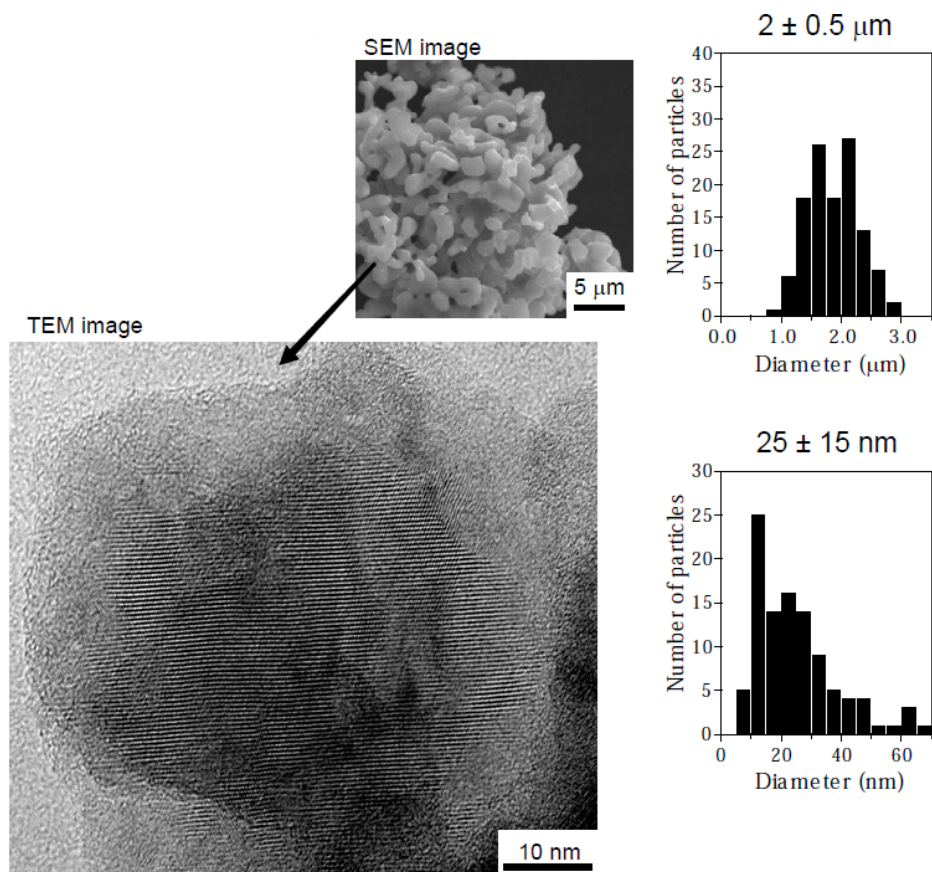
L'échantillon, initialement dans sa phase métallique notée  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ , peut transiter, sous l'effet d'un stimulus extérieur, vers la phase notée  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  qui est une phase semi-conductrice. Cette transition peut être déclenchée par différents moyens : le changement de température, l'application d'une pression ou encore une irradiation lumineuse, c'est ce dernier cas qui nous intéressera ici. Dans notre étude, nous avons porté une attention particulière aux cinétiques mises en jeu pour les différentes transitions. Nous verrons que le paramètre cinétique permet de différencier les mécanismes à l'origine de cette transition de phase proposée par l'équipe du Pr. S. Ohkoshi.

### 4.2.1 Présentation du composé étudié $\text{Ti}_3\text{O}_5$

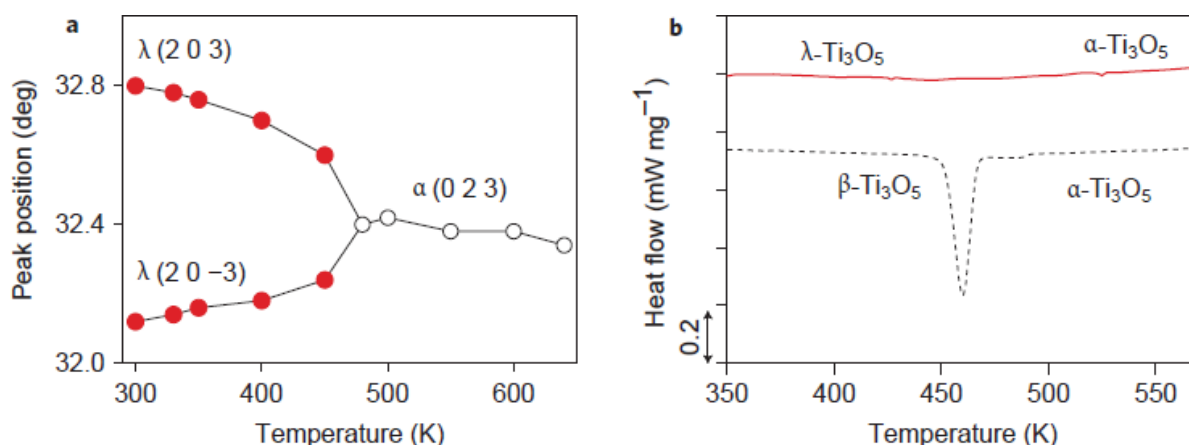
Nos échantillons de  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ , synthétisés au Japon, se présentent sous la forme de flocons de nanoparticules. La synthèse est effectuée en portant des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sous forme anastase à une température de 1200 °C sous atmosphère d'hydrogène avec un débit de  $0.3 \text{ dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Les images obtenues en microscopie électronique en transmission (TEM) montrent une configuration sous forme de flocons dont la taille caractéristique est de  $2 \pm 0.5 \mu\text{m}$  eux mêmes constitués de nanocristaux de  $25 \pm 15 \text{ nm}$  (Figure 4.1).

Les mesures de diffraction des rayons X (XRD) effectuées sur le composé ont permis de mettre en évidence l'évolution de la structure de ces composés lors du changement de température. En effet, présentant initialement des pics caractéristiques associés à forme  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ , ceux-ci se déplacent vers les pics associés à la forme  $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$  à mesure que la température augmente (Figure 4.2.a). Ce mouvement est dû à la modification de la structure cristallographique qui passe d'une structure monoclinique  $\text{C}2/m$  à une structure orthorhombique  $\text{Cmcm}$ . Il a également été démontré qu'en chauffant le composé à une température de 640 K puis en le refroidissant à 300 K, le composé retrouve sa phase  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ .

En outre, des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) n'ont pas permis d'enregistrer de pics caractéristiques de la transition. Notons que la transition entre les phases  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  et  $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$  dans un monocristal conventionnel de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  présente pour sa part un pic net (Figure 4.2.b). Cette dernière transition étant une transition du premier ordre, la transition ici considérée  $\lambda\text{-} \rightarrow \alpha\text{-}$  est alors du second ordre. [73–77].



**Figure 4.1** – (Haut) Image des flocons de  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  obtenue par SEM (Scanning Electron Microscopy) et distribution de taille associée. (Bas) Image des nanoparticules de  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  obtenue par TEM et distribution de taille associée

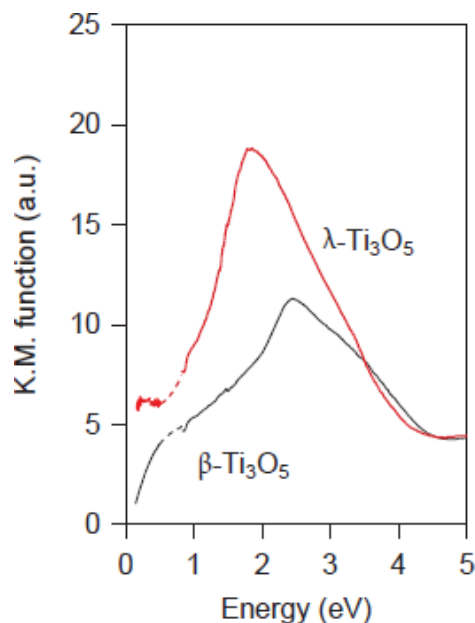


**Figure 4.2** – (a) Évolution des pics obtenus en XRD en fonction de la température pour des angles compris entre  $32^\circ$  et  $33^\circ$ . Les pics de la forme  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  (2 0 3) et (2 0 -3) changent en  $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$  (0 2 3) au delà de 500 K (b) Diagramme obtenu par DSC pour des nanoparticules de  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  en flocon (trait rouge) et pour un monocristal conventionnel de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (trait en pointillés) en fonction de la température.

## 4.2.2 Mise en évidence de la transition photo-induite entre les phases $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ et $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$

L'échantillon considéré est initialement en phase  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  et, pour le faire transiter par stimulation optique, il est nécessaire de l'irradier dans sa bande d'absorption. La figure 4.3 présente le diagramme d'absorption du composé dans ses phases  $\lambda$ - et  $\beta$ -. On note que la phase  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  présente un pic d'absorption autour de 2 eV (620 nm) et que la phase  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  absorbe environ deux fois moins à 2.8 eV (443 nm). Ainsi, les longueurs d'ondes choisies pour déclencher efficacement les transitions se situent dans ces bandes, soit 532 nm et 410 nm.

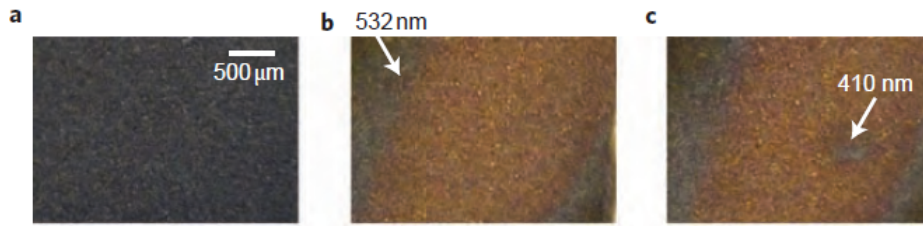
L'échantillon est initialement irradié à 532 nm par cinq impulsions de 6 ns avec une densité d'énergie de  $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$ . La zone irradiée change de couleur en passant du noir au marron. Si cette même zone est de nouveau irradiée par une source laser continue à 410 nm ayant une densité de puissance de  $8 \cdot 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ , la couleur s'assombrit, témoignant du retour de l'échantillon à son état initial (Figure 4.4). Chaque couleur est associée à un état de phase donné par une analyse XRD. Les mesures effectuées en XRD indiquent que les zones ayant changé de couleur ont également subit une transition de phase, ceci permet alors d'associer une couleur à une phase : le noir correspond à la phase  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  et le marron à la phase  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .



**Figure 4.3** – Diagramme d'absorption des phases  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  et  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$   
( K.M. = Kubelka-Munk transformation)

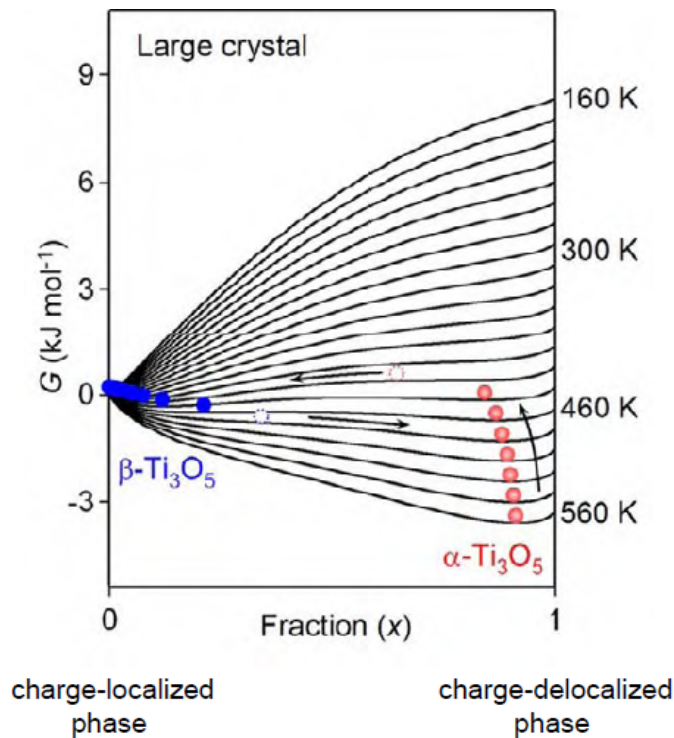
## 4.2.3 Mécanisme de la transition de phase photo-induite entre les états $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ et $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$

Dans un cristal conventionnel de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , la transition de la forme  $\beta$ - à la forme  $\alpha$ - correspond à une transition du premier ordre métal  $\rightarrow$  semi-conducteur. Les calculs thermodynamiques proposés par nos collègues Japonais, déterminent l'énergie libre  $G$  utilisant un modèle de Slichter et Drickamer et reproduisent ce résultat (Figure 4.5). En revanche, ce calcul n'est pas directement

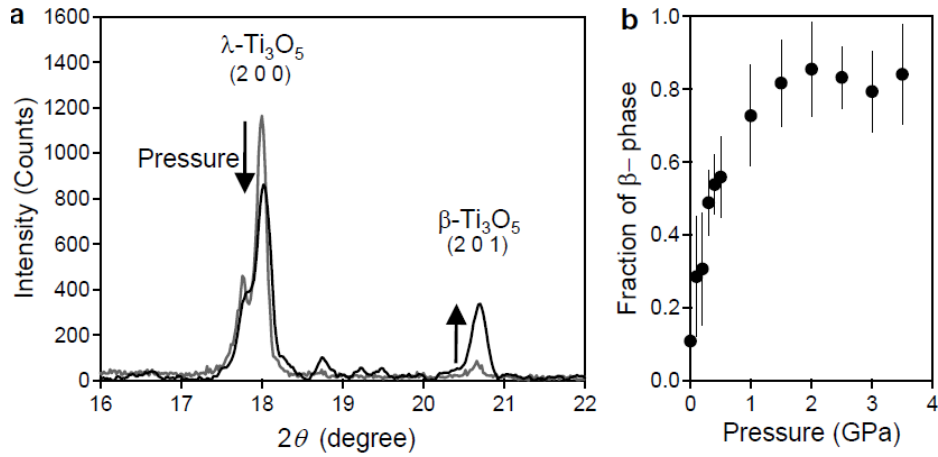


**Figure 4.4** – (a) Échantillon dans l'état  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . (b) Échantillon après irradiation par des impulsions ns à 532 nm, il transite dans l'état  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . (c) La zone est irradiée en continu à 410 nm, l'échantillon retrouve son état initial.

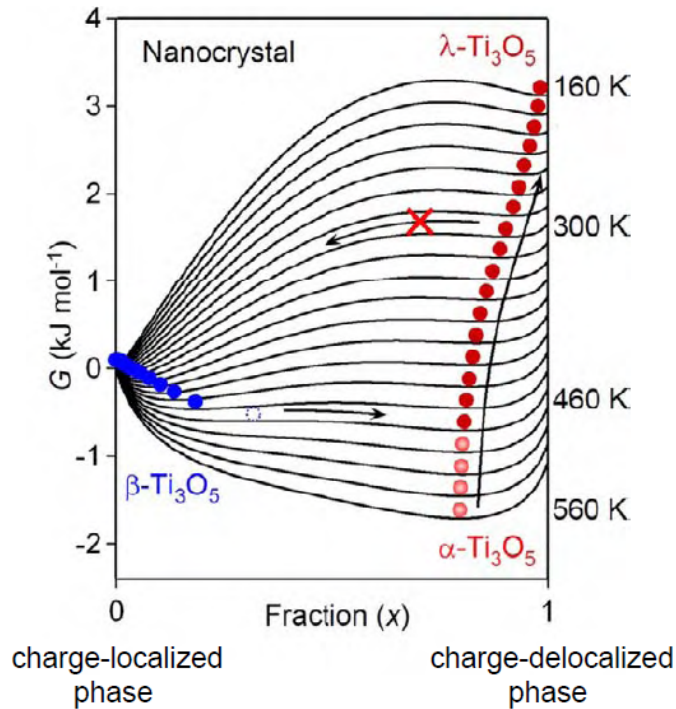
applicable pour la transition de la phase  $\lambda$ - à la phase  $\alpha$ -, car les paramètres thermodynamiques des nanocristaux sont inconnus. Cependant, le composé étant initialement en phase  $\lambda$ -, il a été révélé par des mesures de XRD que l'application d'une pression (l'échantillon étant étudié sous forme de pastille) induit une transition vers la forme  $\beta$ -. (Figure 4.6). Il a ainsi été possible de déterminer l'ensemble des paramètres nécessaires aux simulations thermodynamiques. Celles-ci indiquent alors que  $\Delta H = 4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 10.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  et  $\gamma = 9.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Le tracé de l'énergie libre de Gibbs  $G$  en fonction de la fraction de charges localisées (état semi conducteur  $\beta$ -) et de charges délocalisées (état métallique  $\alpha$ - ou  $\lambda$ - selon la température) pour des températures différentes permet de déterminer que les phases  $\beta$ - et  $\lambda$ - correspondent toutes deux à des minima locaux d'énergie du système (Figure 4.7).



**Figure 4.5** – Représentation de l'énergie libre de Gibbs  $G$  en fonction de la fraction de charges délocalisées pour un cristal conventionnel de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  à différentes températures

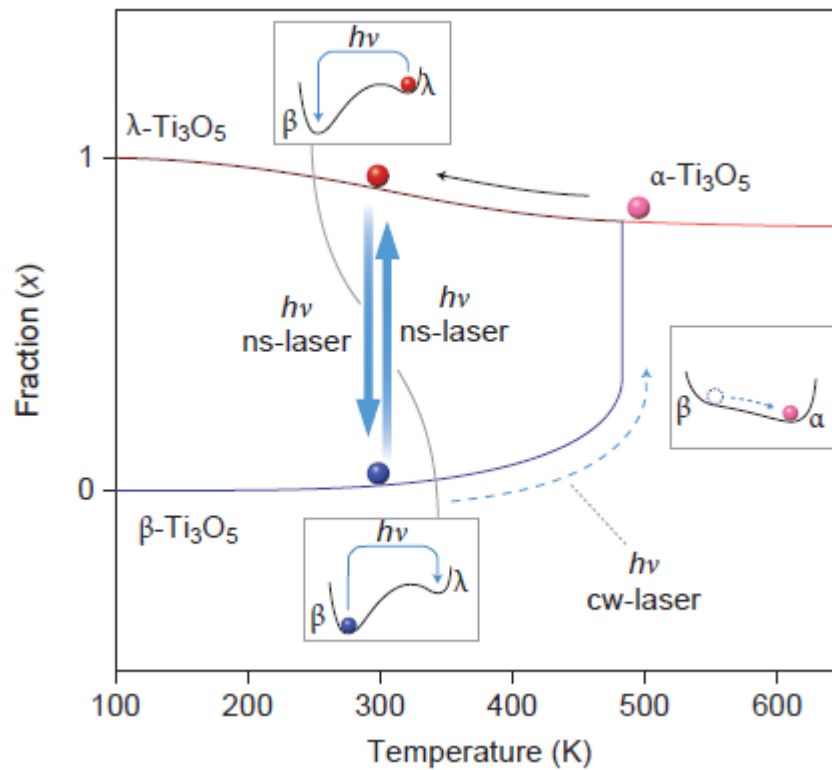


**Figure 4.6** – (a) Modification du spectre de XRD après application d’une pression de 0.3 GPa. La signature de la phase  $\lambda$ - décroît au profit de celle de la phase  $\beta$ -. (b) Évolution de la fraction  $\beta$ - en fonction de la pression appliquée.



**Figure 4.7** – Représentation de l’énergie libre de Gibbs  $G$  en fonction de la fraction de charges délocalisées pour un nanocrystal de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  à différentes températures

Cette analyse thermodynamique souligne que la transition photo-induite dans notre composé est très certainement le résultat du passage de la phase métallique métastable  $\lambda$ -, piégée dans un minimum local d’énergie vers la phase semi conductrice stable  $\beta$ -, induite par absorption d’énergie lumineuse. La transition inverse, de  $\beta$ - vers  $\lambda$ -, résulte d’une excitation du composé dans sa bande de valence permettant le passage direct d’une phase à l’autre. Cette transition résulte soit d’un passage direct de la phase  $\beta$ - à la phase  $\lambda$ -, soit d’une transition photo-thermo-induite. Dans ce dernier cas, l’échantillon transite préalablement par la phase  $\alpha$ - :  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  (Figure 4.8).



**Figure 4.8** – Représentation schématique du mécanisme de transition photo-induit dans un composé de  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

Ajoutons également que cette étude a permis de déterminer les seuils d'énergie lumineuse nécessaires pour réaliser les transitions évoquées. Quantitativement, la transition  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  nécessite une densité minimale d'énergie de  $2.7 \cdot 10^{-6} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$  tandis que la transition  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  requiert  $6.9 \cdot 10^{-6} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$ . Ces valeurs seuils sont du même ordre de grandeur que celles utilisées actuellement pour la gravure de DVD [78] [79]. Ceci souligne l'intérêt de ces matériaux pour le stockage d'informations.

Cependant, l'utilisation de ces matériaux dans ce type d'application nécessite également de connaître le temps caractéristique associé à la photo-commutation. Ce paramètre est indispensable, notamment pour quantifier le temps après lequel l'information photo-inscrite pourra être relue.

Par ailleurs, la détermination des cinétiques de photo-commutation pourra également nous permettre de déterminer les différents mécanismes physiques mis en jeu lors de la transition de phase de ces matériaux.

---

## 4.3 Partie expérimentale : étude de la cinétique des transitions de phase photo-induites dans des nanoparticules de $\text{Ti}_3\text{O}_5$

Cette partie sera consacrée à la description des mesures expérimentales que nous avons effectuées au laboratoire. Notre but est de répondre à la problématique liée aux cinétiques de transition dans les nanoparticules de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

Les mesures présentées ici font donc appel à un banc de mesure de réflectivité résolue en temps, présentant des similitudes avec l'expérience décrite dans la partie 1.5.2. Nous nous intéresserons au préalable à la préparation de l'échantillon à étudier.

### 4.3.1 Préparation de l'échantillon et description du banc de mesure expérimental

L'échantillon étudié est toujours un assemblage de nanoparticules de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  sous forme de flocons, dans l'état métallique noté  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ . A des fins pratiques, la poudre est compactée sous forme de pastille à l'aide d'une presse hydraulique manuelle en appliquant une pression de l'ordre de 0.1 GPa. Nous avons pu voir précédemment que l'application d'une pression peut induire une transition de phase comme l'indique la figure 4.6.b. On constate alors que, si la pression appliquée est de l'ordre de 0.1 GPa, on obtient un mélange des phases avec des proportions de l'ordre de 70 % de  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  et 30 % de  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ . Pour s'assurer que nous travaillons avec un échantillon en phase  $\lambda$ , la pastille obtenue est alors chauffée à 640 K durant 30 minutes puis refroidie lentement à température ambiante. Les mesures XRD présentée en partie 4.2.1 assurent dans ces conditions que l'échantillon est bien dans la phase  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ .

Le montage expérimental mis en place pour la mesure de réflectivité résolue en temps est décrit par la figure 4.9. Les signaux de pompe, destinés à exciter l'échantillon, sont délivrés par un oscillateur paramétrique optique (OPO) Continuum Panther, pompé par un laser nanoseconde Nd :YAG Continuum Surelite, émettant des impulsions à la longueur d'onde de 1064 nm qui sont ensuite triplées en fréquence pour obtenir une longueur d'onde de 355 nm. Les impulsions obtenues peuvent être ajustées en longueur d'onde entre 410 nm et 710 nm, ont une durée de 2 à 3 ns selon la longueur d'onde choisie (Figure 4.10) et sont délivrées à une cadence de répétition de 10 Hz. Le faisceau est légèrement focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une lentille convergente  $L_1$ . Un boîtier électronique de commande permet de délivrer ces impulsions en monocoup, à la demande ; de plus, une faible partie de l'impulsion de pompe est prélevée à l'aide d'une lame séparatrice vers la photodiode  $\text{Phd}_1$  (Thorlabs DET36A/M), initiant le déclenchement de l'oscilloscope (Tektronix TDS 5104).

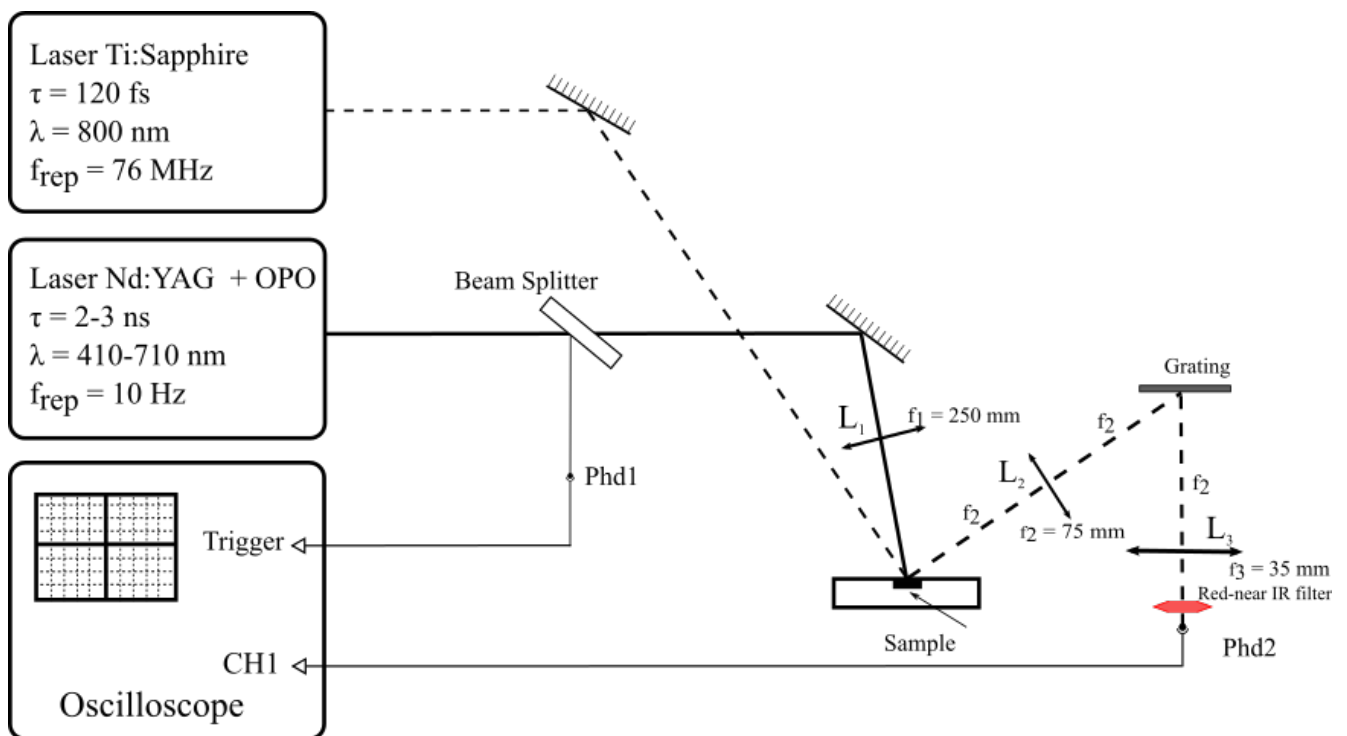
Le signal de sonde, permettant de mesurer le changement de réflectivité, est issu d'un oscillateur laser Ti :Saphir Coherent Mira 900M, délivrant des impulsions centrées à 800 nm, ayant une durée de 120 fs à une cadence de répétition de 76 MHz. Le faisceau sonde n'est pas focalisé mais, au niveau de l'échantillon, sa taille est inférieure à celle du faisceau pompe telle que  $\frac{\Phi_{sonde}}{\Phi_{pompe}} = \frac{1}{2}$ , où  $\Phi_{sonde}$  et  $\Phi_{pompe}$  sont respectivement les diamètres des faisceaux sonde et pompe au niveau de l'échantillon. Ceci nous assure que nous sondons la zone excitée.



Le signal de sonde à 800 nm, diffusé par l'échantillon, est alors collecté par une lentille de collimation  $L_2$  vers un réseau de diffraction de 1200 traits/mm blazé à 800 nm. Une autre lentille  $L_3$  focalise ensuite la lumière diffractée sur une photodiode rapide Phd<sub>2</sub> (Thorlabs DET10A/M). Devant Phd<sub>2</sub>, on place un filtre coloré transmettant les longueurs d'onde  $\geq 800$  nm et éliminant les longueurs d'onde  $\leq 600$  nm. On s'assure ainsi de ne collecter que le signal de sonde à 800 nm en s'affranchissant du bruit dû à la pompe.

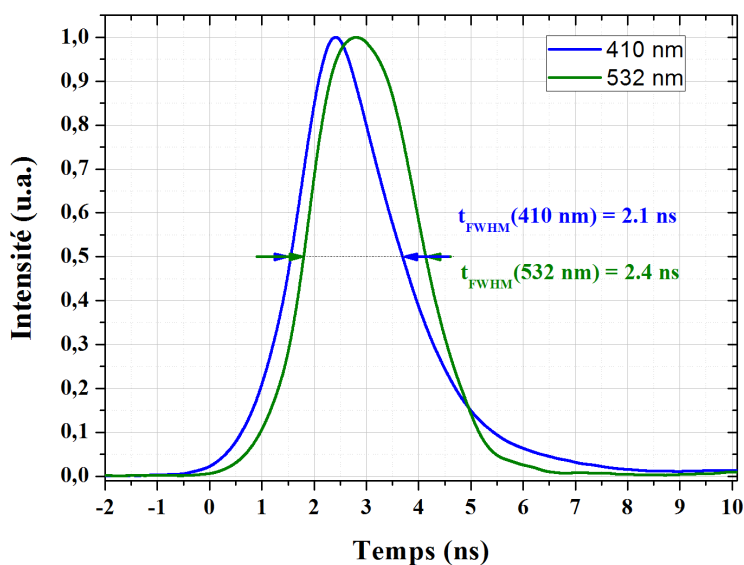
La photodiode Phd<sub>2</sub> a un temps de montée de 1 ns et est connectée à un oscilloscope numérique Tektronix TDS 5104 offrant une bande passante de 1 GHz.

Le principe de fonctionnement de ce montage est le suivant : lorsqu'une impulsion pompe est délivrée, elle éclaire Phd<sub>1</sub> qui déclenche alors l'oscilloscope. Celui-ci enregistre alors le signal reçu par la photodiode Phd<sub>2</sub>, issu de la réflexion sur l'échantillon. Avec ce dispositif, nous avons alors enregistré l'évolution de la réflectivité de l'échantillon. La meilleure résolution temporelle que l'on peut obtenir est alors limitée par la cadence de répétition du laser sonde, soit 13 ns (76 MHz). La durée de l'enregistrement est quant à elle limitée par la profondeur mémoire de l'oscilloscope et la résolution temporelle choisie. Dans notre cas, la durée maximale est de 1 seconde.



**Figure 4.9** – Schéma du montage utilisé pour la mesure de réflectivité pompe-sonde résolue en temps





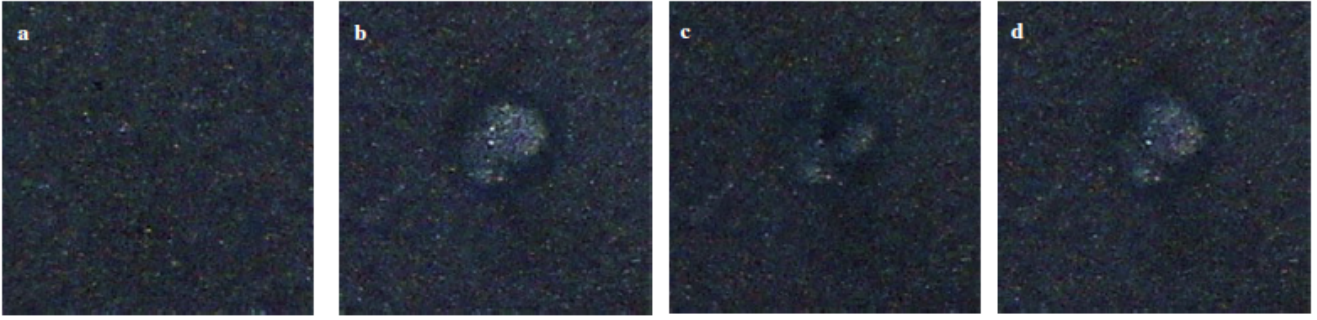
**Figure 4.10** – Formes des impulsions nanosecondes issues de l’OPO enregistrées à l’oscilloscope. Les durées d’impulsion à mi-hauteur mesurées sont respectivement de 2.1 ns et 2.4 ns pour des longueurs d’onde de 410 nm et 532 nm.

### 4.3.2 Résultats expérimentaux

Nous avons tout d’abord tenté de reproduire les résultats expérimentaux obtenus par nos collègues Japonais en irradiant le composé avec des impulsions nanoseconde à 532 nm. Après chaque impulsion, l’état de l’échantillon est observé à l’aide d’une loupe binoculaire. Ceci nous permet d’estimer, visuellement, l’impact de la photo-excitation sur l’échantillon. Pour une fluence laser de  $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$ , la couleur de la zone irradiée passe du noir au marron (figure 4.11 b). D’après les mesures présentées dans la partie 4.2.2, on estime que l’échantillon doit être en phase  $\beta-$ . Nous avons alors appliqué une série de cinq impulsions dont la fluence est de  $5.7 \cdot 10^{-6} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$ , à la zone précédemment irradiée. Comme l’indique la figure 4.11.c, l’échantillon est très vraisemblablement revenu à la phase  $\lambda-$ .

Notons également que nous avons pu reproduire ce phénomène plusieurs fois, en utilisant les mêmes fluences que précédemment. La figure 4.11 permet de visualiser les différentes étapes de la transition de l’échantillon que nous venons de décrire.

Les photographies de la figure 4.11 indiquent que des modifications ont été induites à la surface de l’échantillon cependant, la qualité de ses images est insuffisante pour se convaincre que les couleurs visibles sont bien celles affirmées et ne permettent donc pas de conclure sur l’état de phase dans lequel se trouve l’échantillon. Une méthode de caractérisation appropriée s’impose donc à nous. N’ayant pas de méthode de XRD à notre disposition, nous avons opté pour la caractérisation par spectroscopie Raman.



**Figure 4.11** – Photographies de l'échantillon étudié à différents stades de l'expérience. (a) Échantillon dans son état d'origine, en phase  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . (b) Après excitation par une impulsion laser ( $\tau = 3 \text{ ns}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $E = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$ ), l'échantillon transite en phase  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  et change de couleur (c) Après une série de cinq impulsions ( $\tau = 3 \text{ ns}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $E = 5.7 \cdot 10^{-6} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$ ), l'échantillon repasse en phase  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  et ça couleur est de nouveau noire. (d) L'opération peut être renouvelée pour de nouveau transiter vers  $\beta$ -.

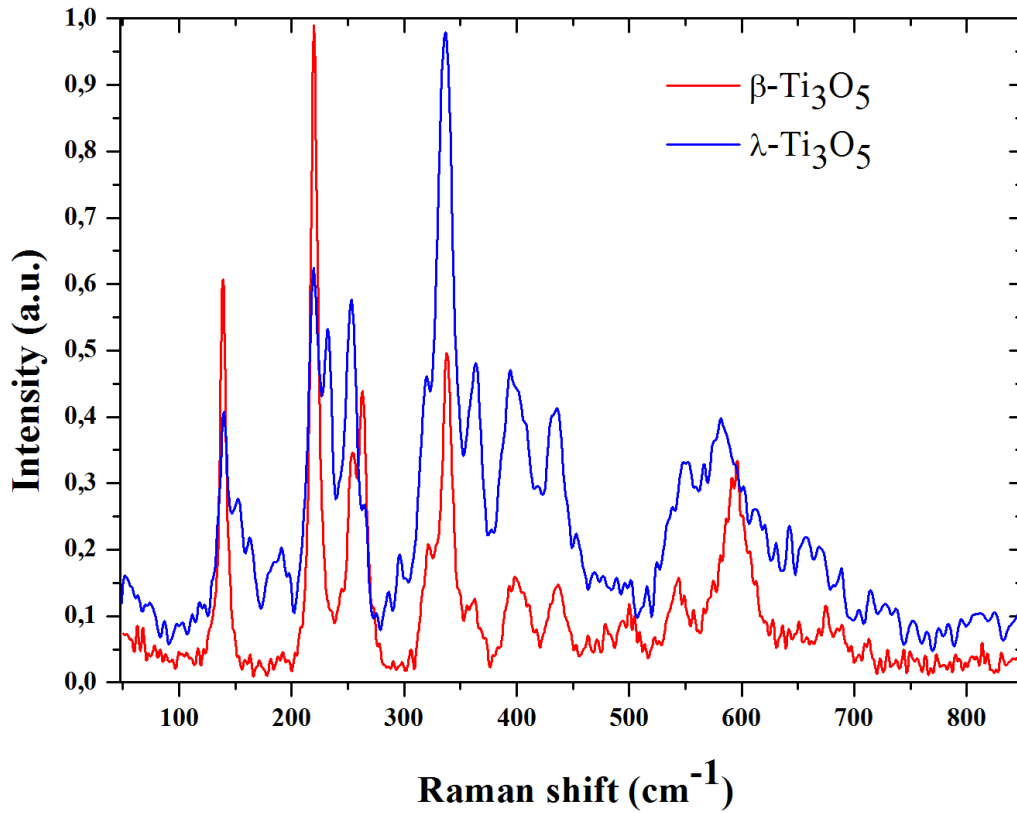
Pour cela, on utilise un spectromètre Thermo Scientific DXR Raman Microscope. C'est un appareil "tout en un", comprenant le système laser d'excitation, le détecteur des signaux enregistrés ainsi qu'un microscope permettant de définir et visualiser la zone sondée. Deux kits laser sont à notre disposition, l'un fonctionnant à 532 nm et l'autre à 790 nm. Un kit comprend le laser émettant à la longueur d'onde voulue, une série de filtres ainsi que deux réseaux de diffraction. Le premier réseau permet de couvrir une large bande spectrale tandis que le second à une bande plus restreinte mais à plus haute résolution. En outre, la puissance moyenne du laser peut être réglée entre 1 mW et 10 mW.

De plus, on peut modifier le diamètre de la zone irradiée en changeant l'objectif de microscope utilisé (X10 ou X50). Ici, des précautions doivent être prises. En effet, en focalisant fortement le laser sur l'échantillon, la densité de puissance peut dépasser le seuil de transition, conduisant à une mesure faussée. Dans certains cas, l'échantillon peut être localement détérioré. Cependant, si la densité de puissance est insuffisante, le signal mesuré est fortement bruité et devient inexploitable. Un compromis entre puissance du laser et niveau de focalisation doit être trouvé pour parvenir à des mesures propres.

Dans notre cas, on travaille à 532 nm, avec une puissance de 1 à 2 mW en utilisant l'objectif X50. Des temps d'intégration de l'ordre de 20 s et cinq acquisitions sont alors nécessaires pour obtenir des signaux lisibles.

Les spectres Raman de l'échantillon avant et après irradiation sont donnés en figure 4.12. Le spectre obtenu après irradiation est en accord avec les spectres Raman enregistrés dans la phase  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  [80]. Le spectre Raman de la phase  $\lambda$ - n'a, quant à lui, pas été rapporté dans la littérature. Cependant, la comparaison des deux spectres permet d'observer un déplacement des pics Raman lors de la transition d'une phase à l'autre, ainsi qu'une modification de l'intensité de certains pics (Tableau 4.1).

Pour étudier la cinétique de la transition de l'état  $\lambda$ - à  $\beta$ -, nous avons fixé la densité d'énergie des impulsions laser à  $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mJ } \mu\text{m}^{-2}$  à 532 nm. La figure 4.13 nous permet de visualiser la cinétique du changement de réflectivité de l'échantillon qui a lieu lors de la transition de phase. Le signal désigné par  $S_{p+pr}$  représente le signal obtenu lorsque la pompe et la sonde fonctionnent simultanément (pump (p) et probe (pr)). Ce signal augmente instantanément après excitation puis



**Figure 4.12** – Spectres Raman de l'échantillon dans les phases  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  et  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

Shift Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )		Variation d'intensité (u.a.)		
Phase $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$	Phase $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Phase $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$	Phase $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$
581	591	363	0.47	0.12
435	437	337	0.98	0.49
393	398	219	0.62	0.98
253	262	190	0.20	0.04
232	254	139	0.40	0.60

**Table 4.1** – Compilation de quelques exemples de déplacements et de variations d'amplitudes des pics Raman lors de la transition de phase entre les états  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  et  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$

relaxe lentement. Ceci témoigne de la différence du niveau de réflectivité entre les deux phases de l'échantillon.

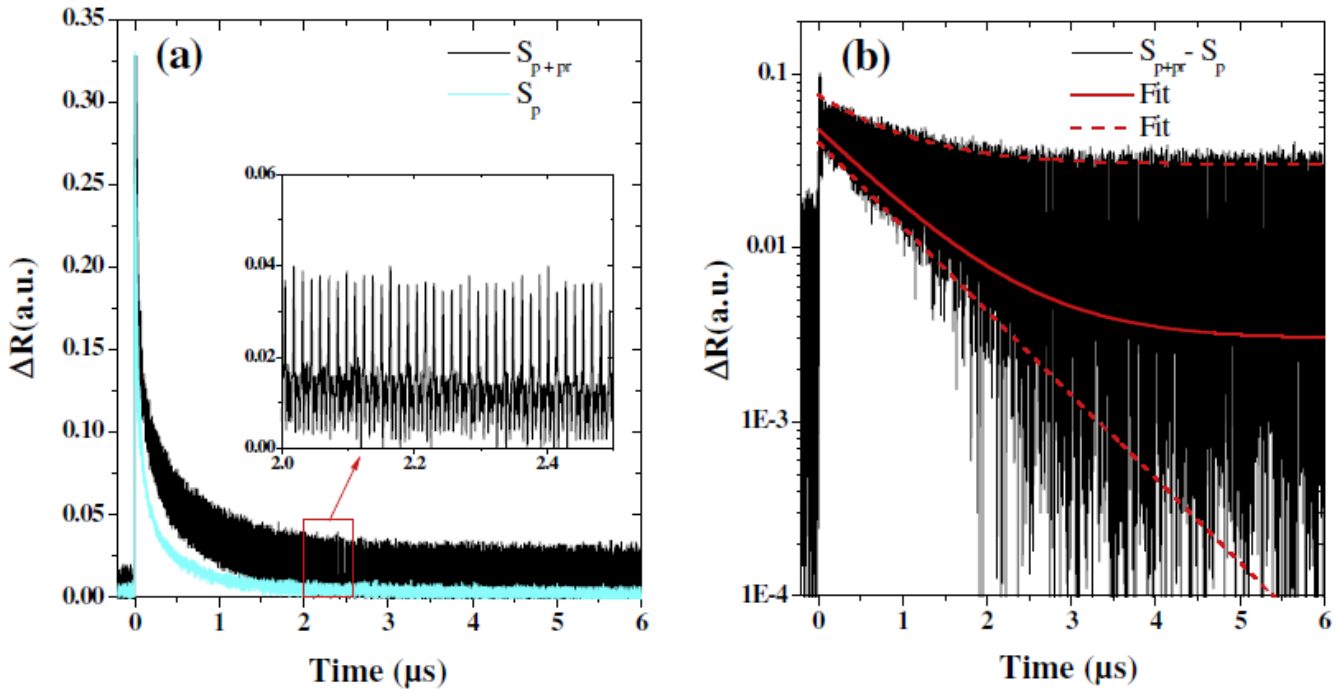
Le signal  $S_p(t)$  désigne le signal vu par la photodiode lorsque le faisceau sonde est coupé. Théoriquement,  $S_p(t)$  devrait être nul car le dispositif expérimental permet de ne diriger que la longueur de sonde à 800 nm vers la photodiode. Pourtant, on enregistre bien ce signal en l'absence de sonde et ce, pour les deux transitions. L'association du filtre coloré et du réseau de diffraction dans le montage nous permet d'exclure l'influence du signal de pompe diffusé, qui pourrait perturber la mesure. On vérifie également que ce signal n'est pas dû à une saturation de la photodiode; en effet, en plaçant des filtres à densité neutre devant la photodiode et en l'éclairant avec le signal de pompe, on constate que la forme temporelle obtenue reste inchangée. Le signal  $S_p(t)$  est alors

associé à l'apparition d'un flash blanc lumineux lors de la photo-excitation de l'échantillon. L'impulsion de pompe vaporise une faible quantité de matériau à sa surface et génère alors un plasma émettant sur un large spectre. Pour s'affranchir de la perturbation induite par  $S_p(t)$ , il est donc nécessaire de soustraire cette contribution au signal  $S_{p+pr}$ . On trace alors l'évolution du signal calculé par  $S_{p+pr}(t) - S_p(t)$ . L'ajustement des courbes obtenues (fit) est effectué en considérant une décroissance mono-exponentielle :

$$A(t) = A_0 e^{-\alpha t} \quad (4.1)$$

$$\ln[A(t)] = -\alpha t + \ln(A_0) \quad (4.2)$$

où  $A_0$  est l'amplitude du signal et  $\alpha$  la constante de temps. En ajustant le changement de réflectivité par ses valeurs maximales, minimales et moyennes, un état stable est atteint après une durée de  $900 \pm 20$  ns (figure 4.13.b).



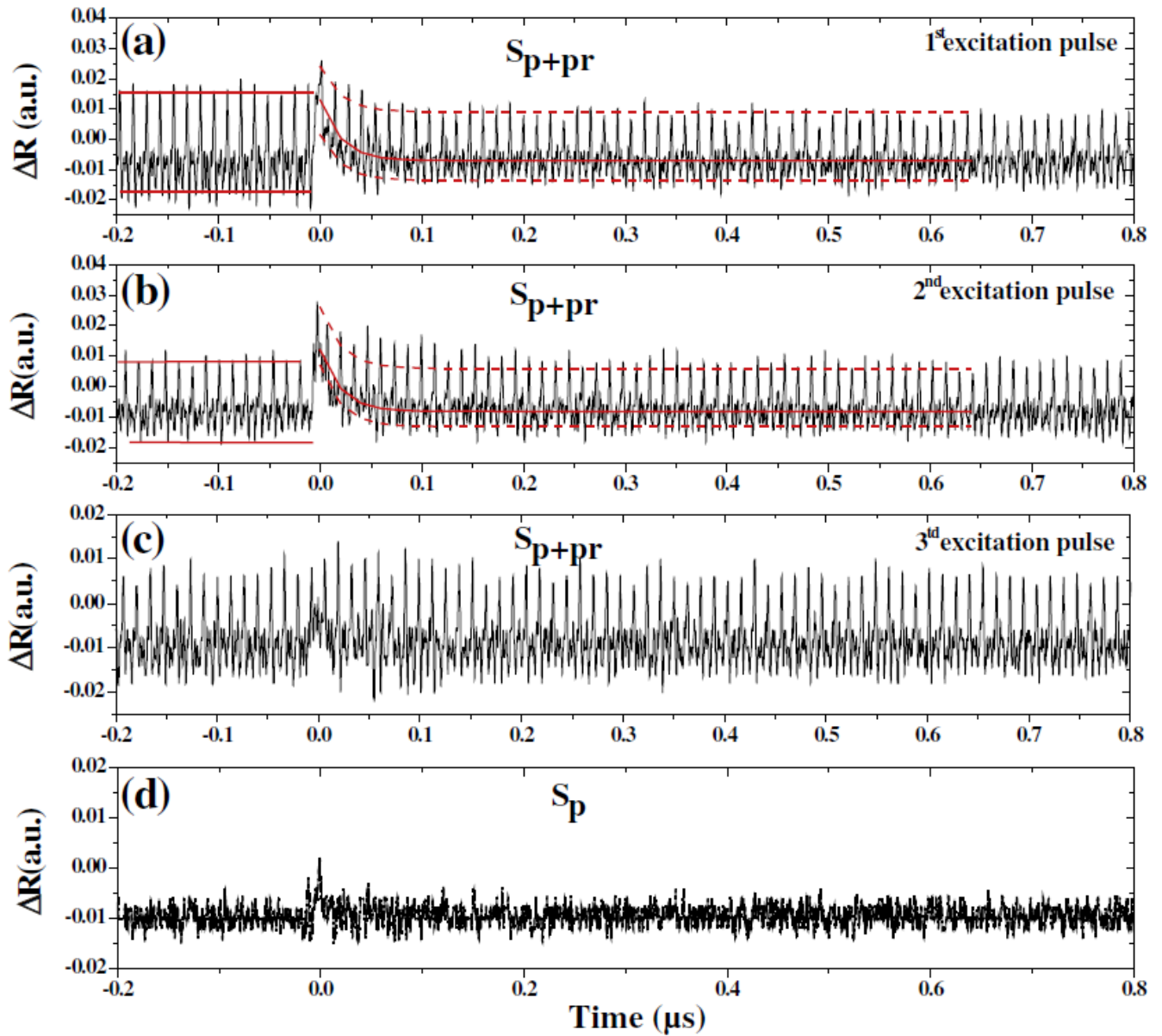
**Figure 4.13** – (a) Évolution de la réflectivité du composé lors de la transition de la phase  $\lambda-$  à la phase  $\beta-$ , après une impulsion nanoseconde ( $\tau = 3$  ns,  $\lambda = 532$  nm,  $E = 1.3 \cdot 10^{-5}$  mJ  $\mu\text{m}^{-2}$ ).  $S_{p+pr}$  est le signal enregistré avec la pompe et la sonde,  $S_p$  est le signal enregistré avec la pompe seule. Le zoom (carré rouge) permet de distinguer les impulsions sonde à 76 MHz. (b) Ajustement (fit) de l'évolution de la réflectivité pour les valeurs de la sonde maximales, minimales (trait pointillé) et moyennes (trait plein).

La zone irradiée est alors dans la phase  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  ; on peut maintenant étudier la cinétique de la transition vers la phase  $\lambda-$ . Pour cela, la densité d'énergie des impulsions est réduite à  $5.7 \cdot 10^{-6}$  mJ  $\mu\text{m}^{-2}$  et on enregistre le changement de réflectivité après chacune des cinq impulsions (Figure 4.14).

On observe alors l'évolution suivante :

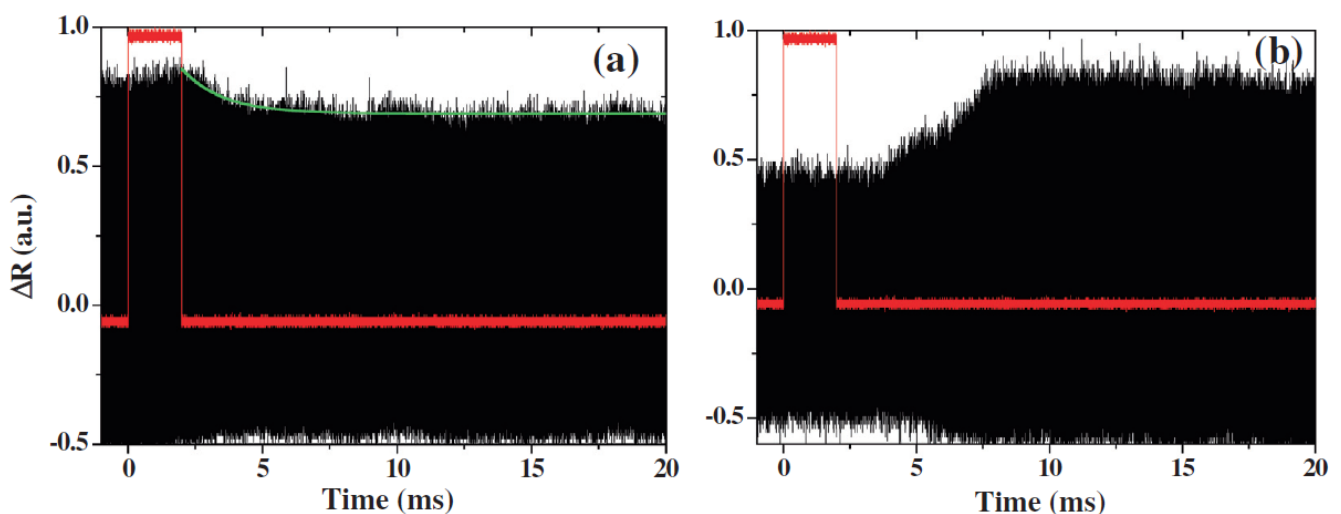
- après la première impulsion, la réflectivité à l'équilibre passe de  $R_1 = 0.03$  u.a. à  $R_2 = 0.02$  u.a. soit une variation de  $40 \pm 10 \%$  ;
- après la seconde impulsion, le niveau de réflectivité diminue de nouveau passant de  $R_2 = 0.02$  u.a. à  $R_3 = 0.015$  u.a., représentant une variation de  $20 \pm 10 \%$  ;
- la troisième impulsion n'induit pas de changement discernable. Sur la figure 4.14.c, on peut deviner une légère variation cependant, la figure 4.14.d, enregistrée en l'absence de signal sonde, affiche également une variation similaire, sans incidence sur la valeur de  $\Delta R$

Ainsi, on en déduit que deux impulsions suffisent à faire passer la majorité de la zone excitée en phase  $\lambda-$ . Ceci est de plus confirmé par le fait qu'une quatrième impulsion n'apporte également aucune modification. L'ajustement des courbes d'évolution pour les valeurs maximales, moyennes et minimales de  $\Delta R$  indiquent qu'un état stationnaire est atteint après une durée de  $20 \pm 5$  ns.



**Figure 4.14** – Évolution graduelle de la réflectivité du composé lors de la transition de la phase  $\beta-$  à la phase  $\lambda-$ , après une 1<sup>ère</sup> (a), une 2<sup>nde</sup> puis une 3<sup>ème</sup> impulsion nanoseconde ( $\tau = 3$  ns,  $\lambda = 532$  nm,  $E = 5.7 \cdot 10^{-6}$  mJ  $\mu m^{-2}$ ). (d) Signal enregistré en l'absence de faisceau sonde.

En outre, pour reproduire les résultats obtenus par nos collègues Japonnais, nous avons également tenté d'induire la transition de  $\beta-$  vers  $\lambda-$  à l'aide d'un laser continu. Dans notre cas, nous avons utilisé une excitation QCW pour *Quasi Continuous Wave*, car un obturateur mécanique est placé devant le faisceau laser afin de n'irradier l'échantillon que pendant une courte période. L'échantillon est alors éclairé par un faisceau continu à 532 nm pendant 2 ms, correspondant la durée minimale autorisée par l'obturateur. La densité de puissance sur l'échantillon est de  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ . La mesure du changement de réflectivité permet de clairement identifier une décroissance intervenant après que l'irradiation ne soit coupée (Figure 4.15.a). La réflectivité atteint alors un état stable au bout de  $1.5 \pm 0.2 \text{ ms}$ . Une analyse en spectroscopie Raman confirme que le composé est bien phase  $\lambda-$ . Nous vérifions également que l'on peut refaire transiter l'échantillon dans la phase  $\beta-$  en l'excitant avec une impulsion nanoseconde telle que décrit précédemment. Mais qu'en est-il si on essaye de retrouver cette phase  $\beta-$  avec un laser continu ?



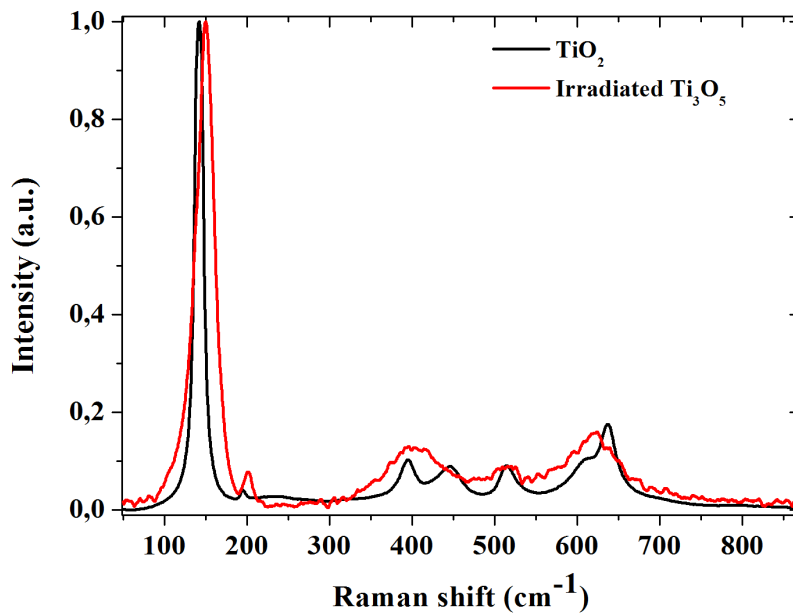
**Figure 4.15** – Évolution de la réflectivité du composé après irradiation par des impulsions laser QCW. (a) ( $\tau = 2 \text{ ms}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $I = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ ), l'échantillon transite de  $\beta-$  vers  $\lambda-$ . (b) ( $\tau = 2 \text{ ms}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $I = 2.8 \cdot 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ ) l'échantillon devient blanc et il est localement modifié en  $\text{TiO}_2$ .

Pour répondre à cette question, nous avons tenté d'induire la transition  $\lambda- \rightarrow \beta-$  en excitant l'échantillon en mode continu. Pour enregistrer une quelconque modification, il est alors nécessaire d'augmenter la densité de puissance au delà de  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ . Une modification locale du composé apparaît à partir de  $2.8 \cdot 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$  et le niveau de réflectivité augmente de manière significative (Figure 4.15.b). Cependant, au niveau de la zone irradiée, on constate que l'échantillon est devenu blanc. Il est alors impossible de ramener l'échantillon. Une nouvelle analyse par spectroscopie Raman indique que l'échantillon n'est pas dans une phase connue du  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Les nanoparticules de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  étant obtenues à partir de la calcination de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sous forme anastase, nous avons mesuré le spectre Raman d'un échantillon de ces particules obtenues dans le commerce. Elle sont dans des proportions de 80 % sous forme anastase et 20 % sous forme rutile. La taille caractéristique de ces nanoparticules est de 20 nm. La comparaison des deux spectres révèle d'importantes similitudes, indiquant que notre échantillon a très probablement été modifié en  $\text{TiO}_2$  (Figure 4.16). Le tableau 4.2 souligne les similitudes des spectres Raman que nous avons enregistrés sur les nanoparticules  $\text{TiO}_2$  et sur les nanoparticules de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  après irradiation par le laser continu. Ce constat est de plus appuyé par des références bibliographiques portant sur la spectroscopie Raman du  $\text{TiO}_2$  et donnant des résultats comparables [81].



TiO <sub>2</sub>	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
142 cm <sup>-1</sup>	150 cm <sup>-1</sup>
195 cm <sup>-1</sup>	201 cm <sup>-1</sup>
395 cm <sup>-1</sup>	397 cm <sup>-1</sup>
446 cm <sup>-1</sup>	-
637 cm <sup>-1</sup>	621 cm <sup>-1</sup>

**Table 4.2** – Comparaison de la position des pics caractéristiques des spectres Raman pour des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et des nanoparticules de Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> après irradiation par des impulsions QCW.



**Figure 4.16** – Comparaison des spectres Raman de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et de nanoparticules de Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> après irradiation par une impulsion laser QCW ( $\tau = 2$  ms,  $\lambda = 532$  nm,  $I = 2.8 \cdot 10^{-3}$  mW  $\mu\text{m}^{-2}$ )

#### 4.4 Modélisation des mécanismes du changement de phase photo-induit liés à la cinétique de la transition dans les nanoparticules de Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

Les cinétiques de transition mesurées en réflectivité, sous l'effet d'impulsions laser nanosecondes nous ont permis de déterminer que :

- la transition  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  est achevée en  $900 \pm 20$  ns ,
- la transition  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  est achevée en  $20 \pm 5$  ns .

L'absorption importante du composé à la longueur d'onde utilisée (532 nm, figure 4.3) couplée au caractère non-instantané des transitions, nous amène à conclure que les phénomènes enregistrés sont dominés par des effets thermiques. L'énergie absorbée par les flocons de Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> peut s'écrire

$$Q \sim S.\alpha.E \quad (4.3)$$

où  $S$  est la surface du flocon irradiée,  $\alpha$  est la proportion d'énergie absorbée et  $E$  est la densité d'énergie de l'impulsion laser. Cette impulsion absorbée provoque une augmentation locale de température telle que

$$\Delta T \sim \frac{Q}{V\rho C_p} \quad (4.4)$$

où  $V$  est le volume,  $\rho$  la masse volumique et  $C_p$  la chaleur spécifique massique des particules.

Bien que ces paramètres ne soient pas précisément connus, on peut arriver à une estimation de l'élévation de température mise en jeu  $\Delta T$ . En effet, en considérant une absorption des flocons de l'ordre de 5% à 10% dans la forme  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  et en admettant que la masse volumique et la chaleur spécifique sont proches de ceux d'un cristal conventionnel de  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  soit  $\rho = 4.6 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $C_p = 520 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Sachant que la fluence des impulsions de pompe est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ mJ } \mu\text{m}^2$ , sur des flocon dont la taille caractéristique est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ , on estime une élévation de température  $313 \text{ K} < \Delta T < 627 \text{ K}$ .

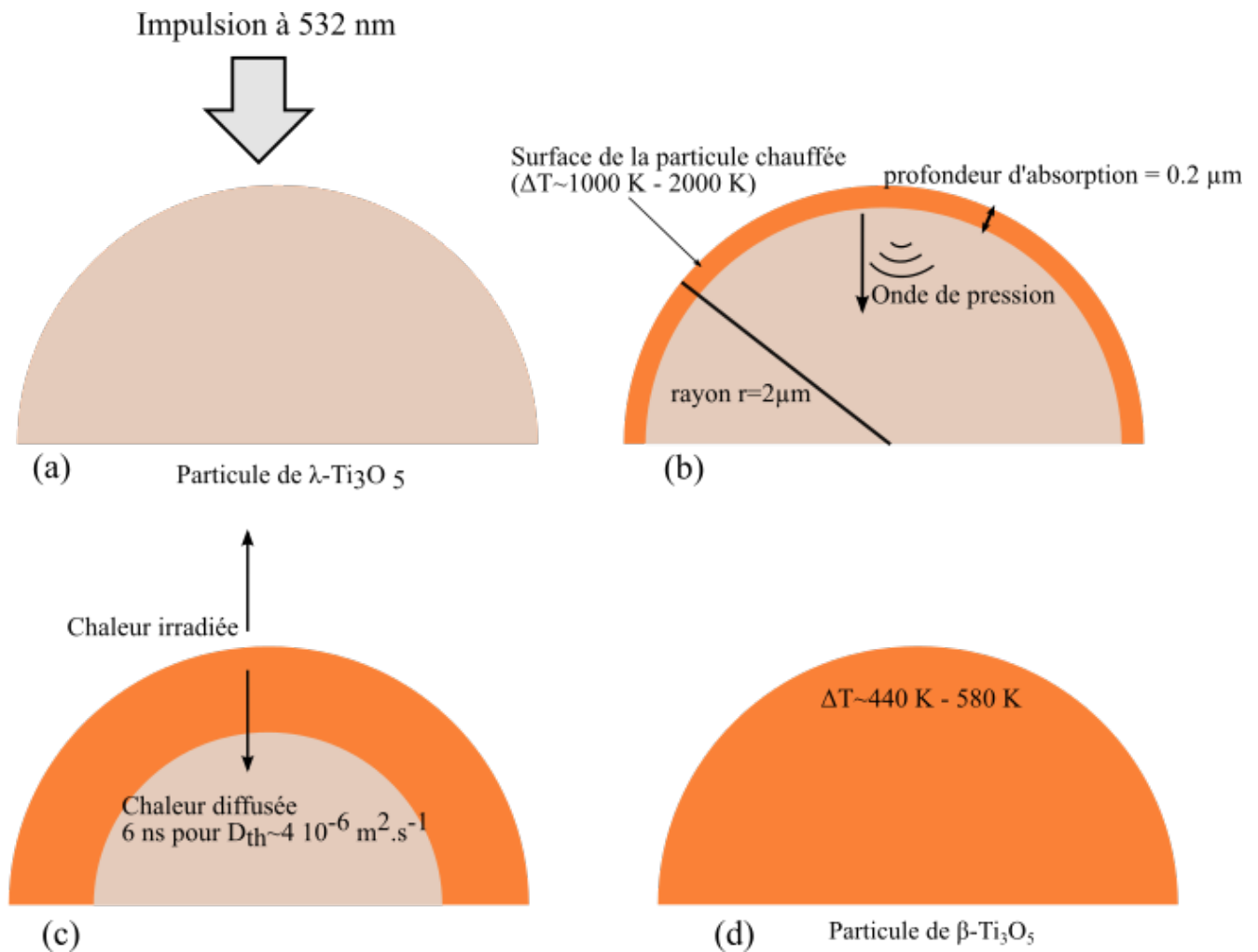
Cependant, compte tenu de la forte absorption des flocons, on doit considérer que l'énergie est dissipée sur la couche supérieure de l'échantillon, dont l'épaisseur serait dix fois inférieure à la dimension d'un flocon, soit environ  $0.2 \mu\text{m}$ . Dans ce cas, le volume utilisé dans l'équation 4.4 devient beaucoup plus faible et l'augmentation de température beaucoup plus importante. L'estimation de l'élévation de température devient alors  $1000 \text{ K} < \Delta T < 2000 \text{ K}$ . En conséquence et en se référant à la figure 4.8 présentant le diagramme de phase de l'échantillon, il apparaît que l'échantillon transite de la phase  $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  à la phase  $\alpha$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . De plus, ce gradient thermique élevé permet de rendre compte de la génération d'un plasma par l'impulsion excitatrice décrit précédemment. En effet, la brutale élévation de température à la surface de l'échantillon crée une onde de choc arrachant une faible quantité de matériau qui va alors absorber une partie de l'énergie lumineuse et générer le plasma. Ce plasma très chaud émet sur une large bande spectrale, et couvre le domaine visible. On comprend alors l'apparition d'un signal enregistré dans notre expérience, même en l'absence de signal de sonde (Figures 4.13 et 4.14).

Ajoutons qu'il a été théoriquement démontré que l'effet de la pression a tendance à diminuer la température nécessaire à la transition  $\lambda$ -  $\rightarrow$   $\beta$ - [82]. Ainsi, consécutivement à l'élévation de température, l'onde acoustique induite par le fort gradient de température à la surface de l'échantillon, facilite la transition des domaines de la phase  $\alpha$ - vers la phase  $\beta$ -. La chaleur déposée à la surface de l'échantillon est pour partie rayonnée et pour partie diffusée vers le centre des particules. Si on considère que la diffusivité thermique de notre composé est proche de celle du  $\text{TiO}_2$   $D_{th} \sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  et en négligeant la part de chaleur rayonnée, on estime que le centre d'une particule est chauffée à une température comprise entre 600 K et 1200 K au bout d'environ 6 ns et se traduisant par une transition vers la phase  $\alpha$ -. Lorsque la particule se refroidit, les domaines  $\beta$ - se mettent à pousser et ramènent l'ensemble de la particule vers la phase  $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (Figure 4.17).

Notre scénario prédit donc que la durée nécessaire à la transition de phase  $\lambda$ -  $\rightarrow$   $\beta$ - est de



l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Comment justifier alors les 900 ns enregistrées par notre dispositif expérimental? Nous avons établi que la transition de  $\lambda-$  vers  $\beta-$  se produit en passant par la phase  $\alpha-$ . Or, la transition de  $\alpha-Ti_3O_5$  à  $\beta-Ti_3O_5$  est accompagnée de chaleur latente car c'est une transition du premier ordre, comme nous l'avons précisé dans la partie 4.2.1. L'énergie thermique qui est diffusée de la surface vers le centre de la particule devrait conduire à son refroidissement. Cependant, la chaleur latente de la transition permet de maintenir la particule au dessus de 480 K, qui est la température à partir de laquelle le composé est en phase  $\alpha-$ . Ainsi, on ne peut enregistrer l'augmentation de la réflectivité associée à la phase  $\beta-$  que lorsque toute la chaleur latente a été dissipée, ce qui correspond expérimentalement à une durée de l'ordre de 900 ns.



**Figure 4.17** – Schéma des différentes étapes de la transition  $\lambda-Ti_3O_5 \rightarrow \beta-Ti_3O_5$ . (a) La particule de  $\lambda-Ti_3O_5$  est irradiée à 532 nm. (b) La particule chauffée en surface et une onde de pression se propage vers le centre de la particule. (c) La diffusion de la chaleur associée à l'onde de pression fait transiter le cur de la particule en  $\beta-Ti_3O_5$ . (d) Après 900 ns, la particule a entièrement transitié.

Le même type de mécanisme peut expliquer la transition inverse  $\beta- \rightarrow \lambda-$ . Notons tout d'abord que l'absorption de l'échantillon en phase  $\lambda-$  est environ 2 fois inférieure à celle de la phase  $\beta-$  (figure 4.3). Ainsi, la variation de température  $\Delta T$  issue des équations 4.3 et 4.4 est réduite d'un facteur 4. La variation de température est alors estimée à  $250\text{ K} < \Delta T < 500\text{ K}$ . Bien qu'étant plus faible, cette variation de température reste proche de la température de transition  $\beta- \rightarrow \alpha-$  située

à 480 K. Nous savons par ailleurs que la transition  $\alpha- \rightarrow \lambda-$  n'est pas accompagnée de chaleur latente car c'est une transition du second ordre. le déroulement de la transition peut alors être le suivant : l'impulsion laser fait, dans un premier temps, transiter la surface de l'échantillon vers la phase  $\alpha-$ . Puis, la surface de l'échantillon subit un refroidissement rapide. Tout se passe comme si on trempait l'échantillon dans la phase  $\lambda-$ . Cependant, cette trempe n'affecte que la surface de l'échantillon. Plusieurs impulsions sont alors nécessaires pour achever complètement la transition. L'absence de chaleur latente implique que l'énergie totale à dissiper est moins importante que dans le cas d'une transition du premier ordre, c'est pourquoi le temps caractéristique enregistré est plus court : 20 ns.

Bien que les temps caractéristiques mesurés nous aient permis de définir les mécanismes mis en jeu dans les transitions, nous devons noter que ces cinétiques sont limitées par la résolution temporelle du matériel utilisé. En effet, l'énergie optique appliquée étant instantanément absorbée, on doit également considérer une transition  $\beta- \rightarrow \lambda-$  issue de l'excitation de la bande de valence vers la bande de conduction. L'énergie nécessaire serait alors bien inférieure à celle réellement appliquée. Une partie importante de l'énergie des impulsions nanosecondes est donc convertie en énergie thermique contribuant à l'élévation de température de l'échantillon dont nous avons été témoins.

Ainsi, des phénomènes de transition à des échelles de temps inférieures à la nanoseconde existent sans doute et pourraient être analysés par des méthodes de spectroscopie résolue en temps dans les domaines pico- et femtoseconde [28].

Il reste désormais à évoquer le cas de la transition  $\beta- \rightarrow \lambda-$  induite par un laser QCW. L'échelle milliseconde enregistrée implique que nous devons tenir compte de la chaleur diffusée au sein de la particule, irradiée vers l'extérieur, mais aussi celle qui est diffusée entre les différentes particules (flocons). La diffusion de la chaleur dépend alors de nombreux paramètres, tels que le contact entre les particules. Cependant, le problème est simplifié si on considère qu'au delà de 700 K sous atmosphère ambiante, l'échantillon se transforme en  $\text{TiO}_2$ . En considérant une loi de dépendance linéaire entre la température et la densité de puissance appliquée, on obtient que pour  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$  (densité de puissance pour laquelle on obtient la transition  $\beta- \rightarrow \lambda-$ , figure.4.15.a), la température est de 600 K. Cette température étant supérieure à de la température de transition  $\beta- \rightarrow \alpha-$ , les particules transitent vers la phase  $\alpha-$  puis, lorsque l'irradiation s'arrête, elles se refroidissent rapidement et sont piégées en phase  $\lambda-$ . Le temps (très long !) de 1.5 ms enregistré est alors attribué à la diffusion de la chaleur à travers le volume de l'échantillon. En effet, la longueur de diffusion caractéristique est donnée par :

$$\delta \sim \sqrt{2(T D_{th})} \quad (4.5)$$

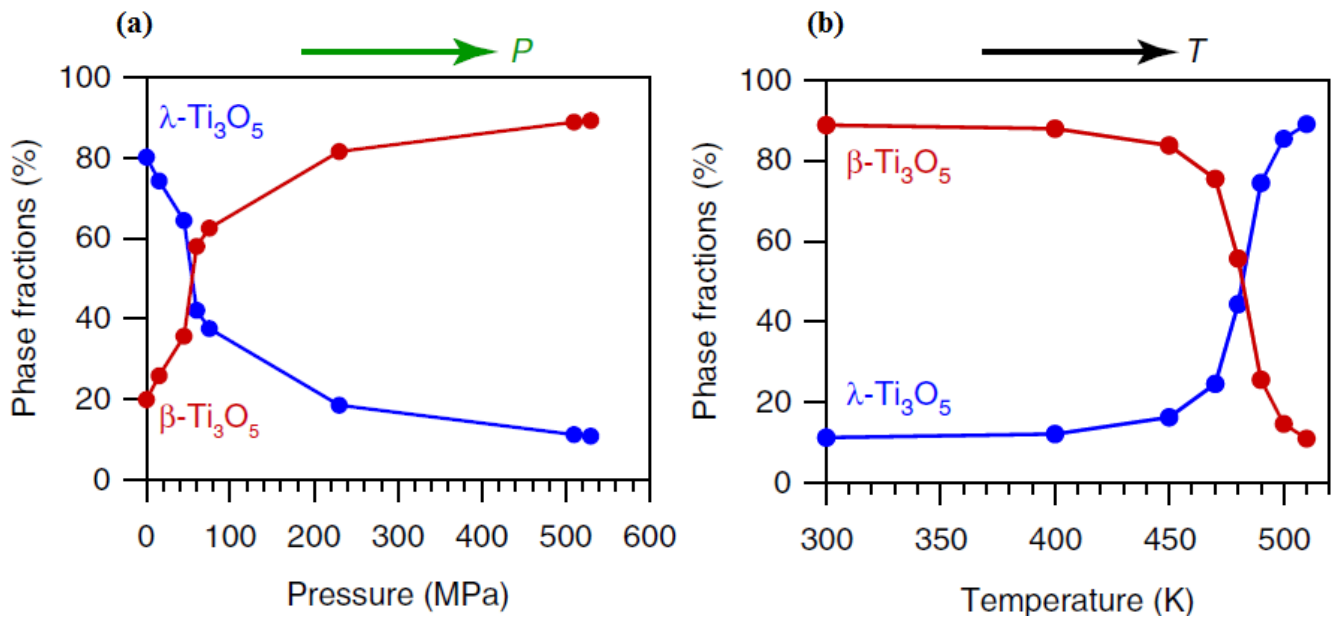
où T est la durée d'impulsion. Pour  $T = 2 \text{ ms}$  et  $D_{th} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , alors  $\delta \sim 180 \mu\text{m}$ , ce qui est deux ordres de grandeurs supérieur à la taille caractéristique des flocons ( $2 \pm 0.5 \mu\text{m}$ ).

## 4.5 Application du $\text{Ti}_3\text{O}_5$ pour le stockage d'énergie

Récemment, l'équipe de Shin-Ichi Ohkoshi, au département de chimie de l'Université de Tokyo au Japon, ayant synthétisé les échantillons que nous avons étudiés, a publié une étude sur la capacité du  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  à stocker l'énergie thermique [83]

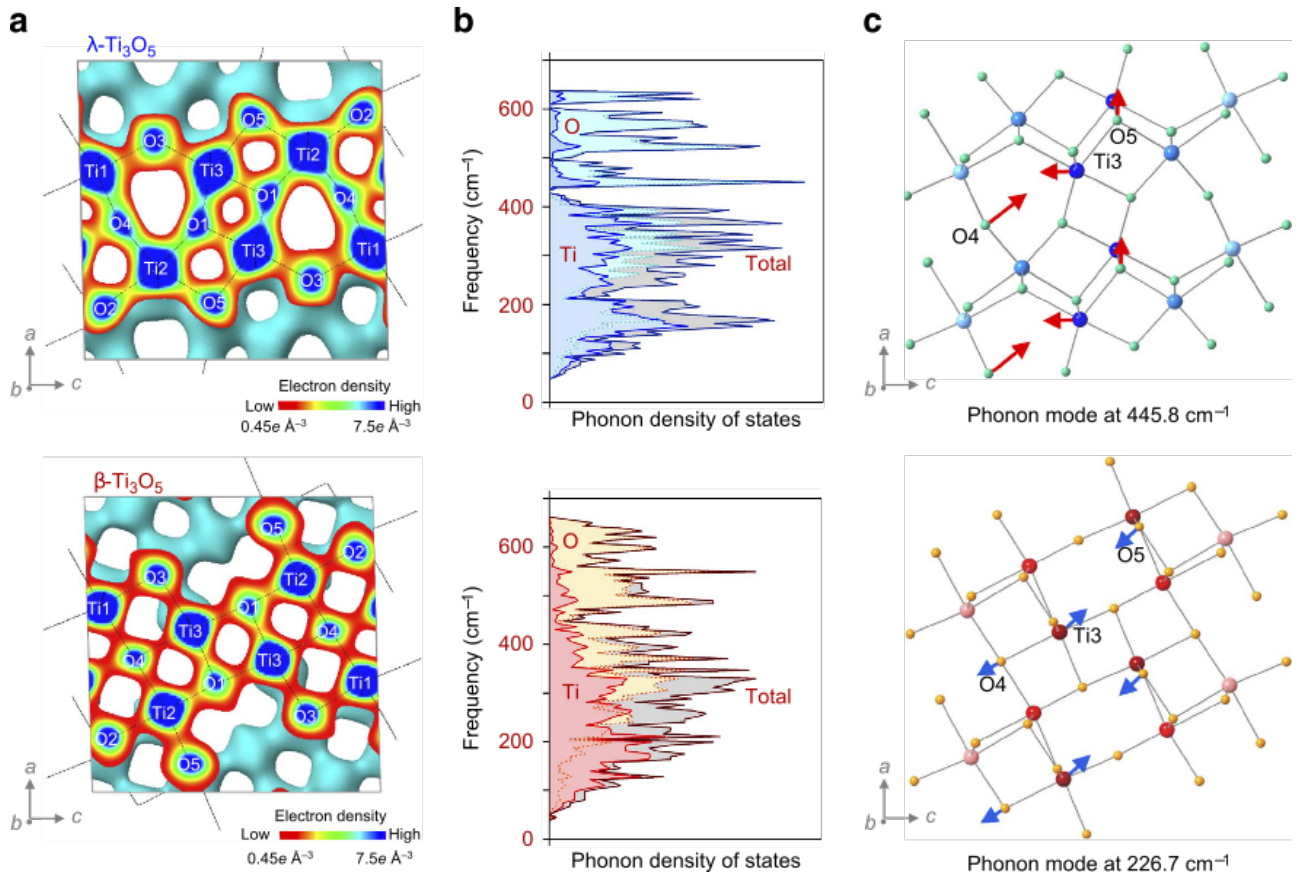
Les échantillons ici présentés diffèrent légèrement de ceux que nous avons étudiés en effet, les particules ont une dimension de  $\sim 4\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  et sont constitués de nano-bâtonnets de  $\sim 200\text{nm} \times 30\text{nm}$  (*stripe-type*). La structure cristallographique reste cependant la même, c'est-à-dire qu'elle est monoclinique  $C2/m$  pour les formes  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  et  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ .

Initialement, le composé est constitué des phases  $\lambda$ - et  $\beta$ - dans des proportions respectives de 80% et 20%. Pour une pression appliquée de 60 MPa, les proportions se modifient à 50% pour chaque espèce puis la phase  $\beta$ - devient majoritaire à mesure que la pression augmente. Aussi, le fait de chauffer le produit alors obtenu au-delà de 480 K puis de le refroidir à température ambiante permet de retrouver la forme initiale (Figure 4.18). L'effet de la pression que nous avons précédemment mis en lumière est donc ici confirmé.



**Figure 4.18** – Évolution de la fraction de  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  (bleu) et  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  (rouge) en fonction de la pression (a) ou de la température (b)

Ensuite, le phénomène de transition lié à la pression est expliqué en analysant les modes de phonons qui se créent alors dans la structure. La figure 4.19, adaptée de la référence [83] illustre les phénomènes mis en jeu.



**Figure 4.19** – (a) Représentation de la densité électronique du  $\lambda$ - $Ti_3O_5$  (haut) et du  $\beta$ - $Ti_3O_5$  (bas), obtenus par la méthode de l’entropie maximum (MEM) à partir des spectres de diffraction des rayons X sur poudre (XRPD). (b) Densité d’états des modes de phonon pour le  $\lambda$ - $Ti_3O_5$  (haut) et le  $\beta$ - $Ti_3O_5$  (bas). Les zones bleues (resp. rouge), bleues claires (resp. orange) et grises indiquent les contributions des phonons respectivement dues à Ti, O et au total des deux pour la phase  $\lambda$ - $Ti_3O_5$  (resp.  $\beta$ - $Ti_3O_5$ ). (c) Illustrations du mode de phonon à  $445.8 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\lambda$ - $Ti_3O_5$  (haut) et à  $226.7 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\beta$ - $Ti_3O_5$  (bas). Les flèches indiquent la direction des vibrations de la maille ainsi que les amplitudes relatives de vibration.

Pour la transition induite par la pression  $\lambda- \rightarrow \beta-$ , un atome de Ti étant entouré de 4 atomes O, la pression modifie la conformation du système tel que la liaison entre Ti(1)-O(1) est brisée et une liaison Ti(1)-O(2) se crée, où O(2) est un oxygène entourant l’atome de titane Ti(2). Les modes de phonons du  $\lambda$ - $Ti_3O_5$  correspondant à ce phénomène se trouvent à  $248.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $318.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $445.8 \text{ cm}^{-1}$ . Dans la transition inverse  $\beta- \rightarrow \lambda-$ , sous l’effet de la température, c’est la liaison Ti(1)-O(2) qui est brisée et la liaison Ti(1)-O(1) est générée. Les modes de phonon associés sont alors localisée à  $226.7 \text{ cm}^{-1}$  et  $339.3 \text{ cm}^{-1}$ .

La capacité de ce matériau à stocker l’énergie étant le principal intérêt de cette étude, ce phénomène est par la suite analysé par la mesure du bilan de l’énergie calorifique mise en jeu lors de la transition entre les deux phases. Il apparaît alors que l’enthalpie de transition  $\Delta H$  associée à la transition de phase du premier ordre  $\beta-Ti_3O_5 \rightarrow \lambda-Ti_3O_5$  est de  $230 \pm 20 \text{ kJ L}^{-1}$ . D’autre part, l’application d’une pression sur l’échantillon en phase  $\lambda-$  dégage une énergie calorifique mesurée à  $240 \pm 40 \text{ kJ L}^{-1}$ , ce qui est très proche de l’énergie alors accumulée. Ceci démontre la capacité du matériau à stocker l’énergie et à la restituer à la demande.

---

Finalement, les nano-bâtonnets de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  se révèlent très intéressants pour diverses applications liées au stockage de l'énergie, du fait de leur efficacité ainsi et de la faible pression nécessaire pour récupérer de l'énergie. En effet, les 60 MPa à température ambiante précédemment mentionnés sont à comparer avec les 20 GPa à 1043 K nécessaires à la transition de phase de la forme rutile du  $\text{TiO}_2$  [84]. De plus, l'énergie stockée peut avoir des origines diverses, la température telle qu'étudiée ici, mais aussi l'énergie lumineuse comme nous l'avons vu dans les parties précédentes pour la transition photo-induite, ou encore par l'application d'un courant électrique qui permet, dans le système à charges localisées qu'est le  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ , de délocaliser la charge et de faire transiter le matériau en phase métallique soit la forme  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ . Ces différents moyens de "charger" le matériau lui confère des potentialités d'applications variées.

## 4.6 Conclusion

Les échantillons de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  que nous avons étudiés dans ce chapitre avaient préalablement fait l'objet d'études liées à leur capacité à transiter entre deux phases distinctes : la phase  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  qui est métallique et la phase  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  qui est semi-conductrice. La transition de phase de ce matériau peut être effectuée par l'application d'un stimulus lumineux et elle est réversible. Le premier modèle expliquant la transition de phase dans le  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  était basé sur une étude statique du phénomène tenant compte de l'énergie thermique issue de l'irradiation laser sur l'échantillon et a apporté des informations clés, nécessaire à la compréhension des transitions de phase dans ce matériau.

C'est dans ce contexte que notre étude s'est située, ayant pour but de compléter l'explication du phénomène en s'intéressant à la cinétique des transitions. Ces mesures ont été faites en analysant les variations de réflectivité des différentes phases.

En appliquant différents types de stimuli laser, impulsions, quasi-continu et continu, nous sommes parvenu à dégager un scénario décrivant plus en détails la transition de phase dans le  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

- La transition de la phase  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  à la phase  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  est issue de la forte élévation de température dans l'échantillon après l'absorption de l'énergie lumineuse appliquée. Le gradient thermique important qui en résulte génère une onde acoustique qui favorise la transition du composé vers la phase  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ . En raison de la chaleur latente associée à cette transition, la cinétique enregistrée est alors de 900 ns.
- La transition de la phase  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  à la phase  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  est soumise à un échauffement moins important de la surface de l'échantillon car l'absorption de la phase  $\beta$  est inférieure à celle de la phase  $\lambda$ . De plus, cette transition n'a pas de chaleur latente associée et la surface de l'échantillon est amenée vers la phase  $\lambda$  après avoir subi une trempe. La cinétique enregistré dans ce cas est de 20 ns. Cependant, une impulsion laser nanoseconde permet de faire transiter l'échantillon uniquement en surface c'est pourquoi une série de cinq impulsions a été nécessaire pour achever entièrement la transition. Cette transition a également pu être effectuée en utilisant un laser QCW mais, dans ce cas, la diffusion de la chaleur dans le volume de l'échantillon conduit à enregistrer une cinétique relativement longue de 1.5 ms.

---

Nous retiendrons également que, lors de cette étude, nous avons fait appel à la méthode de la spectroscopie Raman pour différencier les phases dans lesquelles se trouvait l'échantillon. Cet outil nous a aussi permis de repérer la transition du  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  vers le  $\text{TiO}_2$  lorsque l'énergie laser apportée est trop importante.

Dans ce cadre, l'attribution des modes Raman que nous avons déterminés dans les deux phases constitue une perspective intéressante des travaux futur sur ce matériau. Les données obtenues pourrait alors être confrontées au scénario que nous avons proposé pour expliquer la transition et ainsi conduire à une meilleur compréhension des observations.

Enfin, notons que le spectre Raman de la phase  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  que nous avons mesuré n'avait jamais été rapporté auparavant.

# Chapitre 5

## Étude de la transition de phase d'un analogue du Bleu de Prusse

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>108</b>
<b>5.2</b>	<b>Éléments de théorie</b>	<b>109</b>
5.2.1	Polarisation et susceptibilité non-linéaire	109
5.2.2	Équation de propagation	113
5.2.3	Approximation de l'enveloppe lentement variable	114
5.2.4	Génération de second harmonique	114
<b>5.3</b>	<b>Présentation de l'échantillon étudié : RbMnFe</b>	<b>116</b>
<b>5.4</b>	<b>Dispositif expérimental pour la génération et la détection de signaux harmoniques</b>	<b>119</b>
<b>5.5</b>	<b>Génération de second harmonique et de troisième dans un échantillon de RbMnFe</b>	<b>122</b>
5.5.1	Mesure des signaux de second harmonique	123
5.5.2	Détermination analytique du signal de second harmonique	126
5.5.3	Calibration des signaux mesurés et détermination du $\chi^{(2)}$	129
5.5.4	Mesure des signaux de troisième harmonique	133
5.5.5	Analyse du signal de troisième harmonique et calibration des signaux : détermination de $\chi^{(3)}$	136
5.5.6	Analyse rapide des différences d'intensités générées en SHG et THG	138
<b>5.6</b>	<b>Génération d'un rayonnement THz dans un échantillon de RbMnFe</b>	<b>139</b>
5.6.1	Caractérisation de l'échantillon de RbMnFe dans le domaine THz	140
5.6.2	Dispositif expérimental de génération et de détection du rayonnement THz dans le RbMnFe	142
5.6.3	Résultats expérimentaux et discussion.	143
<b>5.7</b>	<b>Photo-commutation du RbMnFe et modulation de ses propriétés non-linéaires</b>	<b>144</b>
<b>5.8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>146</b>

---

---

## 5.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons observé le comportement de divers matériaux soumis à une irradiation laser. En nous intéressant plus particulièrement aux phénomènes de transitions de phase photo-thermo-induites, nos bancs expérimentaux permettaient d'avoir accès à des données liées aux propriétés optiques linéaires, associés par exemple au changement de la réflectivité diffuse des matériaux.

On peut cependant se demander quelle influence peut avoir une transition de phase sur les propriétés non-linéaires d'un matériau. Nous allons explorer cette thématique en étudiant un matériau analogue du bleu de Prusse : le Rubidium Manganèse Hexacyanoferrate ou RbMnFe. Ainsi que nous l'avons vu dans la partie 1.9, ce composé présente une transition de phase sous l'effet d'un stimulus externe, mais révèle également d'intéressantes propriétés optiques non-linéaires.

Notre intérêt pour ce matériau porte alors notamment sur l'évolution de ses propriétés optiques non-linéaires lors d'une transition de phase photo-induite. L'étude de ces propriétés optiques non-linéaires et en particulier la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$ , nous conduira également à nous intéresser à la génération d'ondes dans le domaine spectral du térahertz (THz).

A température ambiante, le RbMnFe que nous étudions ici présente une structure cubique du type  $\bar{4}3m$ . Comme nous l'avons vu dans la partie 2.2, on retrouve une structure similaire dans les matériaux tels que le phosphore de Gallium (GaP) ou encore le tellurure de Zinc (ZnTe) qui sont largement utilisés pour la génération et la détection d'ondes THz [85] [86].

On peut donc légitimement se demander si le RbMnFe ne permettrait pas, lui aussi, de générer ce type de rayonnement. Cependant, avant d'étudier ce phénomène, nous devons tout d'abord nous assurer des propriétés optiques non-linéaires d'ordre deux du composé. Nous savons, via les études publiées précédemment [87], que le RbMnFe permet de générer des signaux de second harmonique lorsqu'il est éclairé par des impulsions nanosecondes dans le proche infra-rouge (1064 nm). Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour mettre en évidence les propriétés optiques non-linéaires du RbMnFe sera décrit par la suite. Il diffère de celui utilisé par l'équipe Japonaise de S. Ohkoshi ayant synthétisé le composé, notamment parce que nous éclairerons notre échantillon avec des impulsions femtoseconde, accordables spectralement.

Nos expériences avaient pour objectif de confirmer la capacité de ces échantillons à générer des signaux de second harmonique lorsqu'ils sont éclairés sur une large gamme spectrale du domaine infrarouge. En analysant la loi d'évolution de l'intensité harmonique en fonction de l'intensité fondamentale incidente, l'origine optique non-linéaire d'ordre deux du phénomène est confirmée. Pour aller plus loin, nous avons mesuré l'évolution du paramètre de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  sur le domaine spectral couvert.

Nous avons procédé à une analyse similaire pour la génération de troisième harmonique, phénomène qui s'est manifesté au cours de l'étude. Il s'est avéré que ce phénomène avait un poids non négligeable en terme d'intensité générée.

Puis, pour étudier la génération THz dans ce matériau, nous nous sommes tout d'abord intéressé à l'absorption que le matériau présente dans le domaine THz. Nous avons ensuite modifié notre montage expérimental afin de générer et de détecter des ondes THz issues du RbMnFe.

Enfin, nous ferons le lien entre cette étude et la capacité de notre matériau ABP à commuter entre deux phases et verrons comment on peut moduler les effets non-linéaires d'ordre deux et trois via ces changements de phase.



## 5.2 Éléments de théorie

Dans cette partie, nous allons définir quelques paramètres d'optique non-linéaire qui seront utiles à l'étude que nous avons réalisé sur le RbMnFe. En s'intéressant de manière simplifiée à la polarisation non-linéaire générée par un champ électrique en interaction avec un milieu diélectrique sans charges libres, cette polarisation peut être décrite ainsi :

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j \approx \varepsilon_0 \left[ \chi_{ij}^1 E_j + \underbrace{\chi_{ijk}^2 E_j E_k}_{E^2} + \underbrace{\chi_{ijkl}^3 E_j E_k E_l}_{E^3} + \dots \right] \quad (5.1)$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide

Alors si  $E = E_0 \cos(\omega t)$  on obtient :

$$\chi_{ijk}^2 E_j E_k \sim [E_0 \cos(\omega t)]^2 \sim \frac{1}{2} E_0^2 [\cos(2\omega t) + 1] \quad (5.2)$$

$$\chi_{ijkl}^3 E_j E_k E_l \sim [E_0 \cos(\omega t)]^3 \sim \frac{1}{4} E_0^3 [\cos(3\omega t) + \dots] \quad (5.3)$$

Ces expressions correspondent respectivement à des processus optiques non-linéaires du 2<sup>nd</sup> et du 3<sup>e</sup> ordre. On note que les processus optiques non-linéaires d'ordre deux donnent naissance, par exemple, à une polarisation de second harmonique, et à une polarisation statique.

Notons également qu'un processus non-linéaire d'ordre deux n'est possible que dans un matériau non-centrosymétrique, ce qui est le cas pour l'échantillon que nous étudierons plus loin, le RbMnFe. En effet, dans le cas d'un matériau centrosymétrique, la polarisation du champ électrique est définie par une fonction impaire d'où :

$$\begin{aligned} E \mapsto -E \Rightarrow P(-E) &= -P(E) \\ \chi_{ijk}^2 (-E_j)(-E_k) &= \chi_{ijk}^2 E_j E_k = -\chi_{ijk}^2 E_j E_k \quad \forall E_j, E_k \\ \Rightarrow \chi_{ijk}^2 &\equiv 0 \end{aligned} \quad (5.4)$$

La susceptibilité non-linéaire étant nulle, un processus non-linéaire d'ordre deux y est impossible.

### 5.2.1 Polarisation et susceptibilité non-linéaire

Considérons une onde électromagnétique dans un milieu diélectrique en l'absence de charges libres. La polarisation du champ électrique s'écrit :

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (5.5)$$

Dans le domaine linéaire, la polarisation peut s'exprimer sous la forme :

$$\vec{P}^{(1)}(t) = \int T^{(1)}(t, \tau) \vec{E}(\tau) d\tau \quad (5.6)$$

où  $T^{(1)}$  est un tenseur de rang deux.

En introduisant la fonction réponse  $R^{(1)}$  telle que  $T^{(1)}(t, \tau) = R^{(1)}(t - \tau)$ , on réécrit la polarisation telle que [88] :

$$\vec{P}^{(1)}(t) = \int R^{(1)}(t - \tau) \vec{E}(\tau) d\tau \quad (5.7)$$

Alors, dans le domaine non-linéaire, la polarisation non-linéaire s'exprimera sous la forme :

$$\vec{P}^{(n)}(t) = \iiint R^{(n)}(t - \tau_1, t - \tau_2, \dots, t - \tau_n) \vec{E}(\tau_1) \vec{E}(\tau_2) \dots \vec{E}(\tau_n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (5.8)$$

$$= \iiint R^{(n)}(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) \vec{E}(t - \tau_1) \vec{E}(t - \tau_2) \dots \vec{E}(t - \tau_n) \quad (5.9)$$

On utilise plus communément les fonctions réponse dans le domaine des fréquences ; on nomme alors ces fonctions susceptibilités non-linéaires.

Dans le domaine linéaire, on exprime le champ électrique à l'aide de sa transformée de Fourier :

$$E(t) = \int E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad \text{où} \quad E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int E(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (5.10)$$

La polarisation linéaire devient alors :

$$\vec{P}^{(1)}(t) = \chi^{(1)}(\omega, \omega) \vec{E}(\omega) e^{-i\omega t} \quad (5.11)$$

où  $\chi^{(1)}(\omega, \omega)$  correspond au tenseur de susceptibilité linéaire et est défini comme étant égal à la transformée de Fourier de la fonction réponse.

De même, on peut écrire la polarisation non-linéaire à des ordres supérieurs :

$$\vec{P}^{(n)}(t) = \int d\omega_1 \dots \int d\omega_n \chi^{(n)}(\omega_s, \omega_1, \dots, \omega_n) \vec{E}(\omega_1) \dots \vec{E}(\omega_n) e^{-i\omega_s t} \quad (5.12)$$

$\omega_s = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n$ .

$\chi^{(n)}(\omega_s, \omega_1, \dots, \omega_n)$  est un tenseur d'ordre  $n+1$  et est appelé tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre  $n$ .

De manière analogue au champ électrique, on peut exprimer la polarisation non-linéaire dans le domaine des fréquences par transformée de Fourier :

$$P^{(n)}(t) = \int P^{(n)}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad \text{où} \quad P^{(n)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int P^{(n)}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (5.13)$$

La polarisation non-linéaire dans le domaine fréquentiel devient :

$$P^{(n)}(\omega) = \chi^{(n)}(\omega_s, \omega_1, \dots, \omega_n) E(\omega_1) \dots E(\omega_n) \delta(\omega - \omega_s) \quad (5.14)$$

$$\text{où} \quad \delta(\omega - \omega_s) = \frac{1}{2\pi} \int e^{ix(\omega - \omega_s)} dx \quad (5.15)$$

De manière simplifiée, on écrira l'expression de la polarisation non-linéaire comme suit :

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\omega) &= \varepsilon_0 \left[ \chi^{(1)} \tilde{E}(\omega) + \chi^{(2)} \tilde{E}^2(\omega) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(\omega) + \dots \right] \\ &\equiv \tilde{P}^{(1)}(\omega) + \tilde{P}^{(2)}(\omega) + \tilde{P}^{(3)}(\omega) + \dots \end{aligned} \quad (5.16)$$

$\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont respectivement les susceptibilités non-linéaires d'ordre 1 (susceptibilité linéaire), d'ordre 2 et d'ordre 3.

Considérons maintenant que nous avons une propagation du champ électrique suivant un axe  $\vec{e}_r$ . En représentant le vecteur champ électrique comme une somme discrète de composantes fréquentielles, on a :

$$\tilde{E}(r, t) = \sum_n \tilde{E}_n(r, t) \quad (5.17)$$

avec

$$\tilde{E}_n(r, t) = E_n(r) e^{-i\omega_n t} \quad (5.18)$$

on peut alors écrire le champs total tel que :

$$\tilde{E}(r, t) = \sum_n E(\omega_n)(r, t) e^{-i\omega_n t} \quad (5.19)$$

L'expression de la polarisation du champs devient alors :

$$\tilde{P}(r, t) = \sum_n P(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (5.20)$$

Dans le cas d'un processus non-linéaire du second ordre, la polarisation non-linéaire pour les fréquences  $\omega_n$  et  $\omega_m$  peut s'écrire :

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (5.21)$$

La détermination complète de la polarisation non-linéaire nécessite alors de définir six tenseurs de susceptibilité non-linéaire. Pour des fréquences  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  et  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  ; ces tenseurs sont :

$$\begin{aligned}
\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_3, -\omega_2), & \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, -\omega_2, \omega_3), \\
\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_2, \omega_3, -\omega_1), & \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_2, -\omega_1, -\omega_3), \\
\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2), & \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_2, -\omega_1).
\end{aligned}$$

On doit également y ajouter six tenseurs supplémentaires où chaque fréquence est remplacée par sa fréquence négative associée. Les indices  $i, j, k$  pouvant prendre trois valeurs  $x, y, z$ , cela conduit à 12 tenseurs de 27 composantes cartésiennes soit 324 différentes valeurs pour décrire l'interaction mise en jeu [89]. Cependant, dans la majorité des cas, les interactions optiques non-linéaires mettent en jeu des fréquences bien inférieures à la fréquence de résonance des matériaux étudiés. Dans ces conditions, les indices du paramètre de susceptibilité non-linéaire peuvent être permutés. Ceci est connu comme étant la condition de symétrie de Kleinman [90].

On introduit alors la notation contractée donnant le tenseur :

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (5.22)$$

Le facteur  $\frac{1}{2}$  est issu d'une écriture conventionnelle. La polarisation non-linéaire devient alors :

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} 2d_{ijk} E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (5.23)$$

La notation est de nouveau simplifiée en introduisant la notation de la matrice  $d_{il}$  en considérant :

$$\begin{array}{l}
jk : \quad 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23,32 \quad 31,13 \quad 12,21 \\
l : \quad \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6
\end{array}$$

Le tenseur de susceptibilité non-linéaire peut désormais être représenté par une matrice 3x6 :

$$d_{il} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$$

Prenons l'exemple d'un matériau non-centrosymétrique de structure cristalline  $F\bar{4}3m$ , correspondant à la structure du RbMnFe que nous étudierons plus loin. En raison de cette symétrie, la matrice du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux, dans la notation simplifiée usuelle comporte 18 éléments dont 3 sont non-nuls. Cette matrice s'écrit :

$$d_{il} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

Si on applique les conditions de symétrie de Kleinman, les éléments non-nuls de cette matrice sont égaux :  $d_{14} = d_{25} = d_{36}$ .

Comme nous venons de le voir, le processus non-linéaire d'ordre deux donne naissance à une polarisation non-linéaire d'ordre deux qui rayonne un champ à  $2\omega$ .

Nous verrons par la suite que le RbMnFe peut aussi adopter une structure du type  $I\bar{4}m2$ . Dans ce cas, si les conditions de symétrie de Kleinman sont respectées, la matrice du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est similaire, et la génération de second harmonique est là encore possible [89].

## 5.2.2 Équation de propagation

Nous avons pu décrire au préalable la polarisation d'une onde lumineuse induite par l'interaction avec un milieu matériel. Nous devons désormais établir l'équation de propagation de l'onde, en introduisant la polarisation comme un terme source dans les équations de Maxwell.

Dans un milieu non-magnétique et isotrope, l'équation générale de propagation du champ électrique  $\vec{E}(r, t)$  est :

$$\Delta \vec{E}(r, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(r, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}(r, t)}{\partial t^2} \quad (5.24)$$

En considérant des ondes planes transverses se propageant suivant un axe  $\vec{e}_z$ , cette équation devient :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(z, t)}{\partial t^2} - \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(1)}(z, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}(z, t)}{\partial t^2} \quad (5.25)$$

$$\text{avec } \vec{P}^{NL}(z, t) = \vec{P}^{(2)}(z, t) + \vec{P}^{(3)}(z, t) + \dots \quad (5.26)$$

Pour passer dans le domaine fréquentiel, on effectue une transformée de Fourier et notre équation devient :

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}(z, \omega)}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{E}(z, \omega) + \frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \tilde{P}^{(1)}(z, \omega) = -\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \tilde{P}^{(NL)}(z, \omega) \quad (5.27)$$

où  $\tilde{E}(z, \omega)$  et  $\tilde{P}^{(i)}(z, \omega)$  sont les transformées de Fourier de  $E(z, t)$  et  $P^{(i)}(z, t)$ .

En cherchant une solution à cette équation sous la forme du produit d'une fonction d'enveloppe et d'une onde plane solution de l'équation homogène associée, le champ peut donc s'écrire, dans l'espace de Fourier, sous la forme :

$$\tilde{E}(z, \omega) = \frac{1}{2} \tilde{\mathcal{E}}(\omega, z) e^{ikz} + c.c \quad (5.28)$$

où  $k$  est le vecteur d'onde associé à la pulsation  $\omega$  avec  $k = \frac{n_\omega \cdot \omega}{c}$ ,  $n_\omega$  étant l'indice de réfraction du milieu et où  $\tilde{\mathcal{E}}(\omega, z)$  est la transformée de Fourier de l'enveloppe du champ électrique. On peut alors écrire la polarisation de manière analogue :

$$\tilde{P}^{NL}(z, \omega) = \frac{1}{2} \tilde{\mathcal{P}}^{NL}(\omega, z) e^{ikz} + c.c \quad (5.29)$$

où  $\tilde{\mathcal{P}}_s^{NL}(\omega, z)$  est transformée de Fourier de l'amplitude de la polarisation non-linéaire. Aussi le terme de polarisation linéaire est lié au champ électrique par :

$$\tilde{P}^{(1)}(z, \omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \tilde{E}(z, \omega) \quad (5.30)$$

et sachant qu'on peut exprimer  $n$  tel que  $n^2(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega)$  et que  $k_{\omega} = \frac{n_\omega \omega}{c}$ , notre équation de propagation devient :

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}(z, \omega)}{\partial z^2} + k^2 \tilde{E}(z, \omega) = -\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \tilde{P}^{(NL)}(z, \omega) \quad (5.31)$$

### 5.2.3 Approximation de l'enveloppe lentement variable

Pour simplifier le problème, on utilise l'approximation de l'enveloppe lentement variable. Ceci consiste à supposer de faibles variations de l'enveloppe du champ par rapport aux oscillations de sa porteuse. On pose alors :

$$\left| \frac{\partial^2 \tilde{\mathcal{E}}(z, \omega)}{\partial z^2} \right| \ll \left| k \frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}(z, \omega)}{\partial z} \right| \quad (5.32)$$

On obtient alors l'expression pour la dérivée seconde du champ électrique :

$$\frac{\partial^2 \tilde{\mathcal{E}}(z, \omega)}{\partial z^2} = \frac{1}{2} e^{ikz} \left( 2ik \frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}(z, \omega)}{\partial z} - k^2 \tilde{\mathcal{E}}(z, \omega) \right) + c.c. \quad (5.33)$$

L'équation d'onde non-linéaire dans le domaine spectral est alors :

$$2ik \frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}(z, \omega)}{\partial z} + (k_\omega^2 - k^2) \tilde{\mathcal{E}}(z, \omega) = -\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \tilde{P}^{(NL)}(z, \omega) \quad (5.34)$$

### 5.2.4 Génération de second harmonique

Dans un processus de génération de second harmonique, l'onde fondamentale  $E_1(z, t)$ , d'équation

$$E_1(z, t) = \frac{1}{2} \mathcal{E}_1(z, \omega) e^{i(k_1 z - \omega t)} + c.c \quad (5.35)$$

produit une polarisation non-linéaire :

$$\mathcal{P}^{(2)}(2\omega) = \frac{1}{2} \chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) \mathcal{E}_1^2(z, \omega) \quad (5.36)$$

Cette polarisation rayonne un onde  $E_2(z, t)$  telle que :

$$E_2(z, t) = \frac{1}{2} \mathcal{E}_2(z, 2\omega) e^{i(k_2 z - 2\omega t)} + c.c \quad (5.37)$$

En considérant l'approximation de l'enveloppe lentement variable, l'équation de propagation associée est :

$$\frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}(z, 2\omega)}{\partial z} = i \frac{4\pi^2}{n_2 \lambda_2} \mathcal{P}^{(2)} e^{-i\Delta k z} \quad (5.38)$$

avec  $\Delta k = k_2 - 2k_1$  représentant le terme de désaccord de phase

En supposant que l'amplitude de l'onde fondamentale est constante, on peut alors accéder à l'intensité de second harmonique en intégrant la relation précédente. Cette intensité est alors donnée par :

$$I(2\omega) = \frac{32\pi^5}{n(2\omega) [n(\omega)]^2 c \lambda_2^2} I^2(\omega) [\chi^{(2)}]^2 \left[ \frac{\sin \frac{\Delta k z}{2}}{\frac{\Delta k}{2}} \right]^2 \quad (5.39)$$

Le caractère oscillatoire de  $I(2\omega)$  indique que le processus de génération de second harmonique n'est efficace que sur une longueur caractéristique nommée longueur de cohérence tel que  $L_c = \frac{\pi}{\Delta k}$ . Durant la première longueur de cohérence, le champ rayonné par la polarisation non-linéaire à  $2\omega$  assure un transfert d'énergie de l'onde fondamentale vers l'harmonique. Durant la longueur de cohérence suivante, l'interférence est destructive et l'énergie est retransmise à l'onde fondamentale. Le processus se répète sur les  $L_c$  suivantes.

De plus, pour une épaisseur donnée de matériau et à une longueur d'onde d'excitation fixée, on peut établir une relation de proportionnalité entre l'intensité harmonique générée et l'intensité fondamentale telle que :

$$I(2\omega) \propto I^2(\omega) \quad (5.40)$$

L'intensité de second harmonique doit donc évoluer de manière quadratique en fonction de l'intensité fondamentale. De manière analogue, dans le cas de la génération de troisième harmonique, l'intensité doit évoluer en fonction cubique de l'intensité fondamentale.

## 5.3 Présentation de l'échantillon étudié : RbMnFe

L'échantillon étudié ici a été synthétisé par l'équipe de Shin-Ichi Ohkoshi, au département de chimie de l'Université de Tokyo au Japon. C'est un analogue du Bleu de Prusse bimétallique à base de Fe(III) et de Mn(II). L'anion alcalin est le rubidium Rb(I) (Figure 5.1). Le composé a pour formule  $\text{Rb}_x^I\text{Mn}^{II}[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_{(x+2)/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$  [91].

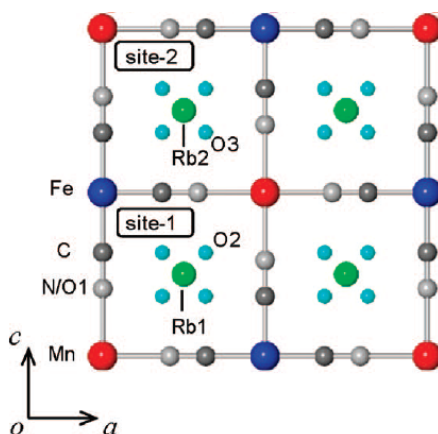


Figure 5.1 – Maille unitaire d'un cristal de RbMnFe.

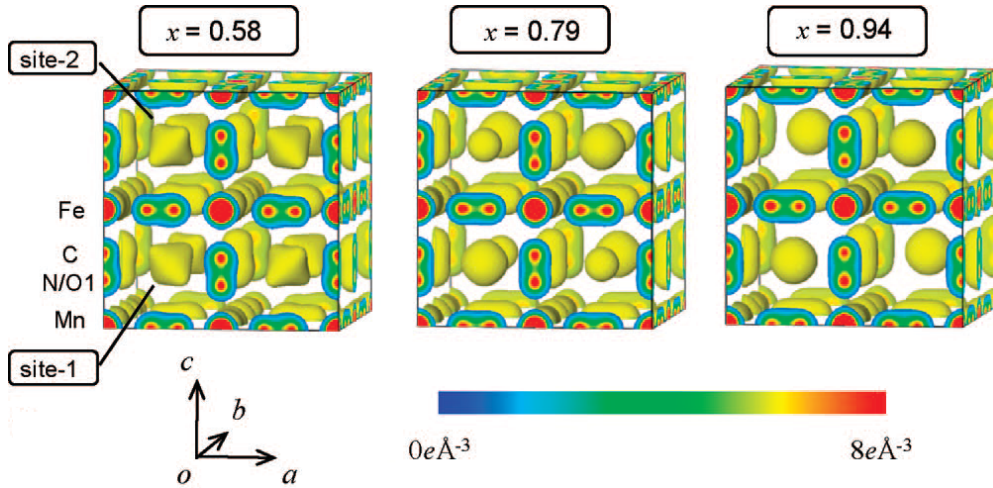
Les études réalisées sur ce composé se sont, dans un premier temps, attachées à déterminer l'influence de l'ion Rb(I) sur la structure cristalline. Pour cela, plusieurs échantillons ont été synthétisés avec différentes concentrations en Rb allant de  $x = 0.58$  à  $x = 0.94$ .

Des mesures de diffractions des rayons X ont permis de déterminer que pour une faible concentration de Rb ( $x \leq 0.58$ ), le cristal adopte une structure cubique  $Fm\bar{3}m$  et, à l'inverse, lorsque la concentration est élevée ( $x \geq 0.94$ ), le cristal reste cubique mais devient non-centrosymétrique avec une structure  $F\bar{4}3m$ . En effet, en notant  $P_{RBa}$  la probabilité qu'un ion rubidium occupe un site  $a$  (avec  $a = 1$  ou  $2$ ), on peut schématiser les cas possibles ainsi (figures 5.2 et 5.3) :

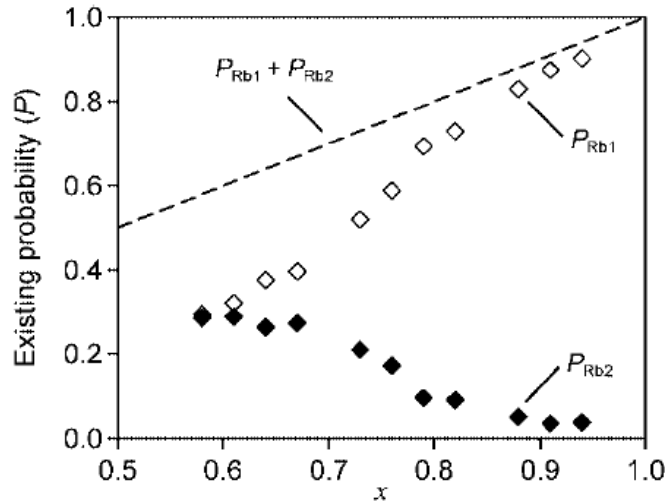
- lorsque  $P_{RB1} - P_{RB2} \rightarrow 0$ , les deux sites sont occupés ce qui confère au cristal une structure  $Fm\bar{3}m$  centrosymétrique ;
- lorsque  $P_{RB1} - P_{RB2} \rightarrow 1$ , seul un des sites tend à être occupé, la symétrie du cristal est alors brisée et il adopte une structure  $F\bar{4}3m$  non-centrosymétrique.

Ceci a été confirmé par une série de mesures visant à détecter un signal de second harmonique sur des composés ayant différentes concentration en rubidium. Les échantillons étaient alors irradiés par des impulsions laser à  $\lambda = 1064$  nm, d'une durée de 10 ns à une fréquence de répétition de 5 Hz. Les photographies des résultats obtenus, visibles en figure 5.4, montrent bien l'émission d'une lumière verte centrée à 532 nm, correspondant au doublage en fréquence de l'impulsion à 1064 nm. Ceci confirme que l'augmentation de la concentration en rubidium fait tendre le cristal vers une structure non-centrosymétrique donnant lieu à une génération de second harmonique. Il est important de noter que, au delà de 67 %, plus la concentration en Rb augmente, plus le signal de second harmonique croît. Bien que très intéressantes, ces mesures ne fournissent des informations que pour une seule longueur d'onde. On peut alors s'interroger sur le domaine spectral dans lequel il est possible de reproduire un tel résultat. Les expériences que nous allons exposer plus loin, seront orientées en ce sens et chercheront à générer et détecter des signaux de second harmonique issus de l'échantillon de RbMnFe sur une large gamme spectrale située dans l'infrarouge.





**Figure 5.2** – Carte des densités électroniques pour une maille cristalline de RbMnFe avec des concentrations en Rubidium  $x$  différentes. Pour  $x = 0.58$ , les sites 1 et 2 sont occupés, pour  $x = 0.94$ , seul un site sur deux est occupé.

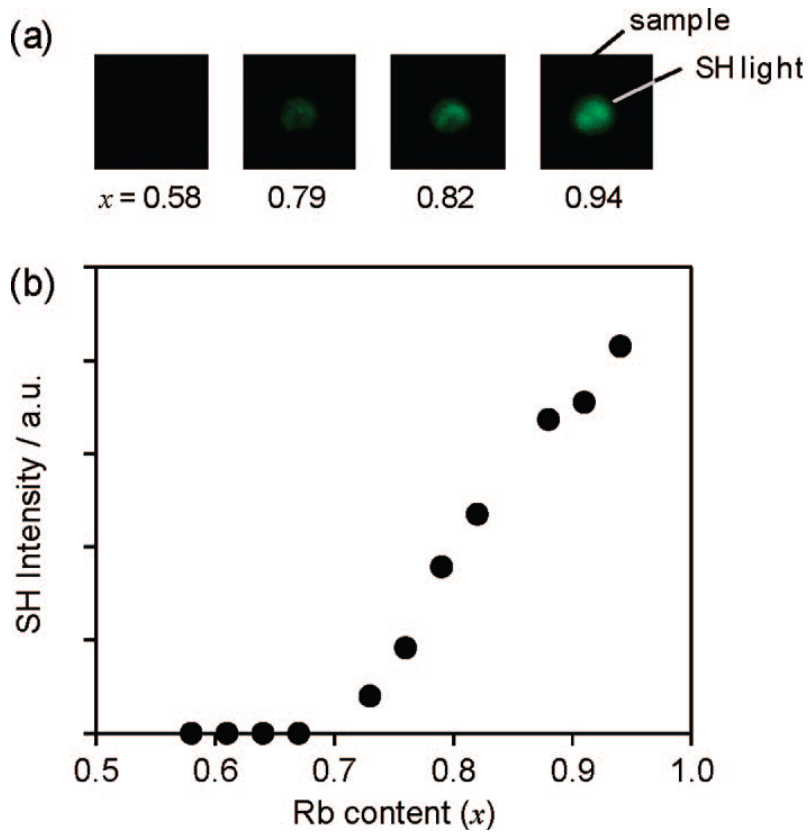


**Figure 5.3** – Probabilité d'occupation des sites 1 et 2 en fonction de la concentration en Rubidium pour un cristal de RbMnFe.

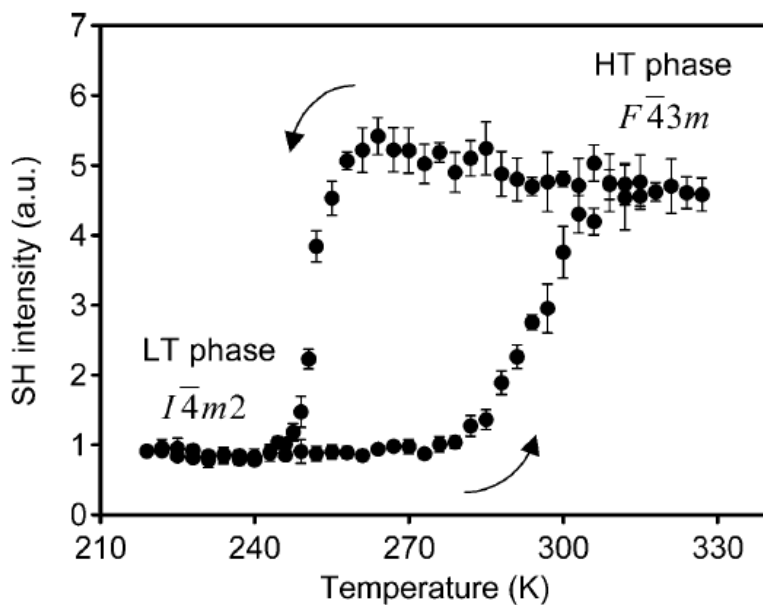
Ainsi, pour nos mesures, l'échantillon de RbMnFe que nous avons choisi d'étudier a une concentration en rubidium de 94 %. Il se présente sous la forme d'une poudre de couleur marron, constituée de microcristaux cubiques dont la taille caractéristique est de  $2.1 \pm 0.7 \mu\text{m}$ . Une autre caractéristique intéressante du composé étudié est de pouvoir transiter entre deux phases distinctes sous l'effet de la température.

De plus, cette transition de phase est accompagnée d'une boucle d'hystérésis thermique (Figure 5.5). Notre échantillon est dans la phase basse température (BT) en dessous de  $T_{1/2\downarrow} = 228 \text{ K}$ . Il est dans la phase haute température (HT) au dessus de  $T_{1/2\uparrow} = 298 \text{ K}$ .

Dans la phase HT, le composé cristallise dans une maille cubique dans le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  tandis que dans la phase BT la maille devient tétragonale et le groupe d'espace est  $I\bar{4}m2$ . On remarque cependant que l'opérateur de roto-inversion  $\bar{4}$  est toujours présent dans la phase BT, il est donc toujours possible d'obtenir un effet optique non-linéaire d'ordre 2 dans cet état et plus particulièrement une génération de second harmonique.



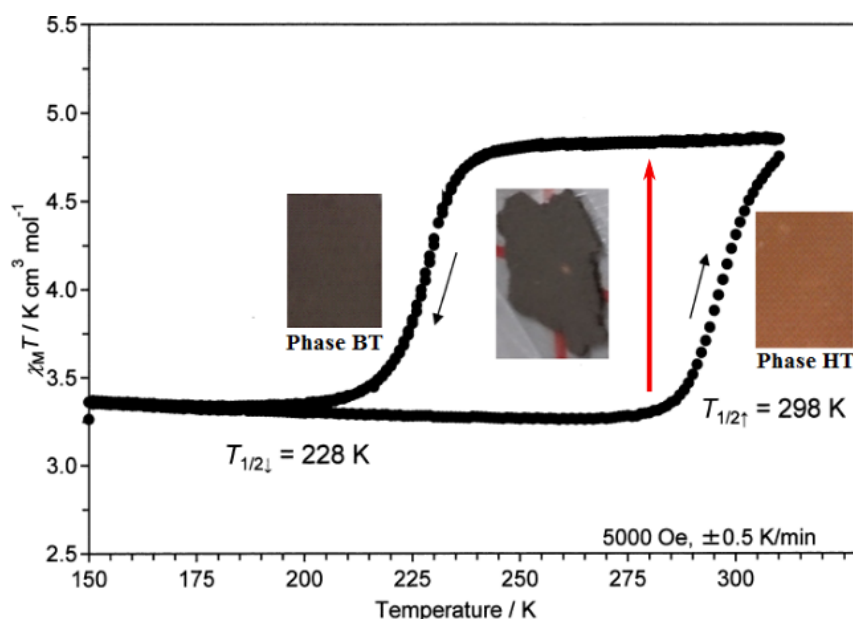
**Figure 5.4** – (a) Photographies de la lumière (signal de second harmonique à 532 nm) émise par les échantillons pour différentes concentration  $x$  en Rubidium, lorsqu'il est irradié par des impulsions nanosecondes issues d'un laser Nd :YAG à 1064 nm. (b) Évolution de l'intensité du signal de second harmonique en fonction de la concentration  $x$  en Rubidium de l'échantillon de RbMnFe



**Figure 5.5** – Boucle d'hystérésis thermique pour un composé de  $\text{Rb}_{0.94}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98} \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$  mesurée avec l'intensité de second harmonique générée.

### Observation du thermochromisme :

Les deux phases de l'échantillon, en plus d'avoir des réponses non-linéaires d'ordre deux différentes, peuvent se distinguer plus simplement, à l'oeil nu par un changement de couleur marqué. Le changement de structure cristalline entre les états BT et HT, est associé à un fort thermochromisme. Comme l'illustre la figure 5.6, le composé est initialement dans l'état HT à température ambiante et est de couleur marron claire. Lorsqu'il est refroidi par un jet d'azote liquide durant quelques secondes, sa couleur devient marron très foncée. Ce processus est réversible. En outre, nous avons constaté qu'il est possible d'induire le changement de couleur à l'aide du faisceau laser. En effet lorsque l'échantillon est en phase BT, s'il est soumis à un rayonnement laser, la zone irradiée change de couleur.



**Figure 5.6** – Visualisation du thermochromisme sur un échantillon de RbMnFe dans la boucle d'hystérésis. Au centre, on peut voir l'échantillon dans l'état BT avec une zone irradiée dans l'état HT.

Les travaux précédemment réalisés par nos collègues Japonais sur le RbMnFe ont permis de démontrer sa capacité à générer des signaux de second harmonique, lorsqu'il est irradié par des impulsions nanoseconde. Nous avons souhaité étendre ces études au domaine infrarouge, en éclairant nos échantillons avec des impulsions femtosecondes. Nous verrons que les fortes puissances crête associées à ces impulsions nous ont permis de révéler les propriétés optiques non-linéaires de ces composés.

## 5.4 Dispositif expérimental pour la génération et la détection de signaux harmoniques

Pour réaliser nos expériences, nous avons utilisé une source laser Pharos de Light Conversion, délivrant des impulsions centrées à 1030 nm et ayant une durée d'impulsions de l'ordre de 200 fs à une cadence de répétition maximale de 60 kHz. L'énergie maximale des impulsions est de

---

2 mJ tandis que la puissance maximale est de 20 W. Ce laser pompe alors un amplificateur paramétrique optique (OPA pour *Optical Parametric Oscillator*) Orpheus de Light Conversion. Ce système délivre des impulsions ayant une durée  $\tau = 160$  fs, accordables sur la gamme de longueurs d'ondes allant de 630 nm à 2600 nm.



**Figure 5.7** – Photographie du système laser utilisé avec le laser de pompe Pharos et l’OPA Orpheus

L’amplification paramétrique optique n’étant pas l’objet principal de ce document, nous ne détaillerons pas les aspects théoriques liés à ce phénomène. Cependant, nous donnons, en annexe, une représentation schématique du fonctionnement de l’OPA que nous utilisons dans nos expériences.

L’échantillon étudié se présente sous forme de poudre. Elle est dispersée entre deux fines lames de verre. L’épaisseur de l’échantillon est alors de quelques centaines de micromètres. Comme décrit précédemment, l’échantillon étudié présente un thermochromisme prononcé. Ceci permet de clairement identifier la phase dans laquelle se trouve l’échantillon. L’objectif étant ici de mesurer la génération de signaux harmoniques dans chaque phase, il a fallu porter une attention particulière à la transition de phase induite par le laser sur l’échantillon lorsque celui-ci est dans son état BT. En effet, comme nous l’avons précédemment noté, l’absorption du rayonnement laser peut faire transiter le composé de la phase BT vers la phase HT. En outre, lorsque l’échantillon est irradié par des impulsions d’énergies trop élevées, il a tendance à être détérioré de manière irréversible : une attention particulière a donc été portée à ce problème.

Une série de tests a permis de déterminer que, quelle que soit la longueur d’onde utilisée, une puissance moyenne d’environ 30 mW constitue le seuil au delà duquel on fait transiter l’échantillon, dans nos conditions expérimentales. Ceci correspond à une énergie par impulsion de  $1.5 \mu\text{J}$  à une cadence de 20 kHz. Le diamètre du faisceau au niveau de l’échantillon étant de  $\sim 300 \mu\text{m}$ , on en déduit que la densité d’énergie seuil est de  $\sim 21.4 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ .

Pour les mesures exposées plus loin, les longueurs d’ondes utilisées sont comprises entre 1100 nm et 2400 nm, la durée des impulsions est de l’ordre de  $\tau = 160 \pm 10$  fs pour une fréquence de répétition fixée à  $f = 20$  kHz. Le laser de pompe Pharos émet à 1030 nm ce rayonnement et doublé en fréquence dans la cavité de l’OPA, ce dernier est donc pompé à 515 nm. A la sortie de l’OPA, deux impulsions sont obtenues : la première constitue le signal qui est polarisé verticalement. La seconde impulsion correspond au complémentaire (idler), polarisé horizontalement.

Ces deux rayonnements sont liés à la longueur d'onde de pompe par la relation :

$$\begin{aligned} \omega_{pump} &= \omega_{signal} + \omega_{idler} \\ \Leftrightarrow \frac{1}{\lambda_{pump}} &= \frac{1}{\lambda_{signal}} + \frac{1}{\lambda_{idler}} \end{aligned} \quad (5.41)$$

Le signal et l'idler peuvent être séparés en plaçant un filtre polarisant fourni avec l'appareil. Il ne réfléchit que l'une des deux polarisations.

Le montage que nous utilisons est alors construit comme suit :

- Le signal, en sortie de l'OPA, traverse une lentille convergente  $L_1$ , de focale  $f_1 = 75$  mm, qui focalise le faisceau sur l'échantillon.
- L'échantillon est éclairé à une incidence de  $45^\circ$ .
- La lumière alors diffusée par l'échantillon est d'abord collectée par une lentille  $L_2$  de focale  $f_2 = 25$  mm puis collimatée vers une autre lentille,  $L_3$  dont focale est  $f_3 = 50$  mm, qui focalise le signal sur la fente d'entrée d'un spectromètre Oriel MS125.
- Le spectromètre est équipé d'un réseau de diffraction de 1800 traits/mm blazé à 500 nm. Il est associé à une caméra CCD Andor DV420-OE et l'ensemble est connecté à un ordinateur, où un logiciel adapté (Andor Solis) permet de visualiser et d'enregistrer les différents spectres.

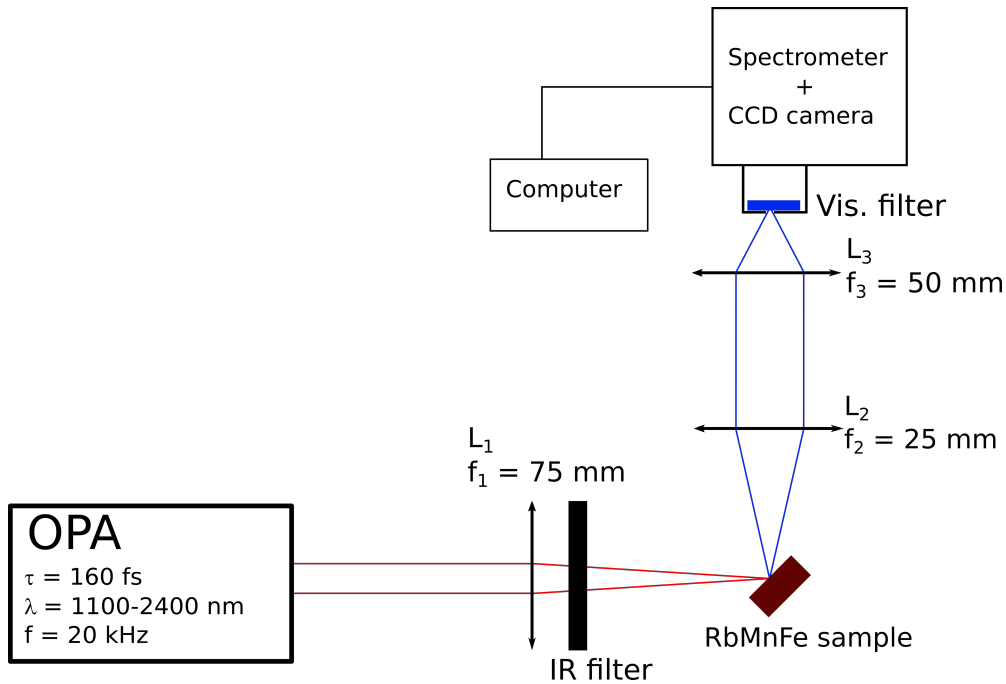
Les propriétés de commutation thermiques de nos échantillons nous ont permis d'effectuer des mesures dans les deux phases possibles, HT et BT. Pour ce faire, un échantillon donné doit alors être maintenu dans une zone de bistabilité de sa boucle d'hystérésis thermique. A ce titre, l'échantillon étudié est disposé sur un support métallique refroidi par une circulation d'eau qui maintient une température située autour de 280 K ( $7^\circ\text{C}$ ). Cette zone est illustrée sur la figure 5.6 par une flèche rouge. On procède alors de la manière suivante :

- Pour les mesures en phase BT, l'échantillon est d'abord amené en dessous de  $T_{1/2\downarrow} = 228$  K par un jet d'azote liquide : il est alors en phase BT. Sa température augmente ensuite jusqu'à celle fixée par le régulateur, soit 280 K. Il persiste alors dans son état BT car il reste en dessous du seuil de transition situé à  $T_{1/2\uparrow} = 298$  K.
- De manière analogue, pour les mesures en phase HT, l'échantillon est soumis à un flux d'air chaud le plaçant à une température supérieure à  $T_{1/2\uparrow}$ . Il se refroidit ensuite lentement jusqu'à la température de régulation et persiste dans la phase HT.

Pour réaliser les mesures avec notre montage, nous avons été amené à prendre quelques précautions qui doivent être soulignées.

- Tout d'abord, un inconvénient lié à l'utilisation d'un OPA est la présence, à sa sortie, de rayonnements indésirables. Pour contrevenir à ce problème, un filtre coloré ne laissant passer que les longueurs d'onde dans l'infra-rouge au dessus de 1100 nm, est inséré sur le trajet du faisceau. Il élimine notamment le rayonnement de pompe résiduel à 515 nm.
- L'échantillon n'est pas disposé exactement au point focal de la lentille  $L_1$  afin d'éviter d'induire une transition due à une densité d'énergie trop importante.
- Un second filtre coloré est placé à l'entrée du spectromètre. Il a pour but d'assurer une bonne discrimination spectrale du signal à enregistrer. Ainsi, selon la longueur d'onde harmonique que génère l'échantillon, on est amené à changer ce filtre en sélectionnant le plus adapté.
- Enfin, les signaux détectés étant de faible intensité, la caméra CCD doit être refroidie afin de minimiser le bruit thermique. Ici, elle est refroidie à  $-55^\circ\text{C}$  à l'aide d'un régulateur à effet Peletier, inclus dans l'appareil.

La figure 5.8 donne une représentation schématique du dispositif utilisé.



**Figure 5.8** – Schéma du montage expérimental utilisé pour mesurer les signaux de génération de second harmonique dans un échantillon de RbMnFe

## 5.5 Génération de second harmonique et de troisième dans un échantillon de RbMnFe

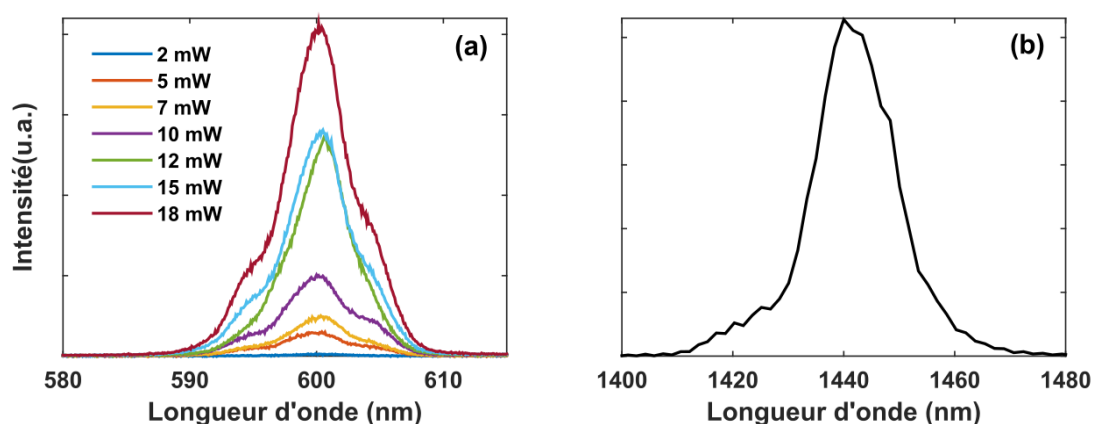
Comme nous l'avons indiqué précédemment, il est possible de générer des signaux de second harmonique dans une poudre de RbMnFe. Cela a été montré expérimentalement par S. Ohkoshi & al., en excitant ce matériau avec des impulsions de 10 ns à 1064 nm.

Nous allons ici présenter les mesures que nous avons réalisées, lorsque le composé est irradié par des impulsions femtosecondes accordables dans l'infrarouge.

En outre, au cours de nos mesures, nous avons constaté la forte émission par l'échantillon d'une onde à la fréquence triple du signal fondamental. Nous en avons alors rapidement conclu qu'en plus de la génération de second harmonique, nous étions en présence d'un phénomène de génération de troisième harmonique. Visuellement, cet effet est particulièrement apparent, supplantant par son intensité le signal de second harmonique.

L'objectif des expériences présentées ici est tout d'abord d'étudier et de mesurer les propriétés optiques non-linéaires d'ordre deux et trois de nos composés, sur une gamme spectrale allant de 1.1  $\mu\text{m}$  à 2.4  $\mu\text{m}$ .

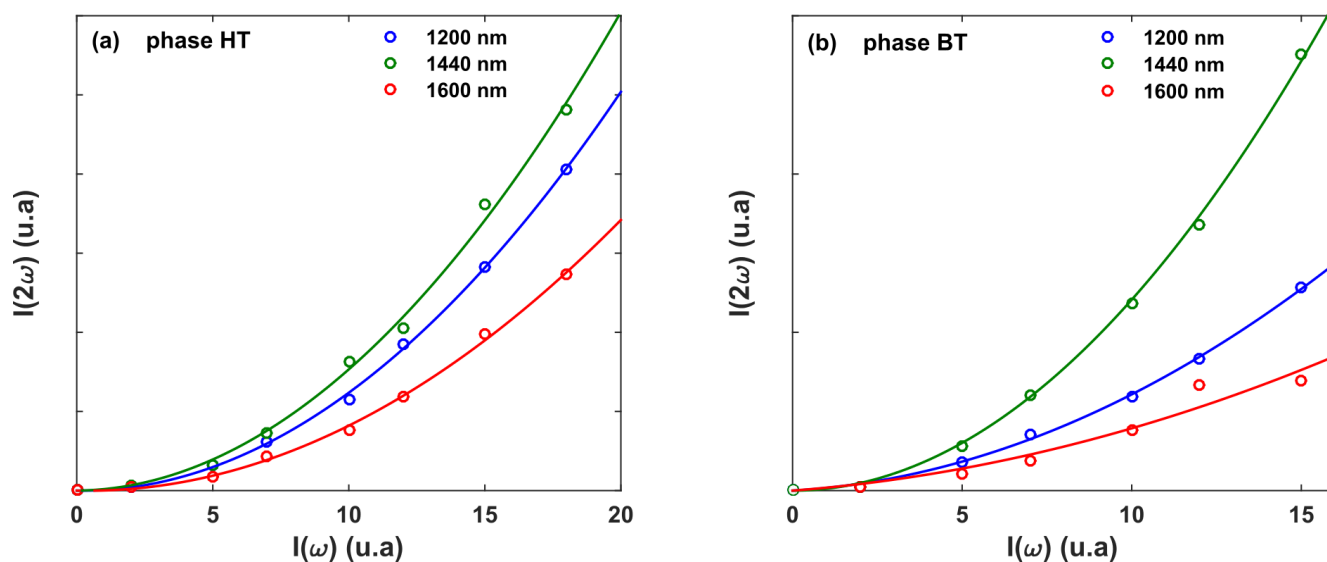
Par ailleurs, notre matériau étant commutable de manière réversible entre les phases HT et BT, nous établirons un lien entre les propriétés non-linéaires mesurées et la phase dans laquelle se trouve le matériau. Ceci permet alors de différencier les propriétés optiques non-linéaires des deux phases.



**Figure 5.9** – Spectres de second harmonique à 720 nm (a) obtenus à différentes intensités du signal fondamental à 1440 nm (b).

### 5.5.1 Mesure des signaux de second harmonique

Dans un premier temps, on se propose d'enregistrer des signaux de second harmonique, générés par le RbMnFe. Ceci permet d'obtenir une première observation du phénomène de SHG. La figure 5.9 présente le spectre d'une onde fondamentale à 1440 nm ainsi que le spectre de second harmonique correspondant qui est centré à 720 nm. On y observe également l'évolution de l'intensité du spectre de SHG en fonction de l'intensité de l'onde fondamentale. Les spectres présentés ici correspondent à la phase HT de notre échantillon. Notons que nous obtenons un résultat similaire dans la phase BT.



**Figure 5.10** – Lois d'évolution de  $I(2\omega)$  en fonction de  $I(\omega)$  pour  $\lambda_1 = 1200$  nm,  $\lambda_2 = 1440$  nm et  $\lambda_3 = 1600$  nm, dans les états HT et BT.

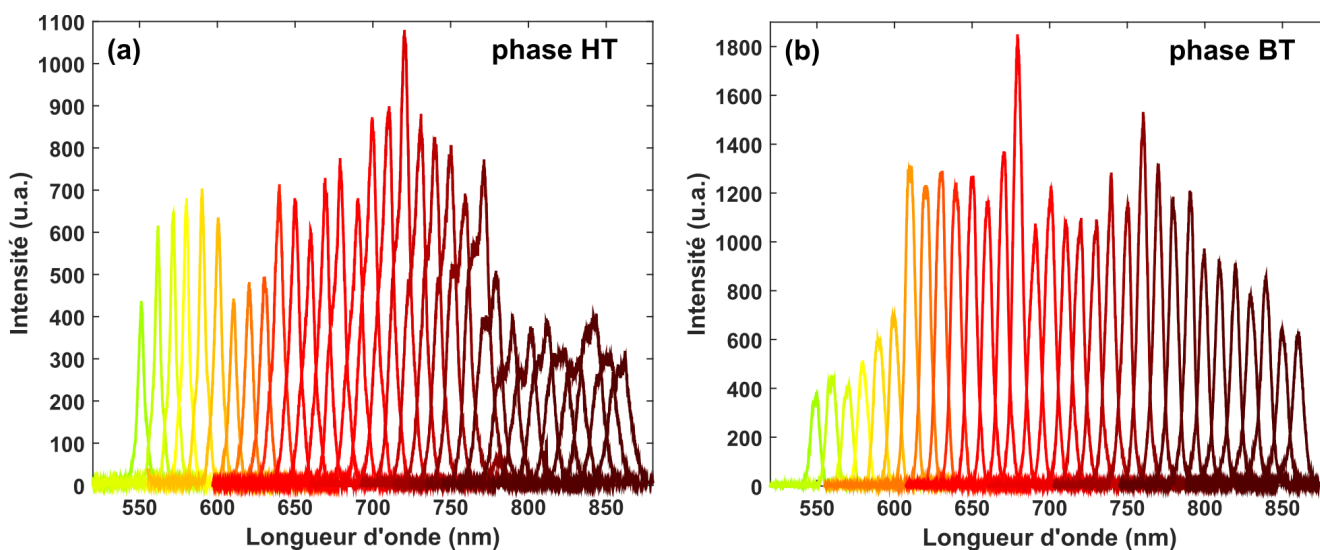


Nous avons préalablement établi que l'intensité de second harmonique  $I(2\omega)$  évolue de manière quadratique en fonction de l'intensité fondamentale  $I(\omega)$  (équation 5.15).

On mesure alors cette évolution pour trois longueurs d'onde  $\lambda_1 = 1200$  nm,  $\lambda_2 = 1440$  nm et  $\lambda_3 = 1600$  nm. La figure 5.10 représente l'évolution de  $I(2\omega)$  en fonction de  $I(\omega)$  pour  $\lambda_{1,2,3}$  pour les phases HT et BT. Chaque série de points est ajustée par une fonction quadratique. Ceci confirme que nous enregistrons un phénomène optique non-linéaire d'ordre deux. On remarque que l'intensité des signaux enregistrés à 1440 nm sont les plus élevées en phase BT et HT. En considérant la sensibilité de notre détecteur CCD ainsi que la réflectivité du réseau de diffraction de notre spectromètre dans la gamme spectrale étudiée, on peut a priori associer ce phénomène à la présence d'une résonance à  $2\omega$  autour de 720 nm.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons mesuré les signaux de second harmonique générés dans le RbMnFe en balayant une large gamme spectrale, dans les phases HT et BT de l'échantillon. Les spectres enregistrés pourront alors mettre en évidence l'apparition de résonances. La gamme spectral étudiée est limitée par les caractéristiques du réseau de diffraction de notre spectromètre. Celui-ci permet d'accéder à des signaux de longueur d'onde  $< 900$  nm.

Ainsi, les longueurs d'onde fondamentales utilisées seront,  $\lambda_0 = 1100$  nm - 1720 nm, donnant les longueurs d'onde harmoniques  $\lambda_{SHG} = \frac{\lambda_0}{2} = 550$  nm - 860 nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.11.

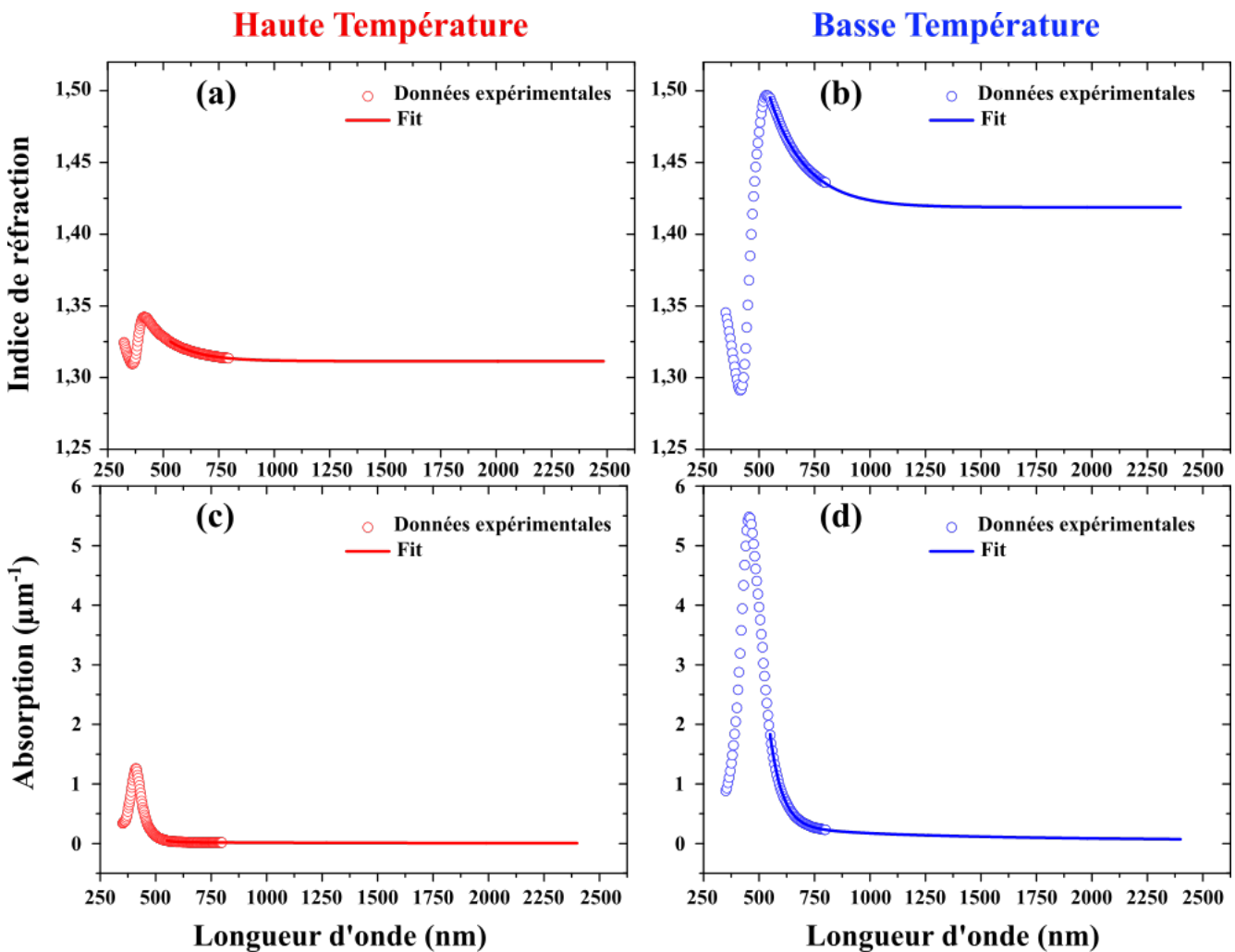


**Figure 5.11** – Spectres de second harmonique émis par un échantillon de RbMnFe dans l'état haute température (a) et basse température (b).

D'après ces résultats bruts, on note la présence d'un signal de SHG maximal autour de 720 nm en phase HT et correspondant au maximum vu sur la figure 5.10 pour un signal incident à 1440 nm. En phase basse température, le pic principal se déplace vers 680 nm (1360 nm pour la longueur d'onde fondamentale). De manière générale, on note que les intensités générées sont plus importantes lorsque l'échantillon est dans la phase BT que lorsqu'il est dans la phase HT. Notons que cette observation diffère des données présentées en figure 5.5 où c'est dans la phase HT que le signal est maximal. Cependant, une comparaison directe de ces résultats n'est pas pertinente car les conditions expérimentales diffèrent. En effet, Ohkoshi & al. ont réalisé leurs mesures à 1064 nm, donnant un signal de SHG à 532 nm.



Ohkoshi & al. ont mesuré, par ellipsométrie, l'évolution des paramètres de la permittivité complexe du RbMnFe  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  [92]. A partir de ces données, nous avons déterminé l'évolution des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction de notre complexe que nous présentons en figure 5.12. Il est important de noter que les données auxquelles nous avons accès se situaient entre 400 nm à 800 nm. Pour aller plus loin dans le domaine spectral, nous avons procédé à un ajustement des courbes en considérant des décroissances exponentielles. On remarque une forte absorption autour de 500 nm dans la phase BT, tandis que la bande d'absorption est plus faible est décalée vers 400 nm en phase HT. On en déduit qu'à une longueur d'onde de 1064 nm, lorsque l'échantillon est en phase BT, le signal de SHG à 532 nm est en grande partie réabsorbé par l'échantillon.



**Figure 5.12** – Évolutions de l'indice de réfraction et de l'absorption du RbMnFe en fonction de la longueur d'onde :  $n$  en phase HT (a) et BT (b),  $\alpha$  en phase HT (c) et BT (d).

En outre, les résultats présentés sur la figure 5.11 sont insuffisants pour parvenir à une conclusion quant à l'évolution de la non-linéarité d'ordre deux de notre échantillon en fonction de la longueur d'onde. En effet, plusieurs paramètres sont susceptibles de changer au cours des différentes mesures. On peut citer en particulier la focalisation de la pompe sur l'échantillon qui varie avec la longueur d'onde, qui entraîne alors une modification de la lumière diffusée et collimatée, ou encore la sensibilité variable du détecteur CCD pour chaque longueur d'onde. Afin d'obtenir des résultats plus fiables, nous devons, dans un premier temps, comprendre l'origine

physique de la génération de second harmonique dans les micro-cristallites de RbMnFe. Pour cela, nous allons déterminer l'intensité harmonique générée de manière analytique. Dans un second temps, nous procéderons à la calibration des signaux mesurés expérimentalement. Cette calibration est effectuée via des mesures réalisées sur le sélénure de zinc (ZnSe) polycristallin. Ce matériau est un bon candidat pour réaliser cette calibration car il présente la même structure cubique  $\bar{4}3m$  que le RbMnFe d'une part et est constitué de microcristaux compactés en un ensemble hétérogène, ce qui est morphologiquement proche de la poudre que nous analysons. A partir de cette calibration, nous serons en mesure de déterminer l'intensité des ondes harmonique  $I(2\omega)$  ainsi que l'évolution de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux du RbMnFe sur la gamme spectrale considérée.

### 5.5.2 Détermination analytique du signal de second harmonique

Notons tout d'abord que, quelque soit la longueur d'onde d'excitation utilisée, aucun signal de second harmonique n'a pu être détecté sur la face arrière de l'échantillon. Ainsi, on en déduit que la SHG a lieu à proximité de la surface de l'échantillon. Deux cas sont alors possibles :

- le signal de SHG  $I_S(2\omega)$  est issu de la surface de l'échantillon. Dans ce cas, la longueur de cohérence de surface  $L_{c,s}$  s'écrit :

$$L_{c,s} = \frac{\pi}{\Delta k_S} \quad (5.42)$$

$$\text{où } \Delta k_s = k_{2\omega} + 2.k_\omega \quad (5.43)$$

$$\text{avec } k_\omega = \frac{2\pi.n_\omega}{\lambda} \quad \text{et} \quad k_{2\omega} = \frac{2\pi.n_{2\omega}}{\lambda/2}$$

$$\Rightarrow \Delta k_S = \frac{4\pi(n_\omega + n_{2\omega})}{\lambda}$$

$$\text{d'où } L_{c,s} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} + n_\omega)} \quad (5.44)$$

Dans ces conditions, l'intensité de SHG est donnée par l'expression suivante :

$$I_S(2\omega) \propto L_{c,s}^2 [\chi_{RbMnFe}^{(2)}]^2 I^2(\omega) \quad (5.45)$$

où  $\chi_{RbMnFe}^{(2)}$  est la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 de notre échantillon et  $I(\omega)$  est l'intensité de l'onde fondamentale à  $\omega$  [89, 93].

Pour nos échantillons la longueur de cohérence est telle que  $L_{c,s} < 0.1 \mu m$ .

- Cependant nous devons également considérer un second cas où le signal de SHG est généré dans le volume des particules puis il est réfléchi par les interfaces entre les particules. Dans ce cas la longueur de cohérence de volume  $L_{c,v}$  est donnée par :

$$L_{c,v} = \frac{\pi}{\Delta k_V} \quad (5.46)$$

$$\text{où } \Delta k_V = k_{2\omega} - 2.k_\omega \quad (5.47)$$

$$\text{donc } L_{c,v} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_\omega)} \quad (5.48)$$

Ici,  $L_{c,V} > 10 \mu m$ . Notons que  $L_{c,S} \ll r < L_{c,V}$  où  $r = 2.1 \mu m$  est la taille caractéristique d'une micro-cristallite de RbMnFe. Dans ces conditions, on peut considérer que le signal de SHG est généré sur  $r$  et l'intensité s'écrit alors [94] :

$$I_V(2\omega) \propto r^2 \left[ \chi_{RbMnFe}^{(2)} \right]^2 \frac{\sin^2 \left( \frac{\Delta kr}{2} \right) + \sinh^2 \left( \frac{\alpha r}{4} \right)}{\left( \frac{\Delta kr}{2} \right)^2 + \left( \frac{\alpha r}{4} \right)^2} e^{-\alpha r/2} I^2(\omega) \quad (5.49)$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption de l'échantillon à  $2\omega$ .

Le signal de volume ainsi généré est alors réfléchi à l'interface inter-cristallites et traverse alors une nouvelle fois la distance  $r$  avant d'être détecté. La figure 5.13 représente schématiquement ce phénomène.

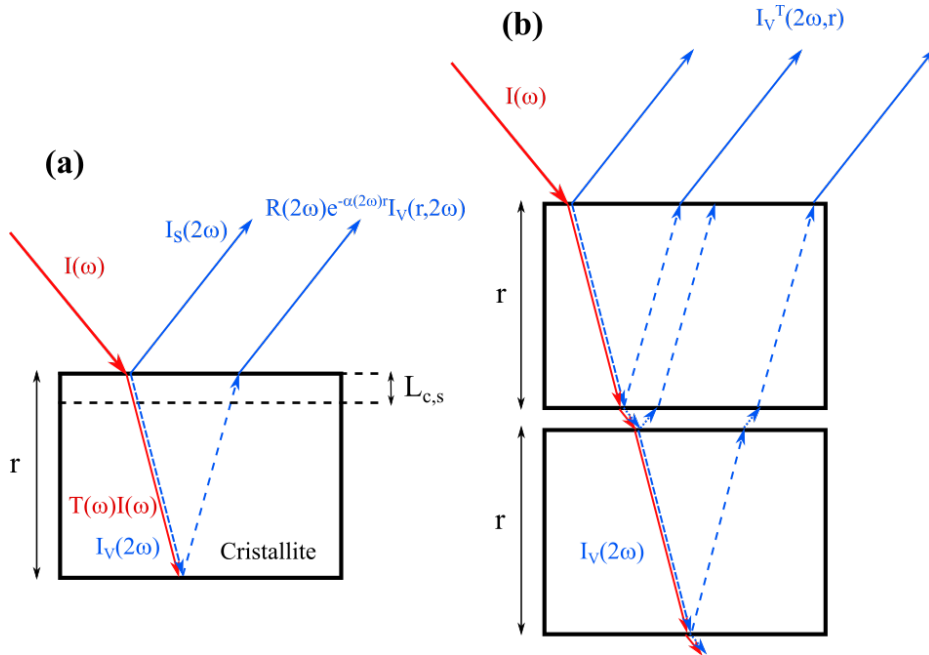
Le signal de SHG se note alors :

$$I_{R,V}(2\omega) = R(2\omega) e^{-\alpha r} I_V(2\omega, r) \quad (5.50)$$

où  $R(2\omega)$  est le coefficient de réflexion à l'interface air-cristallite. En incidence normale, ce paramètre s'écrit [95] :

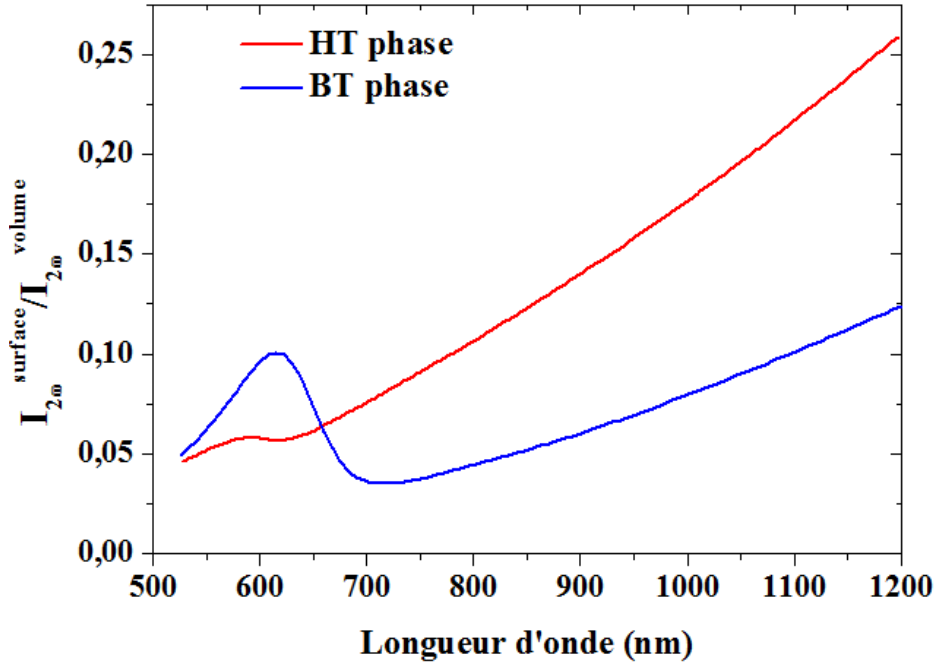
$$R(2\omega) = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (5.51)$$

où  $n$  et  $\kappa$  sont les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction de l'échantillon à  $2\omega$ .



**Figure 5.13** – Représentation schématique de la génération de second harmonique dans **une** (a), et plusieurs (b) micro-cristallites de RbMnFe

La figure 5.14 présente l'évolution du rapport des intensités de surface et de volume  $\frac{I_S(2\omega)}{I_V(2\omega)}$  sur toute la gamme spectrale couverte par nos expériences. On note que quelque soit la longueur d'onde ou l'état HT ou BT du système, le signal de surface est environ un ordre de grandeur plus faible par rapport au signal généré en volume.



**Figure 5.14** – Évolution du rapport des intensités de surface et de volume  $\frac{I_S(2\omega)}{I_V(2\omega)}$  dans les phases HT et BT

Dans la suite de notre étude, nous négligerons donc la contribution du signal de SHG issu de la surface de l'échantillon. Nous pouvons désormais pousser plus amont la modélisation de la génération de second harmonique dans notre échantillon. Le signal de SHG détecté est en réalité issu d'un ensemble de cristallites, il s'écrit donc sous la forme suivante [94, 96–98] :

$$I'_V(2\omega, r) \propto N \sum I_V(2\omega, r) \quad (5.52)$$

où  $N$  est le nombre de cristallites sur la surface éclairée.

De plus, le faisceau laser à la longueur d'onde fondamentale peut également exciter d'autres cristallites situées plus en profondeur. Ainsi, en considérant que notre échantillon se comporte comme un empilement de  $M$  couches de cristallites générant le signal harmonique, on peut montrer que l'intensité résultante est donnée par l'expression suivante :

$$I_V^T(2\omega, r) \propto \beta^{(2)}(\omega, M) N \sum I_V(2\omega, r) \quad (5.53)$$

$$\text{avec } \beta^{(2)} = R(2\omega)[1 + T^2(2\omega)] \sum_{n=1}^M T^{4(n-1)}(\omega) T^{2n-1}(2\omega) e^{-n\alpha r} \quad (5.54)$$

$T(\omega)$ ,  $R(2\omega)$  et  $T(2\omega)$  sont respectivement les coefficient de transmission à  $\omega$ , de réflexion à  $2\omega$

---

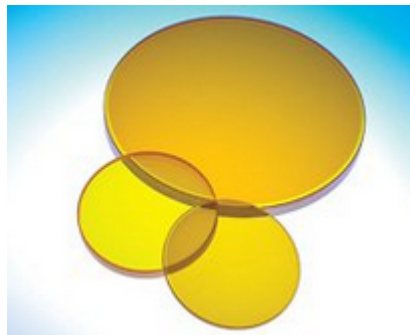
et de transmission à  $2\omega$ . Le calcul détaillé de l'expression du paramètre  $\beta^{(2)}$  est donné en Annexe B de ce document.

Notons également que, dans notre calcul, nous négligeons l'influence de la diffraction de la lumière induit par les micro-cristallites ainsi que les réflexions multiples pouvant avoir lieu au sein de celles-ci. Cela nous conduit à sur-estimer du signal de SHG [96,97]. En outre, nous ne tenons pas compte du fait qu'une partie des micro-cristallites sont compactées. Cette approximation nous conduit alors à sous-estimer le signal de SHG. Pour simplifier nos calculs, nous considérerons que ces deux dernières approximations se compensent l'une l'autre.

Moyennant cette simplification, nous pouvons désormais procéder à la calibration des signaux de SHG.

### 5.5.3 Calibration des signaux mesurés et détermination du $\chi^{(2)}$

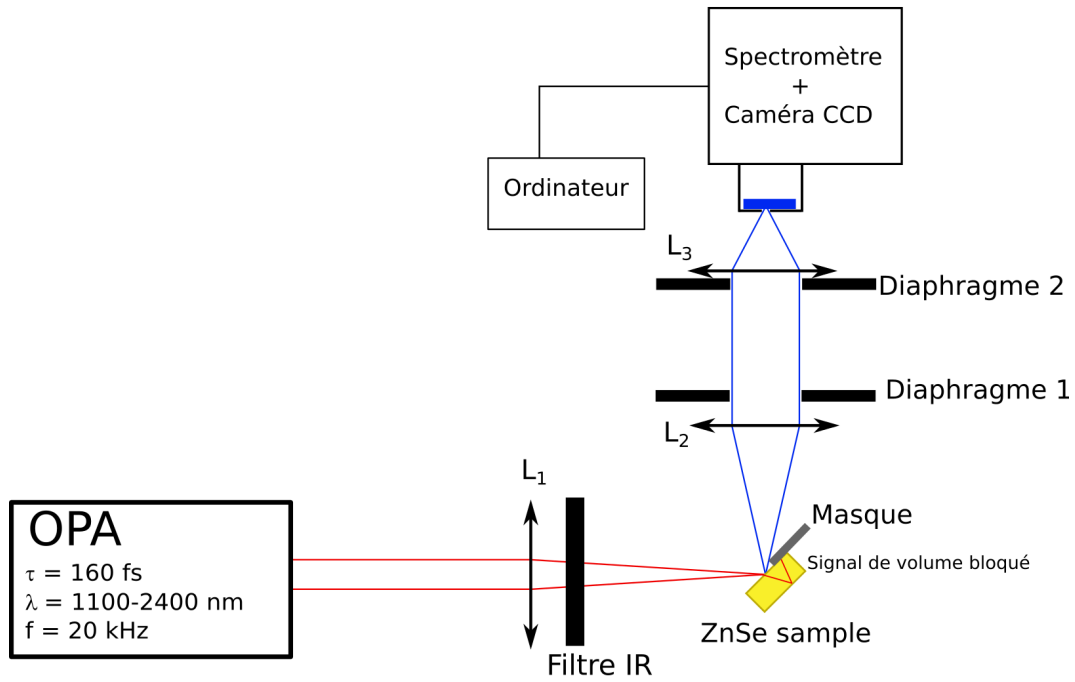
La calibration des signaux de SHG mesurés est effectuée en les comparant au signal généré à la surface d'une lame de ZnSe polycristallin d'1 mm d'épaisseur. Cette lame est constituée de cristallites dont la taille caractéristique est  $r_{ZnSe} = (60 \pm 10)\mu m$ . La figure 5.15 présente une photographie de lames de ZnSe semblables à celle que nous avons utilisé.



**Figure 5.15** – Échantillons de ZnSe.

Avant de réaliser les mesures, nous avons introduit deux diaphragmes entre les lentilles L2 et L3 dans le montage expérimental (Figure 5.16). Ceci nous permet de positionner l'échantillon de ZnSe très précisément à la même position que l'échantillon de RbMnFe. Ceci nous permet de nous assurer que nos mesures sont réalisées dans les mêmes conditions (focaliation du faisceau, alignement...).

Notons que l'échantillon de ZnSe se présentant sous la forme d'une fenêtre optique transparente, le signal généré dans son volume est réfléchi par l'interface de sortie et ré-émis vers notre détecteur. Pour bloquer ce signal nous avons placé une fine lame métallique faisant office de masque à la surface de la fenêtre de ZnSe (voir sur la figure 5.16).



**Figure 5.16** – Schéma du dispositif expérimental modifié pour les mesures de calibration sur le ZnSe

Dans ces conditions, nous mesurons un signal de SHG de surface. L'expression de la longueur de cohérence est alors analogue à celle de l'équation 5.44 :

$$L_{c,S}^{ZnSe} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega}^{ZnSe} + n_{\omega}^{ZnSe})} \quad (5.55)$$

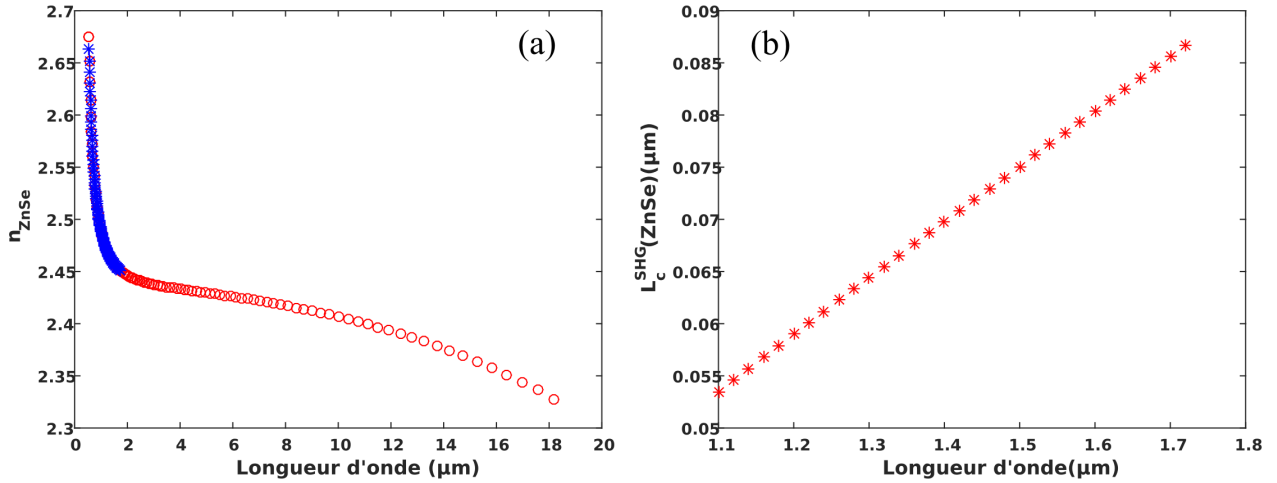
L'évaluation des longueurs de cohérence du ZnSe aux différentes longueurs d'onde d'excitation a été obtenue en utilisant l'équation de Sellmeier suivante :

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3}. \quad (5.56)$$

Les coefficients de Sellmeier  $B_{1,2,3}$  et  $C_{1,2,3}$  pour le ZnSe sont donnés dans le tableau 2.1 [99] [100].

$B_1$	$4.45813734 \mu\text{m}^{-2}$
$B_2$	$0.467216334 \mu\text{m}^{-2}$
$B_3$	$2.89566290 \mu\text{m}^{-2}$
$C_1$	$0.200859853^2 \mu\text{m}^2$
$C_2$	$0.391371166^2 \mu\text{m}^2$
$C_3$	$47.1362108^2 \mu\text{m}^2$

**Table 5.1** – Coefficients de Sellmeier pour le ZnSe



**Figure 5.17** – (a) Évolution de l'indice de réfraction du ZnSe en fonction de la longueur d'onde. En bleu, le domaine spectral que nous considérons pour nos mesures, 1.1  $\mu\text{m}$  et 1.75  $\mu\text{m}$  (b) Évolution de la longueur de cohérence du ZnSe pour différentes longueur d'onde considérées pour la génération de second harmonique.

Sur la figure 5.17.a, nous avons tracé l'évolution de l'indice de réfraction du ZnSe entre 0.4  $\mu\text{m}$  et 18  $\mu\text{m}$ . La partie bleue de la courbe correspond au domaine spectral que nous analysons, situé entre 1.1  $\mu\text{m}$  et 1.75  $\mu\text{m}$ . La figure 5.17.b nous présente alors l'évolution de la longueur de cohérence du ZnSe.

Quelle que soit la longueur d'onde considérée,  $L_{c,s}^{ZnSe}$  est toujours deux ordres de grandeur inférieure à  $r_{ZnSe}$ . Alors, l'intensité générée par N cristallites de ZnSe s'écrit :

$$I_{ZnSe}(2\omega) \propto (L_{c,s}^{ZnSe})^2 \left[ \chi_{ZnSe}^{(2)} \right]^2 N_{ZnSe} \sum I_{ZnSe}^2(\omega) \quad (5.57)$$

et d'après l'expression 5.53, on a :

$$I_{RbMnFe}(2\omega) \propto (\beta^{(2)})^2 \left[ \chi_{RbMnFe}^{(2)} \right]^2 N_{RbMnFe} \sum I_{RbMnFe}^2(\omega) \quad (5.58)$$

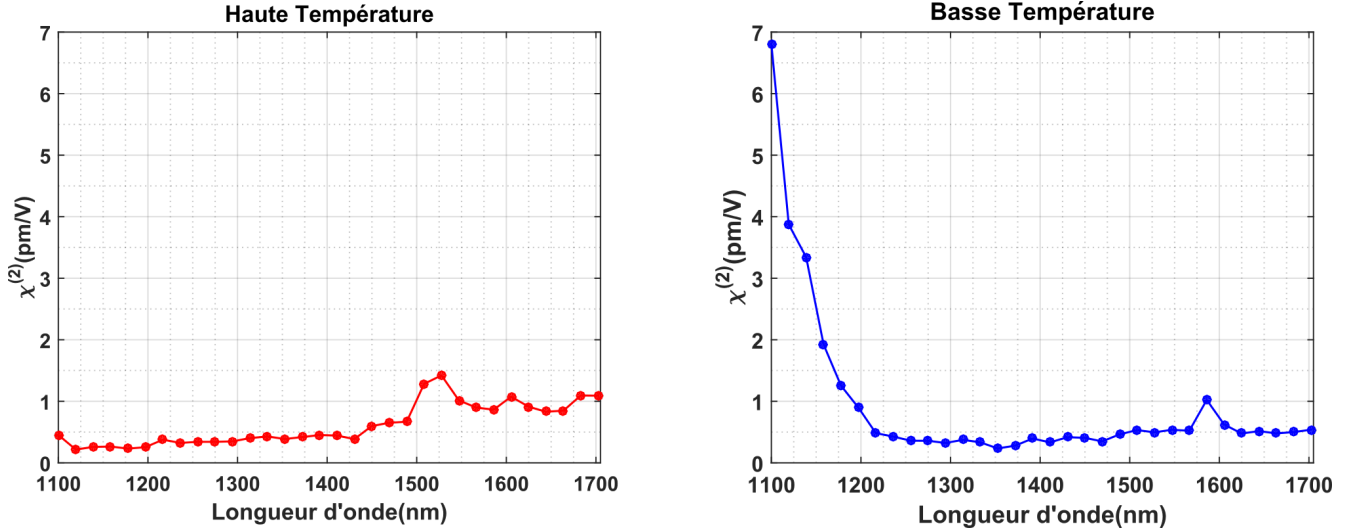
Nous pouvons alors déterminer la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 du RbMnFe en faisant le rapport des équations 5.57 et 5.58 :

$$\chi_{RbMnFe}^{(2)} = \chi_{ZnSe}^{(2)} \frac{L_{c,s}^{ZnSe}}{\beta^{(2)}} \sqrt{\frac{I_{RbMnFe}(2\omega)}{I_{ZnSe}(2\omega)}} \times \frac{N_{ZnSe}}{N_{RbMnFe}} \quad (5.59)$$

L'échantillon de ZnSe utilisé est constitué de micro-cristallites très compactes, contrairement à l'échantillon de RbMnFe, où les micro-cristallites sont faiblement compactées. Donc, sur une même surface éclairée, il y a bien plus de particules de ZnSe que de RbMnFe ou autrement dit,  $N_{ZnSe} \gg N_{RbMnFe}$ .

Cependant, afin de simplifier le calcul, nous allons considérer que  $N_{ZnSe} = N_{RbMnFe}$  et donc, dans l'expression 5.59,  $\frac{N_{ZnSe}}{N_{RbMnFe}} = 1$ .

Cette expression nous permet d'accéder à l'évolution de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 du RbMnFe, sachant que celle du ZnSe est  $\chi_{ZnSe}^{(2)} = 53.8$  pm/V sur la gamme spectrale considérée. Notons que la simplification faite précédemment conduit à une sous-estimation raisonnable de  $\chi_{RbMnFe}^{(2)}$ . Les résultats sont présentés en figure 5.18.



**Figure 5.18** – Évolution de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 du RbMnFe  $\chi_{RbMnFe}^{(2)}$  en fonction de la longueur d'onde d'excitation fondamentale, pour les phases HT et BT.

On remarque que, de manière générale, les valeurs prises par  $\chi_{RbMnFe}^{(2)}$  se situent entre 0.2 pm/V et 1.5 pm/V, dans les phases HT et BT. Ces valeurs comparables à celle du  $\alpha$ -quartz pour lequel on a  $\chi_{\alpha\text{-quartz}}^{(2)} = 0.5$  pm/V.

De plus, dans la phase BT, autour de 1100 nm de signal fondamental, la valeur  $\chi_{RbMnFe}^{(2)}$  atteint les 7 pm/V, valeur élevée que l'on peut associer à une absorption autour de 500 nm qui induit une résonance à la longueur d'onde harmonique (figure 5.12.d). Ce phénomène n'apparaît pas dans l'état HT. Nous attribuons cette absence d'une part au fait que l'absorption du composé dans l'état HT est décalée vers des longueurs d'onde inférieures à 500 nm et que d'autre part, l'amplitude de ce pic d'absorption est beaucoup plus faible.

La valeur de la non-linéarité optique d'ordre deux rapportée Ohkoshi & al. est de  $\chi_{RbMnFe}^{(2)} = 31.8$  fm/V, à  $\lambda = 1064$  nm. La non-linéarité que nous avons mesurée est donc d'un ordre de grandeur supérieure à celle indiquée par nos collègues Japonais. Précisons en outre que lors des mesures que nous avons effectuées à  $\lambda = 1064$  nm, le signal de second harmonique était extrêmement faible, probablement en raison de l'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde de SHG correspondante, 532 nm (figure 5.12). On peut alors en conclure qu'à cette longueur d'onde, la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est très faible, en accord avec les mesures effectuées par l'équipe du Pr. Shin-Ichi Ohkoshi.

Nos mesures de SHG indiquent également que nous pouvons facilement différencier les phases HT et BT du RbMnFe. Dans la boucle d'hystérésis thermique, la valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux varie en fonction de deux paramètres : la longueur d'onde et la phase dans laquelle est placé l'échantillon.

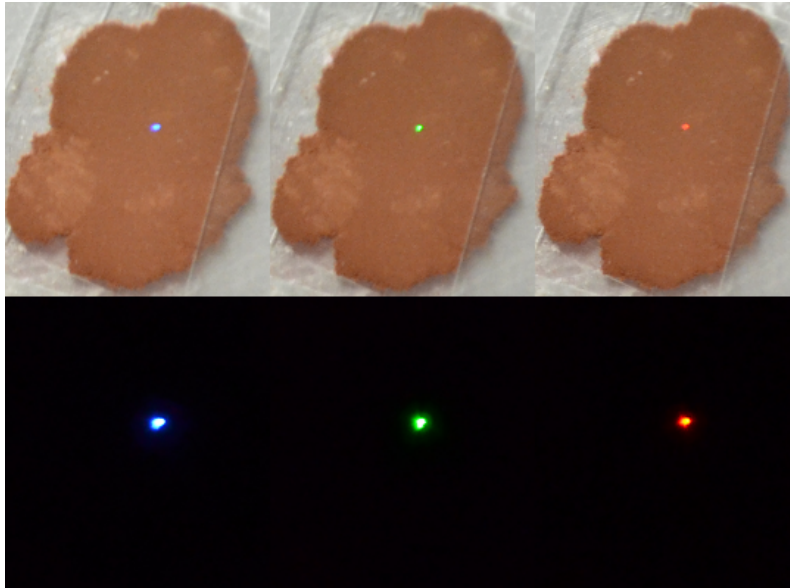


---

## 5.5.4 Mesure des signaux de troisième harmonique

Comme nous l'avons précédemment mentionné, au cours des expériences de SHG, nous avons pu immédiatement noter la production de signaux de troisième harmonique (THG) intenses et visibles à l'oeil nu.

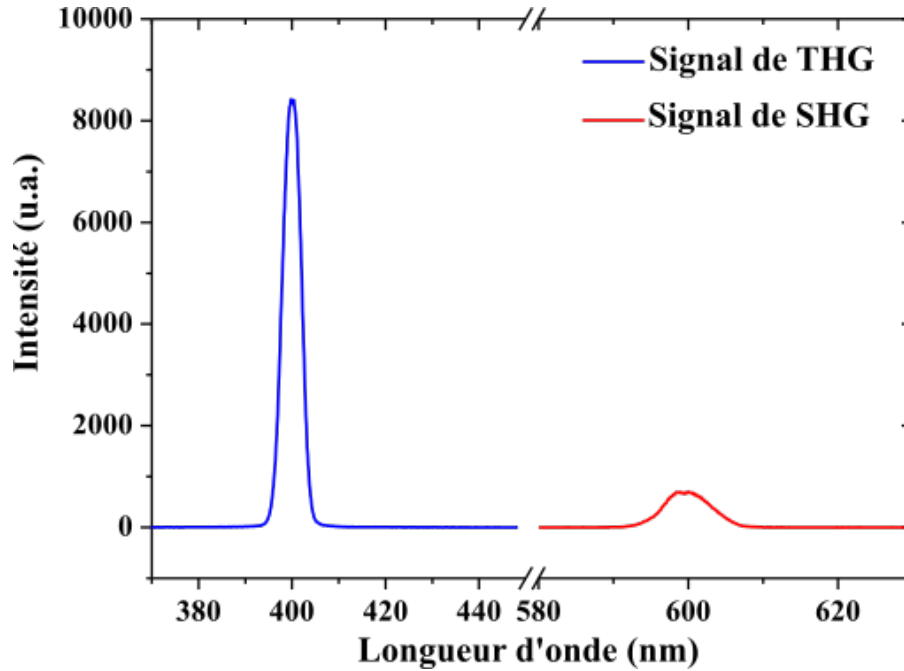
Les photographies de la figure 5.19 présentent l'échantillon de RbMnFe utilisé lorsqu'il est soumis à des rayonnements à différentes longueur d'onde. Dans chacun des cas, on observe bien une tâche lumineuse associée à la génération de troisième harmonique.



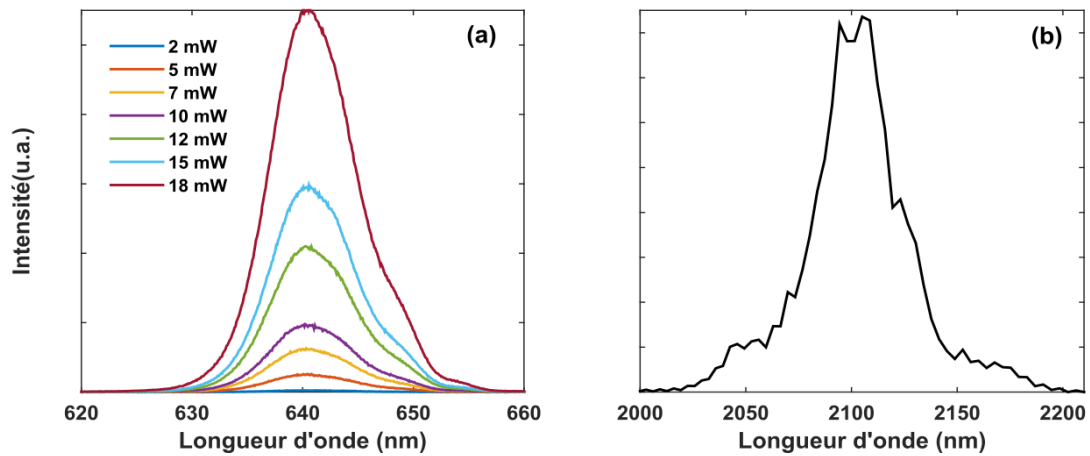
**Figure 5.19** – Photographies de l'échantillon de RbMnFe irradié à différentes longueurs d'onde et observation de la génération de troisième harmonique dans le visible, à la lumière et dans l'obscurité. 1400 nm  $\rightarrow$  433 nm (bleu), 1600 nm  $\rightarrow$  533 nm (vert), 1900 nm  $\rightarrow$  633 nm (rouge/orange).

De façon surprenante et quelque soit la longueur d'onde d'excitation, le signal de THG était beaucoup plus intense que le signal de SHG (voir Figure 5.20). Cela nous a amené à accorder un intérêt tout particulier à ce phénomène.

Pour enregistrer les signaux de THG, nous avons utilisé le même procédé que celui employé pour la génération de second harmonique. Le montage expérimental utilisé est en fait celui déjà présenté en figure 5.8. Nous avons uniquement modifié les filtres colorés ainsi que le filtre polarisant placé à la sortie de l'OPA. Les longueurs d'onde d'excitation utilisées sont comprises entre  $\lambda = 1200$  nm et  $\lambda = 2400$  nm. Les longueurs d'onde de troisième harmonique associées couvrent donc une large bande du spectre visible comprise entre  $\lambda = 400$  nm et  $\lambda = 800$  nm. La figure 5.21 présente le spectre d'une onde fondamentale à  $\lambda = 2100$  nm et le spectre de troisième harmonique associé centré à  $\lambda = 700$  nm.

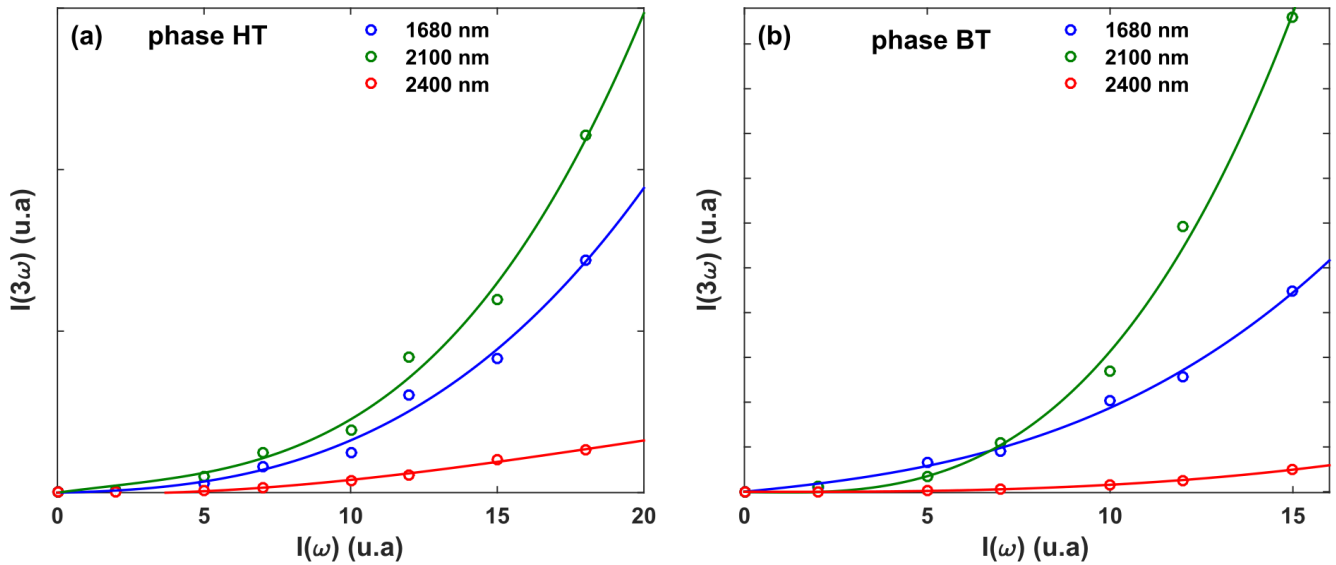


**Figure 5.20** – Comparaison des intensités de THG et de SHG émises par notre échantillon de RbMnFe pour une longueur d'onde fondamentale  $\lambda = 1200$  nm.



**Figure 5.21** – Spectres de troisième harmonique à 700 nm (a) obtenus à différentes intensités du signal fondamental à 2100 nm (b).

Nous avons également enregistré l'évolution de l'intensité du spectre de THG en fonction de l'intensité de l'onde fondamentale à trois longueurs d'onde dans la phase BT ou HT. On note, que quelle que soit la phase dans laquelle est placé l'échantillon, le signal de THG évolue de manière cubique par rapport à l'intensité de l'onde à la fréquence fondamentale (Figure 5.22). Cela confirme bien que le signal détecté est associé à un phénomène optique non-linéaire d'ordre trois.

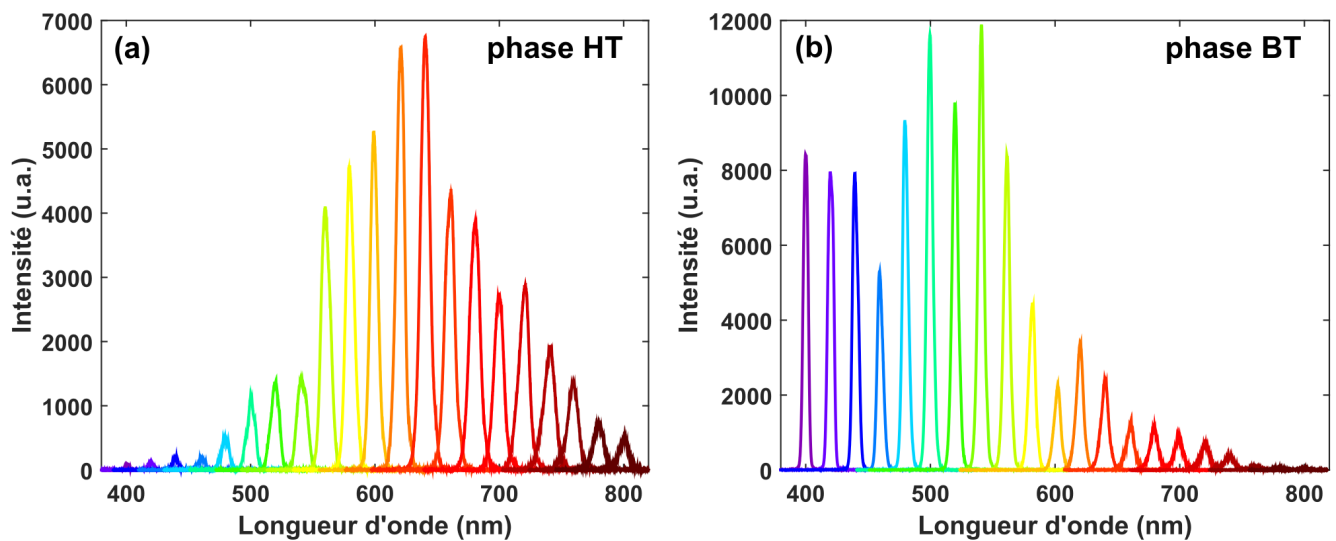


**Figure 5.22** – Lois d'évolution de  $I(3\omega)$  en fonction de  $I(\omega)$  pour  $\lambda_1 = 1680$  nm,  $\lambda_2 = 2100$  nm et  $\lambda_3 = 2400$  nm, dans les états HT et BT.

Comme pour la SHG, la longueur d'onde fondamentale à 2100 nm semble se démarquer par l'intensité du signal de troisième harmonique qu'elle permet de générer dans les deux phases de l'échantillon. Observons alors s'il existe des résonances sur une large gamme spectrale.

On mesure la forme des spectres obtenus en THG sur la bande spectrale que nous avons définie (Figure 5.23). Il apparaît clairement que ces signaux sont bien plus intenses que ceux obtenus en second harmonique, corroborant ainsi les observations à l'oeil nu.

Afin d'avoir une meilleure appréciation du phénomène que nous enregistrons, nous procédons de nouveau à une calibration de nos signaux en fonction des mesures faites sur le ZnSe.



**Figure 5.23** – Spectres de troisième harmonique émis par un échantillon de RbMnFe dans l'état haute température (a) et basse température (b).

### 5.5.5 Analyse du signal de troisième harmonique et calibration des signaux : détermination de $\chi^{(3)}$

Ici, nous allons simplement rappeler les résultats que nous avons obtenus dans la partie 5.5.2 en les adaptant au troisième harmonique, le raisonnement étant le même.

La longueur de cohérence est donnée par :

$$L_{c,v} = \frac{\pi}{\Delta k_v} \quad (5.60)$$

$$\Delta k_v = k_{3\omega} - 3.k_\omega \quad (5.61)$$

$$\text{avec } k_\omega = \frac{2\pi.n_\omega}{\lambda} \quad \text{et} \quad k_{3\omega} = \frac{2\pi.n_{3\omega}}{\lambda/3}$$

$$\Rightarrow \Delta k_v = \frac{6\pi(n_\omega - n_{3\omega})}{\lambda}$$

$$\text{d'où } L_{c,v} = \frac{\lambda}{6(n_{3\omega} - n_\omega)} \quad (5.62)$$

Le signal de THG issu du volume d'un micro-cristallite de RbMnFe est :

$$I_v(3\omega) \propto r^2 \left[ \chi_{RbMnFe}^{(3)} \right]^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k r}{2}\right) + \sinh^2\left(\frac{\alpha r}{4}\right)}{\left(\frac{\Delta k r}{2}\right)^2 + \left(\frac{\alpha r}{4}\right)^2} e^{-\alpha r/2} I^3(\omega) \quad (5.63)$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption de l'échantillon à  $3\omega$ .

Le signal généré par un empilement de  $M$  micro-cristallites ayant une concentration surfacique  $N$  est alors :

$$I_v^T(3\omega, r) \propto \beta^{(3)}(\omega, M) N \sum I_v(3\omega, r) \quad (5.64)$$

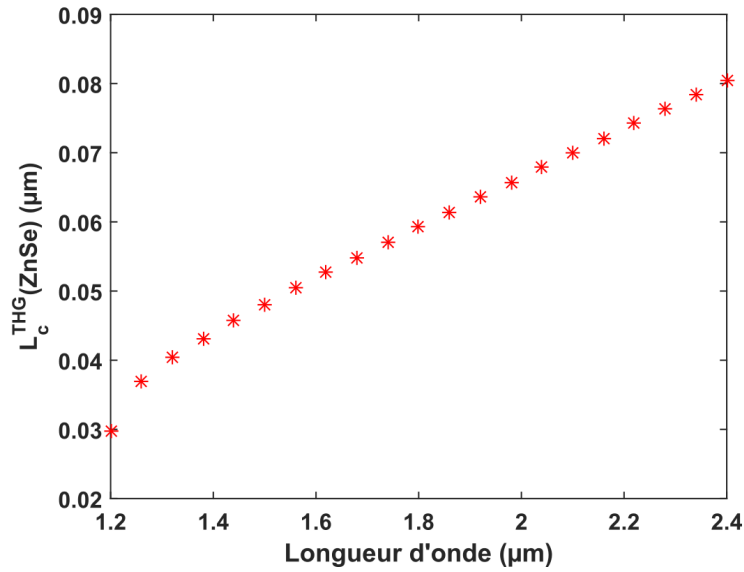
$$\text{avec } \beta^{(3)} = R(3\omega) [1 + T^2(3\omega)] \sum_{n=1}^M T^{6(n-1)}(\omega) T^{2n-1}(3\omega) e^{-n\alpha r} \quad (5.65)$$

Le calcul détaillé de l'expression du paramètre  $\beta^{(3)}$  est donné en Annexe B de ce document.

En utilisant le dispositif expérimental présenté en figure 5.16, nous mesurons les signaux de troisième harmonique générés par le ZnSe polycristallin. Nous avons également accès à l'évolution de sa longueur de cohérence sur la gamme spectrale qui nous intéresse ici, ainsi qu'on peut le voir en figure 5.24.

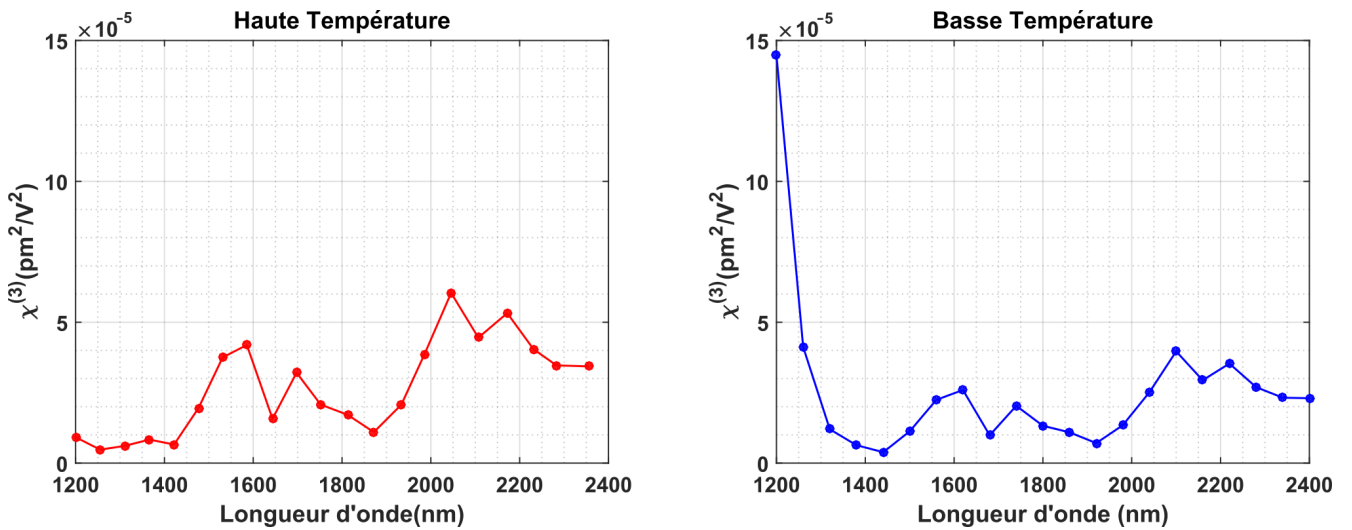
La susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 de notre échantillon est alors donnée par :

$$\chi_{RbMnFe}^{(3)} = \chi_{ZnSe}^{(3)} \frac{L_{c,v}^{ZnSe}}{\beta^{(3)}} \left( \frac{I_{RbMnFe}(3\omega)}{I_{ZnSe}(3\omega)} \right)^{1/3} \quad (5.66)$$



**Figure 5.24** – Évolution de la longueur de cohérence du ZnSe pour différentes longueur d'onde considérées pour la génération de troisième harmonique.

On est désormais en mesure de tracer l'évolution de  $\chi_{RbMnFe}^{(3)}$  pour différentes longueur d'onde, connaissant la susceptibilité du ZnSe  $\chi_{ZnSe}^{(3)} = 26.5 \cdot 10^{-5} \text{ pm}^2/\text{V}^2$  (Figure 5.25).



**Figure 5.25** – Évolution de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 du RbMnFe  $\chi_{RbMnFe}^{(3)}$  en fonction de la longueur d'onde d'excitation fondamentale, pour les phases HT et BT.

Ici, les valeurs de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 du RbMnFe se situent entre  $2 \cdot 10^{-5} \text{ pm}^2/\text{V}^2$  et  $15 \cdot 10^{-5} \text{ pm}^2/\text{V}^2$ . Ces valeurs sont au moins deux ordres de grandeur supérieures à celle du  $\alpha$ -quartz :  $\chi_{\alpha\text{-quartz}}^{(3)} \sim 3.6 \cdot 10^{-7} \text{ pm}^2/\text{V}^2$ .

On retrouve également un comportement similaire à celui que nous avons vu dans le cas de la SHG : dans l'état BT, pour une longueur d'excitation inférieure à 1400 nm, on observe une forte augmentation de  $\chi_{RbMnFe}^{(3)}$  correspondant à la forte absorption visible autour de 460 nm sur la figure 5.12.d.

### 5.5.6 Analyse rapide des différences d'intensités générées en SHG et THG

Arrêtons-nous un instant sur la comparaison des résultats obtenus pour  $\chi_{RbMnFe}^{(2)}$  et  $\chi_{RbMnFe}^{(3)}$ . Nous avons vu que le signal de troisième harmonique est bien plus intense que celui généré en second harmonique, ce qui semble pour le moins curieux. En effet, on considérant le développement de la polarisation non-linéaire jusqu'à l'ordre 3 (équation 5.16), on a  $\chi^{(2)}E^2 > \chi^{(3)}E^3$   
 $\Leftrightarrow \chi^{(2)} > \chi^{(3)}E$ , correspondant au cas général en optique non-linéaire avec accord de phase.

Notons que, dans notre cas, nous sommes en présence d'un assemblage de micro-cristaux orientés aléatoirement, les accords de phase ne sont donc pas assurés. On se propose alors de déterminer la valeur du champ électrique E pour laquelle on aurait  $\chi^{(3)}E > \chi^{(2)}$ , c'est-à-dire la valeur de E pour laquelle le processus non-linéaire d'ordre trois en désaccord de phase surpasse le processus non-linéaire d'ordre deux en désaccord de phase.

Cette comparaison n'est valable que si les longueurs de cohérence mises en jeu dans les processus optiques non-linéaires d'ordres 2 et 3 sont similaires. La figure 5.26 présente l'évolution des longueurs de cohérence de volume dans le RbMnFe pour la SHG et la THG notées  $L_{c,V}^{SHG}$  et  $L_{c,V}^{THG}$ . On remarque que les valeurs obtenues sont très proches dans les deux cas.

Pour des valeurs telles que  $\chi_{RbMnFe}^{(2)} = 3.2 \cdot 10^{-14} \text{ m.V}^{-1}$  et  $\chi_{RbMnFe}^{(3)} = 2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2.\text{V}^{-2}$ , on a :

$$E \sim \frac{3.2 \cdot 10^{-14} \text{ m.V}^{-1}}{2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2.\text{V}^{-2}} = 10^6 \text{ V.m}^{-1} \quad (5.67)$$

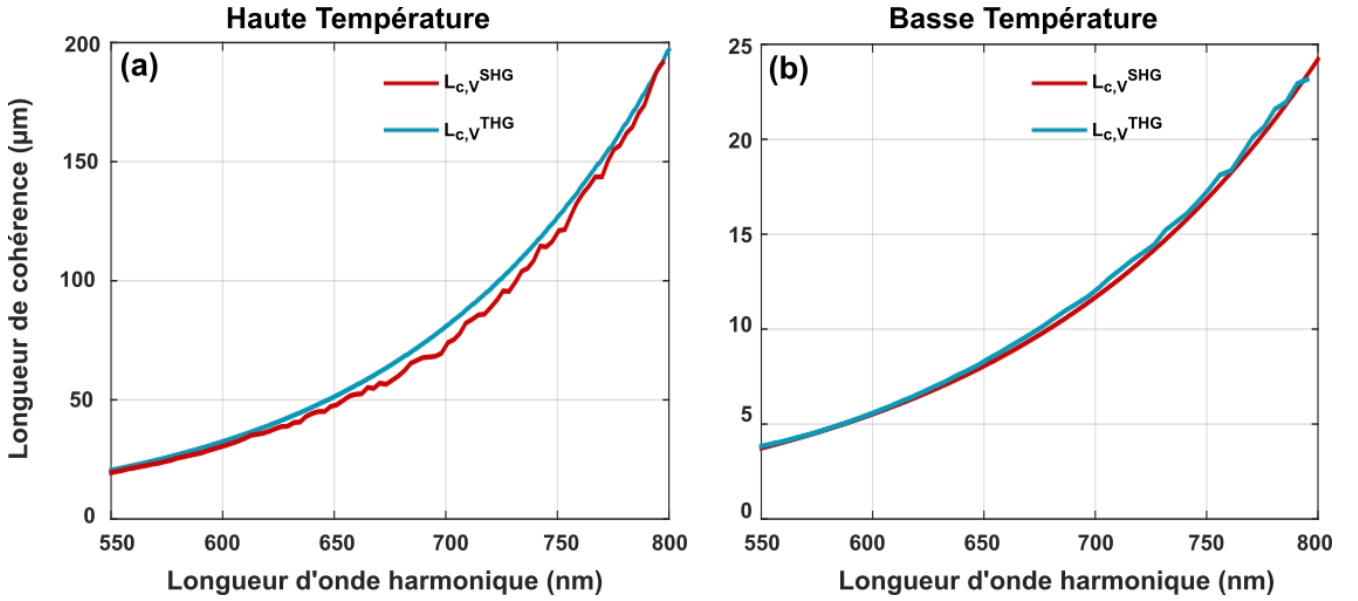
Cette valeur est à comparer à l'amplitude du champ électrique associé aux impulsions laser femtosecondes que nous utilisons. Ce champ peut être calculé par l'expression :

$$E \sim \sqrt{\frac{2Z_0 I}{\tau S}} \quad (5.68)$$

où I,  $Z_0$ ,  $\tau$  et S sont respectivement l'énergie par impulsion, l'impédance du vide ( $377 \Omega$ ), la durée d'impulsion et la surface éclairée par le laser.

Ainsi, pour  $I = 0.1 \mu\text{J}$ , on a  $E = 10^8 \text{ V.m}^{-1}$  et pour  $I = 1.5 \mu\text{J}$ , on a  $E = 4 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$ , ce qui est deux ordres de grandeur supérieur au seuil. Nous comprenons alors bien pourquoi le signal de THG est largement supérieur au signal de SHG pour les mesures que nous avons présentées.

Les résultats que nous venons d'exposer ont permis de clairement établir la capacité du RbMnFe à générer des effets non-linéaires du second et troisième ordre. Dans la suite, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux effets du second ordre. En faisant le parallèle avec des matériaux tels que le GaP ou le ZnTe, qui présentent la même structure cristallographique que le RbMnFe et qui sont largement utilisés dans le domaine du THz, nous pouvons faire l'hypothèse que notre matériau est potentiellement un bon candidat pour générer un rayonnement dans ce domaine spectral.



**Figure 5.26** – Evolution de la longueur de cohérence dans le RbMnFe en phase HT (a) et BT (b), pour la SHG et THG, en fonction de la longueur d'onde harmonique, respectivement  $\frac{\lambda}{2}$  et  $\frac{\lambda}{3}$ .

## 5.6 Génération d'un rayonnement THz dans un échantillon de RbMnFe

Dans son état HT, le matériau  $Rb_{0.94}Mn[Fe(CN)_6]_{0.98} \cdot 0.3 H_2O$  présente une structure cristalline non-centrosymétrique  $F\bar{4}3m$ , ainsi que nous l'avons évoqué dans une partie précédente. Ce matériau présente des propriétés optiques non-linéaires d'ordre deux que nous avons mises en évidence pour des longueurs d'onde incidentes variables. Ces propriétés ne sont pas sans rappeler celles de matériaux tels que le ZnTe ou encore le GaP, connus et utilisés dans le domaine de la génération d'ondes THz [85] [86].

La génération d'ondes THz est basée sur un phénomène optique non-linéaire d'ordre deux qui est la redressement optique. De manière analogue à ce que nous avons vu dans le cas de la SHG, la polarisation non-linéaire d'une onde THz à la fréquence  $\Omega$  générée par redressement optique s'écrit :

$$P_i(\Omega) = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(\Omega, \omega + \Omega, -\omega) E_j(\omega + \Omega) E_k^*(\omega) \quad (5.69)$$

Fort de ce constat, nous nous proposons d'exploiter les propriétés optiques non-linéaires offertes par le RbMnFe afin pour générer un rayonnement THz. Pour cela, nous commencerons par caractériser les propriétés optiques du matériau dans le domaine THz. Nous montrerons alors que le RbMnFe permet de générer des ondes THz. De plus, nous serons également amenés à mettre en place un dispositif de détection plus adapté au rayonnement THz.

---

### 5.6.1 Caractérisation de l'échantillon de RbMnFe dans le domaine THz

Pour mesurer les propriétés optiques linéaires du RbMnFe dans le domaine spectral THz, nous avons utilisé le montage de spectroscopie THz-TDS que nous avons présenté dans la partie 2.3.1. Les mesures sont faites sur une bande spectrale située entre 0.1 THz et 7.5 THz. Les résultats obtenus sont présentés en figure 5.27. Précisons que ces mesures sont réalisées sur une poudre de RbMnFe compactée en une pastille d'une épaisseur de 300  $\mu\text{m}$ . La pression appliquée pour obtenir cette pastille est de 4 kN. Sous cette forme, l'échantillon conserve ses propriétés de thermochromisme entre les phases HT et BT.

On note l'existence d'une bande d'absorption prononcée autour de 1.2 THz, vraisemblablement associé à un mode de résonance. Pour les fréquences comprises entre 1.7 THz et 4.5 THz, l'échantillon présente un faible niveau d'absorption. Au delà de 5 THz, l'absorption redevient significative.

On remarque également que les domaines et les pics d'absorption ont tendance à se déplacer en fonction de l'état HT ou BT de l'échantillon. On note en effet un léger déplacement en position pour le pic autour de 1.2 THz. Dans le domaine situé au delà de 5 THz, c'est la valeur de l'absorption qui varie, étant plus importante dans l'état basse température que dans l'état haute température.

D'après la figure 5.27.c, l'indice de réfraction du RbMnFe semble présenter de très faibles variations entre 1.5 et 7 THz. La valeur de l'indice de réfraction dans cette bande spectrale est de  $n = 1.87-2$ . En deçà de 1.5 THz, il varie fortement et de manière abrupte atteignant une valeur maximale de  $n = 6.6$  à 0.36 THz.

En outre, l'état HT ou BT de l'échantillon ne semble pas avoir d'influence significative sur l'indice de réfraction. Sur tout le domaine spectral analysé, on observe une variation maximale de l'ordre de 2 % entre les phases HT et BT.

Ainsi, ces données spectroscopiques nous renseignent sur le fait que notre échantillon n'est pas entièrement transparent dans le domaine THz. Cependant, la bande 1.7-4.5 THz, soit une majeure partie du domaine analysé, est transparente du point de vue du RbMnFe. De plus, si notre échantillon parvient à émettre un signal dans le domaine spectral qui nous intéresse, il est fort probable que ce dernier soit large bande donc, même si une partie du signal est absorbée et n'est pas mesurable, une grande partie pourra malgré tout être détectée. Ajoutons également que la présence de bandes d'absorption marquées dans les spectres THz n'est pas rédhibitoire pour la génération d'onde THz. On peut en effet citer l'exemple des cristaux organiques DAST (4-diméthylamino-N-méthyl 4-stilbazolium tosylate), qui sont utilisés pour la génération THz, tout en présentant des bandes d'absorption dans ce domaine [101] [102] [103]. Il s'agit désormais de mettre en place le dispositif expérimental qui nous permettra de générer un rayonnement THz issu d'un échantillon de RbMnFe mais aussi de le détecter.



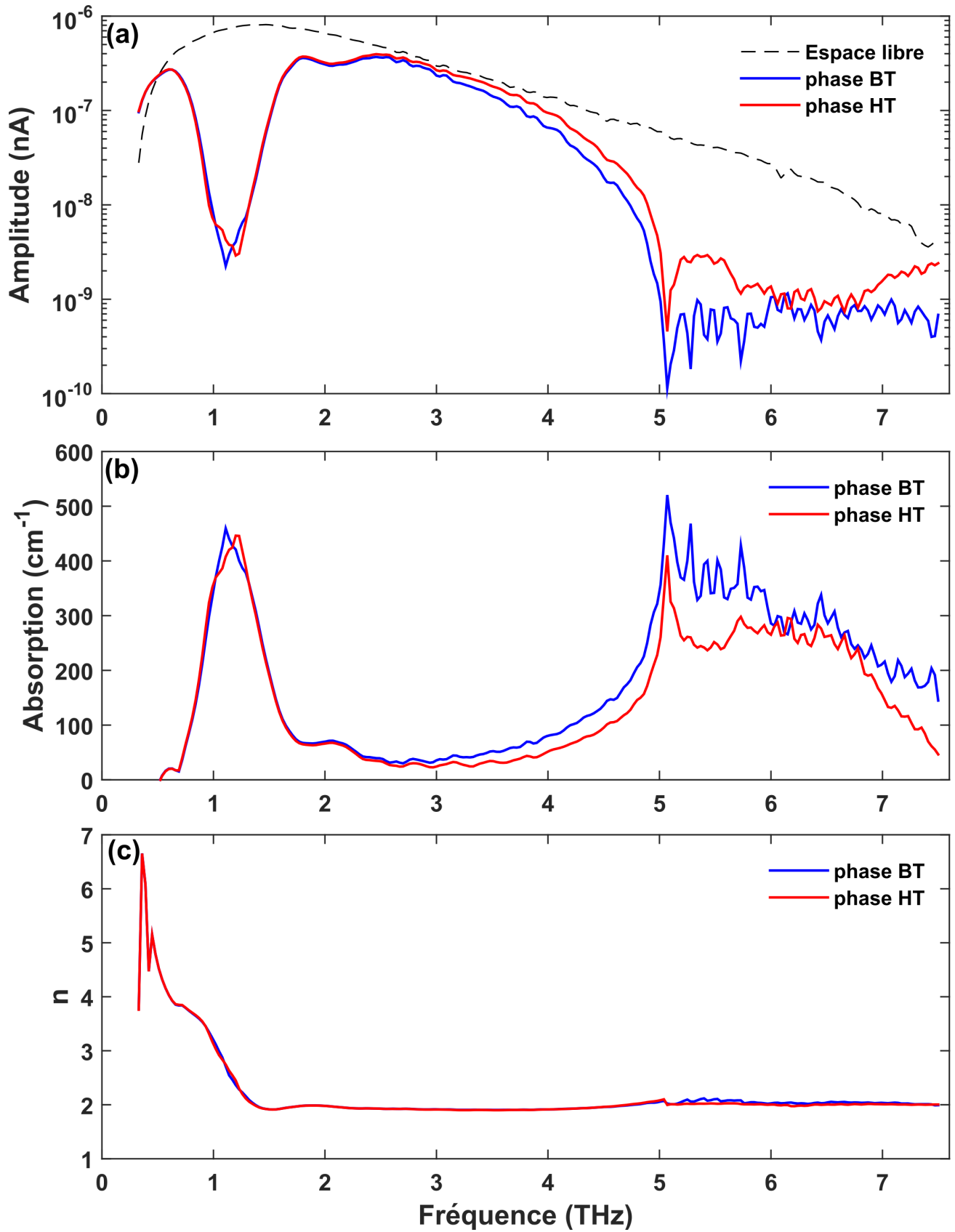
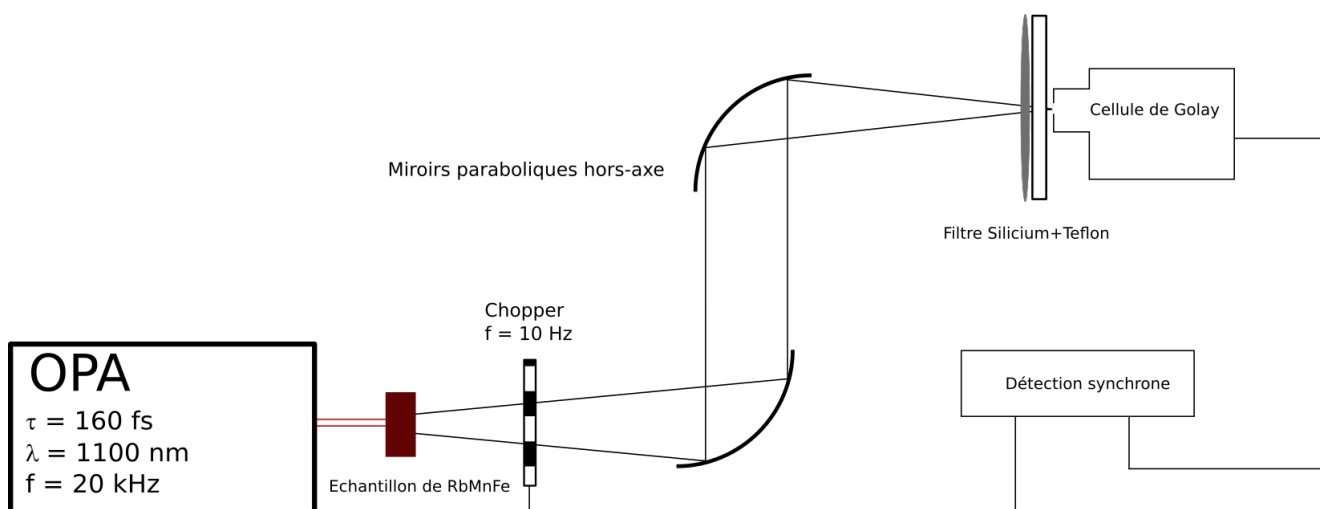


Figure 5.27 – Spectre transmis par un échantillon de RbMnFe dans le domaine THz (a) et évolution de son absorption (b) et de son indice de réfraction (c).

## 5.6.2 Dispositif expérimental de génération et de détection du rayonnement THz dans le RbMnFe

Le dispositif expérimental mis en place pour la génération d'impulsions THz reprend la même base que celui utilisé pour la génération des signaux harmoniques. La figure 5.28 présente le schéma du montage utilisé.



**Figure 5.28** – Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour la génération et la détection THz avec du RbMnFe.

Les impulsions excitant l'échantillon RbMnFe sont délivrées par notre OPA à une cadence de 20 kHz. Ces impulsions sont centrées à 1100 nm et ont une durée de 160 fs. Le diamètre du faisceau issu de l'OPA est de  $\sim 1$  mm et est envoyé directement sur l'échantillon.

Le signal THz généré est transmis par l'échantillon puis collecté par un premier miroir parabolique hors-axe, de focale  $f = 20$  cm. Le faisceau THz est alors collimaté vers un second miroir, identique. Ce dernier permet de focaliser le rayonnement THz sur le détecteur.

Le détecteur utilisé est une cellule de Golay Tydex GC-1P. Cet appareil est un détecteur dit opto-acoustique, constitué d'une fenêtre absorbante dans l'infrarouge (ici du polyéthylène haute densité), d'une chambre remplie d'un gaz et d'une membrane flexible. Cette membrane est initialement éclairée par un faisceau laser interne à l'appareil. Une photodiode, également dans l'appareil, reçoit ce signal. Lorsqu'un rayonnement est absorbé, le gaz chauffe et se dilate provoquant le mouvement de la membrane, modifiant alors le signal détecté par la photodiode. Ce déplacement est ensuite convertit en courant électrique qui permet de quantifier l'énergie de l'onde incidente. Le signal électrique alors obtenu par la cellule de Golay est transmis à un système de détection synchrone (lock-in amplifier) Stanford Instruments SR830.

La synchronisation du dispositif est assurée par un chopper disposé immédiatement après l'échantillon et relié à la détection synchrone. Le signal de pompe est modulé à une fréquence de 10 Hz.

La cellule de Golay est un instrument fragile et très sensible. Nous devons donc prendre des précautions particulières lors de nos mesures. Pour éviter tout échauffement parasite de la cellule de Golay, un filtre constitué d'un wafer de Silicium accolé à un morceau de Teflon est disposé à l'entrée de la cellule. Ces deux matériaux offrent un bon niveau de transmission dans le domaine THz et ils coupent efficacement tout rayonnement parasite issu directement du laser, qui pour-

---

raient altérer les signaux enregistrés.

Avant de procéder à une quelconque mesure, nous avons vérifié qu'en l'absence d'échantillon, aucun signal n'est détecté par notre montage expérimental. Cette vérification indique que le système de filtrage mis en place assure que le signal détecté résulte bien de l'interaction du faisceau et correspond à un signal dans la gamme spectrale du THz.

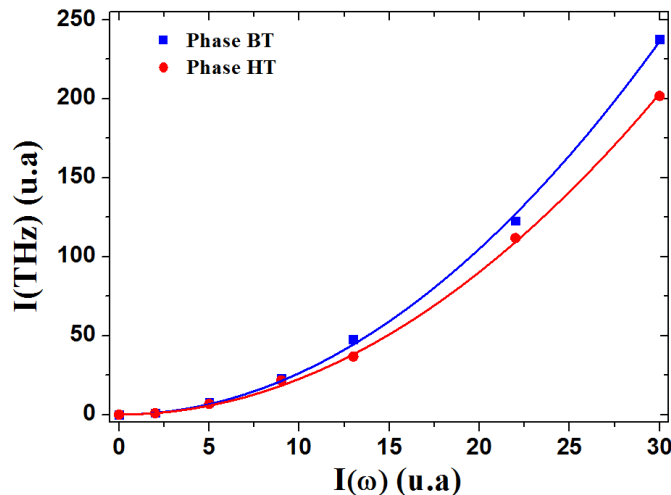
En outre, nous savons qu'un cristal de ZnTe permet de générer un rayonnement THz. Afin de tester notre dispositif expérimental, on procède en premier lieu à la détection d'un tel signal lorsque l'échantillon est remplacé par un échantillon de ZnTe.

Une fois le dispositif expérimental testé, nous pouvons mesurer les signaux générés par le RbMnFe.

### 5.6.3 Résultats expérimentaux et discussion.

On éclaire l'échantillon avec un faisceau laser dont la puissance moyenne maximale est de 44 mW. Compte tenu des paramètres des impulsions, ceci correspond à une énergie de  $2.2 \mu\text{J}$ . Le faisceau mesurant 1 mm de diamètre, la densité d'énergie associée est de  $2.78 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ . On vérifie qu'on est en dessous du seuil de transition BT  $\rightarrow$  HT, situé à  $21.4 \mu\text{J}/\text{mm}^2$  (Chapitre 5.4).

Dans ces conditions, la détection synchrone affiche un signal de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{V}$ . Le rayonnement électromagnétique détecté par la cellule de Golay est de très faible amplitude. Afin de déterminer la nature de ce rayonnement, on se propose, comme nous l'avons fait précédemment, d'établir la loi d'évolution du signal mesuré en fonction de la puissance incidente sur l'échantillon. En effet, la génération de rayonnement THz étant issue d'un effet non-linéaire d'ordre 2, la loi d'évolution devrait être quadratique. La figure 5.29 confirme que c'est effectivement le cas, ce qui nous pousse à en conclure que nous sommes bien en présence d'un rayonnement THz.



**Figure 5.29** – Évolution du signal THz enregistré par la cellule de Golay en fonction de la puissance incidente sur l'échantillon.

La loi d'évolution enregistrée dans les deux états de phase indique, à première vue que le maximum de signal est obtenu dans la phase basse température. Or, nous avons établi que, dans le cas de la génération de second harmonique, c'est dans la phase haute température qu'on enregistre les signaux les plus importants. Cependant, nous devons prendre en compte le fait que, d'une part, la différence de niveau entre les signaux THz de l'état HT et de l'état BT est très mince et,

---

d'autre part, que les signaux enregistrés sont de très faible amplitude. Il devient alors délicat et peu pertinent de conclure quant à la phase donnant de signal THz de plus grande intensité. Aussi, à partir des données de calibration fournies par le constructeur de la cellule de Golay, nous sommes en mesure de quantifier le signal enregistré. Pour une puissance moyenne incidente sur l'échantillon de 44 mW, correspondant à une énergie par impulsion de  $2.2 \mu\text{J}$ , l'énergie de l'impulsion THz correspondante est de l'ordre de 0.11 nJ, ce qui donne un rendement de conversion de  $5.10^{-5}$ . A titre de comparaison, un cristal de ZnTe d'1 mm d'épaisseur taillé  $\langle 110 \rangle$  a pu donner un rendement de conversion de l'ordre de  $10^{-5}$ , lorsque irradié par une onde à 800 nm d'une durée de 120 fs.

Il est intéressant de noter que cette valeur est bien supérieure à la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 enregistrée pour le phénomène de SHG. Dans ce dernier cas, notre échantillon était disposé dans une configuration en réflexion, le phénomène résultant était donc de la SHG de surface. Dans le cas du rayonnement THz, les essais que nous avons effectués en réflexion n'ont pas permis d'enregistrer de signaux. Aidé par la transparence de notre matériau dans cette gamme spectrale, nous avons utilisé une configuration en transmission. Les effets non-linéaires se produisent alors dans le volume du matériau et ceci permet d'expliquer la disparité importante des susceptibilités non-linéaires mesurées.

A titre de perspective, on pourrait envisager de mesurer la génération de second harmonique dans la gamme spectrale que nous avons étudiée et dans une configuration en transmission. La comparaison de ces données avec celles obtenues dans le domaine THz serait alors plus pertinente. On relèvera finalement une interrogation non résolue : quelle est la fréquence des impulsions THz enregistrées ? Le dispositif expérimental utilisé nécessiterait des améliorations pour répondre à cette question. On peut jusque ici uniquement affirmer que nous sommes bien en présence d'un rayonnement THz, ceci ayant été démontré par la loi d'évolution quadratique de la figure 5.29.

## 5.7 Photo-commutation du RbMnFe et modulation de ses propriétés non-linéaires

Les signaux de la SHG et de la THG du RbMnFe nous ont permis de caractériser les effets non-linéaires d'ordre 2 et 3 dans ce matériau en fonction de la phase HT ou BT dans laquelle il se trouve.

Dans le cas de la SHG, après calibration des signaux enregistrés, nous avons établi que l'intensité générée est plus importante dans l'état HT que dans l'état BT. Dans le cas de la THG, cette disparité existe aussi quoique moins prononcée. Ce constat ouvre une perspective intéressante.

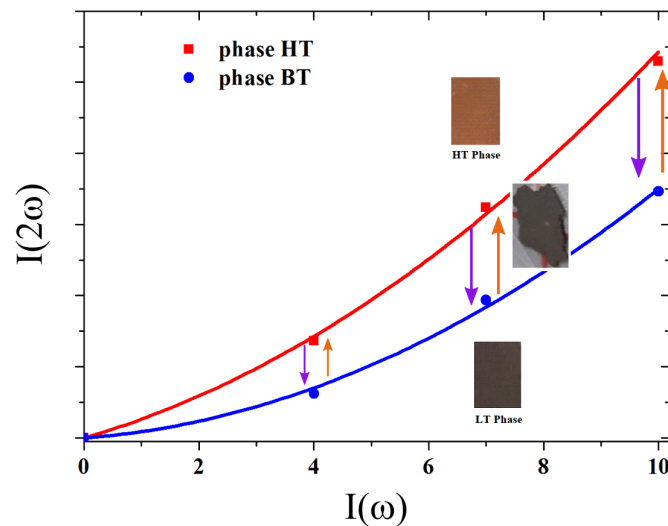
En effet nous l'avons vu au début de cette étude, le RbMnFe est photo-commutable. Visuellement, il présente un changement de couleur très prononcé lors du passage d'une phase à l'autre. Nous venons, de plus, de déterminer que cette transition se manifeste également dans le changement des propriétés non-linéaires de l'échantillon. La combinaison de ces deux effets peut alors donner lieu à la modulation des effets non-linéaires, par la transition de phase.

Prenons l'échantillon de RbMnFe dans un état de phase donné. Pour une longueur d'onde fondamentale dans l'infrarouge, il émet un signal de second harmonique et un signal de troisième harmonique. En conservant cette même longueur d'onde, on peut alors moduler l'intensité des signaux harmoniques générés simplement en initiant la transition de phase, en le chauffant au delà de 298 K, pour la transition BT  $\rightarrow$  HT ou en le refroidissant en deçà de 228 K pour la transition

HT  $\rightarrow$  BT (Figure 5.5). On peut schématiser ce principe par la figure 5.30. On voit alors que, à différentes intensités  $I(\omega)$ , nous sommes en mesure de faire varier l'intensité générée  $I(2\omega)$  en faisant transiter le matériau. Nous avons également constaté précédemment que le faisceau laser a la capacité de faire transiter localement l'échantillon de la phase BT à la phase HT. L'énergie lumineuse étant absorbée, un échauffement local y est associé et, si la température est amenée au delà de 298 K, alors l'échantillon transite.

Ainsi, en considérant le cas où l'échantillon serait initialement dans la phase BT, il est possible de moduler ses effets non-linéaires tout en mesurant les intensités générées. La transition de phases est alors assurée le faisceau laser. Ceci permet alors d'induire la transition et de suivre le changement de l'intensité harmonique simultanément.

Cette méthode présente alors l'avantage de ne modifier que la partie ciblée de l'échantillon, le reste conservant ses propriétés initiales. En revanche, il n'est pas possible, par cette méthode, d'obtenir un effet réversible, en effet, l'application du faisceau laser ne permet de passer que de la phase basse température à la phase haute-température, mais pas l'inverse. La génération d'onde THz par le RbMnFe a également pu être démontrée. Le principe de modulation des effets non-linéaires par le changement de phase est également applicable dans ce domaine. Cependant, la différence d'intensité des signaux THz en phase HT et BT est très faible, ce qui rend la mesure de la modulation plus délicate que dans les cas de la génération de seconde et troisième harmonique.



**Figure 5.30** – Illustration de la modification des propriétés non-linéaires de l'échantillon de RbMnFe par sa transition de phase, pouvant être photo-induite.

---

## 5.8 Conclusion

L'analogie du Bleu de Prusse RbMnFe est un matériau ayant la capacité de transiter entre deux phases HT et BT. Nous avons caractérisé les propriétés optiques non-linéaires d'ordre deux et trois de notre composé, et nous avons montré que l'on pouvait tirer partie de sa capacité de photo-commutation. Notre étude s'est alors avérée riche en résultats.

En nous basant sur les travaux déjà réalisés sur ce composé, en particulier sa capacité à générer des signaux de second harmonique, mais aussi en considérant la structure cristalline du RbMnFe qui est similaire à celle du ZnTe et du GaP, notre objectif était de générer des impulsions THz grâce à ce matériau.

Dans un premier temps et afin de pousser plus loin les mesures préalablement effectuées, nous avons montré que le RbMnFe peut générer de la second harmonique sur une large gamme spectrale située dans le domaine infrarouge. Nous avons alors vu, après calibration de nos signaux, que les phases HT et BT fournissaient des signaux de second harmonique de différentes amplitudes.

Au cours des expériences, il s'est avéré que notre échantillon avait également la capacité de générer des signaux de troisième harmonique, nous nous sommes alors intéressés au phénomène et en avons déduit de nouveau, un comportement différent dans la phase HT et la phase BT.

Les étapes de calibration qui nous ont permis de caractériser clairement les signaux enregistrés nous ont permis de quantifier les non-linéarités optiques du second et troisième ordre du RbMnFe à travers des paramètres  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$ .

Enfin, en adaptant notre montage expérimental, nous avons été en mesure de générer et d'enregistrer des signaux dans le domaine THz, issus de notre échantillon.

L'association de la photo-commutation et des propriétés optiques non-linéaires du RbMnFe donne lieu à des perspectives intéressantes. Tout d'abord, on pourrait caractériser la phase du matériau en fonction des signaux de seconde et troisième harmonique enregistrés. En effet, en tabulant des signaux de référence, il serait possible de distinguer la phase du matériau dans des zones très localisées et inaccessibles à la vision directe. En fonction des signaux obtenus, on déterminerait si le matériau est en phase HT ou BT.

Aussi, les propriétés non-linéaires du RbMnFe étant différentes dans les états HT et BT, il est possible de moduler ces propriétés simplement en faisant transiter le matériau entre ses deux phases de manière réversible. Dans le cas de la transition BT  $\rightarrow$  HT, il est possible d'effectuer cette modulation en utilisant uniquement le faisceau laser.

Enfin, les données obtenues dans le domaine THz sont prometteuses cependant, la mise en place d'un dispositif expérimental plus performant serait intéressant, en particulier afin de déterminer précisément les fréquences générées.

Rappelons également que les mesures effectuées ici sont faites sur un échantillon sous forme de poudre. La synthèse d'un mono-cristal de RbMnFe représente alors un développement intéressant attendu. Sous cette forme, on s'attend à obtenir des résultats expérimentaux plus précis, en particulier dans le domaine THz où les amplitudes enregistrées ont certes permis de déterminer la nature du rayonnement mais restent difficilement exploitables.

# Conclusion et perspectives

Les matériaux à transition de phase ont montré leur intérêt en perspectives d'applications concrètes. Plus particulièrement, dans le domaine du stockage de l'information, le fait de pouvoir inscrire et effacer des données en faisant photo-commuter les matériaux ouvre des perspectives de miniaturisation indéniables. En effet, les données étant conservées dans des volumes à l'échelle moléculaire, l'obtention de grandes densités d'information devient une réalité. De plus, les cinétiques mises en jeu étant courtes, l'intérêt industriel et grand public de ces matériaux se voit renforcé.

Dans cette thèse, nous avons mis en oeuvre différents bancs de mesures expérimentaux destinés à caractériser des matériaux à transition de phase et à transition de spin. Nous en avons alors pu obtenir des informations intéressantes.

Dans un premier temps, nous avons étudié la photo-commutation entre deux états de spin du  $[Fe(PM - BiA)_2(NCS)_2]$  et le  $[Fe(PM - PEA)_2(NCS)_2]$ .

En utilisant les outils que sont la spectroscopie Raman et la spectroscopie THz-TDS, nous avons pu détecter les modifications qui se manifestent lors de la transition de spin, plus particulièrement au niveau des modes de vibration des complexes. Les états HS et BS de ces composés présentent des variations marquées de leurs modes de vibrations. La connaissance des phénomènes mis en jeu à l'échelle moléculaire et révélés par nos bancs de mesures spectroscopiques est importante, dans la mesure où cela permet de mieux comprendre la transition de spin.

Nous avons également pu démontrer que la méthode numérique de la DFT pouvait s'approcher au mieux des données expérimental et se veut un outil puissant pour simuler le phénomène de transition de spin. Ceci peut mener à la synthèse de nouveaux complexes dont le comportement aura été prédit.

Par la suite, nous avons étudié la transition photo-thermo-induite dans des matériaux à transition de spin dispersés dans une matrice polymère.

Nous avons alors démontré que l'absorption de l'énergie lumineuse par les polymères permet de faire transiter dans l'état HS les composés en induisant une élévation locale de température. En nous basant sur des mesures des cinétiques des transitions mises en jeu, nous avons alors pu décrire un modèle physique permettant de comprendre clairement les mécanismes conduisant à la transition dans ce type d'échantillons.

La mise en oeuvre de cet astucieux principe nous a alors permis de procéder à une phase applicative résultant de nos mesures expérimentales. Ainsi avons-nous démontré qu'il est possible d'écrire optiquement, de stocker et d'effacer des informations dans des matériaux à transition de spin dispersés dans une matrice polymère, en exploitant l'interaction entre le rayonnement et la matrice hôte. Nous soulignons au passage les potentialités offertes par ce type de matériau dans le domaine du stockage d'information par voie optique.

---

Nous avons ensuite étendu notre champs de recherche plus généralement vers les matériaux à transition de phase. A ce titre, le  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , matériau autorisant une photo-commutation réversible, a fait l'objet d'une étude détaillée.

En appliquant une méthode de réflectométrie pompe-sonde résolue en temps, nous avons déterminé les cinétiques liées aux transitions de la phase métallique  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  à la phase semi-conductrice  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  et inversement. Nous avons déterminé que, lorsque l'échantillon est soumis à des impulsions laser nanosecondes, la première transition s'effectue en 900 ns tandis que la seconde se produit en 20 ns. Nous expliquons cette différence principalement par l'existence, dans le premier cas, d'une chaleur latente, maintenant le composé dans la phase  $\alpha$ - et nécessitant un temps supplémentaire pour se dissiper.

En outre, nous avons de nouveau pu voir que la spectroscopie Raman est un outil très utile pour la caractérisation des différentes phases d'un tel matériau.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude du  $\text{RbMnFe}$ , un analogue du bleu de Prusse. Notre échantillon présente également la propriété intéressante de commuter entre un état haute température et un état basse température. Chacune de ses phases se démarque par une structure cristalline différente : cubique  $F\bar{4}3m$  en phase HT et tétragonale  $I\bar{4}m2$  phase BT. En raison de la structure cristalline cubique  $F\bar{4}3m$  du  $\text{RbMnFe}$ , nous avons rapidement fait le rapprochement avec d'autres cristaux non-linéaires tels que le  $\text{ZnTe}$  ou le  $\text{GaP}$ . L'étude des propriétés optiques non-linéaires de  $\text{RbMnFe}$  a alors constitué l'objet principal de notre étude.

Après avoir vérifié que notre échantillon peut en effet générer un signal de seconde harmonique, nous avons étendu le domaine spectral d'étude pour couvrir une large gamme dans l'infrarouge. Nous savons donc avec certitude que la génération de seconde harmonique est possible dans ce composé entre 1100 nm et 1750 nm.

Au cours de nos expériences, il s'est avéré que le  $\text{RbMnFe}$  pouvait également générer des signaux de troisième harmonique, que nous nous sommes alors attelé à caractériser. Ces signaux, obtenus entre 1200 nm et 2400 nm ont des intensités élevées et sont clairement visibles à l'oeil nu.

Ensuite, dans le but de caractériser les différences entre les phases HT et BT, nous avons procédé à une étape de calibration, basée sur les données connues d'une autre assemblage de cristaux non-linéaires, le  $\text{ZnSe}$ . Cette calibration a mis en évidence les caractéristiques de chaque phase, du point de vue des signaux harmoniques générés et nous a aussi permis de définir la non-linéarité du matériau à travers les paramètres  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$ . Les susceptibilités non-linéaires d'ordre 2 et 3 sont variables en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de l'état de phase du composé.

La dernière étape de cette étude consistait à vérifier si le  $\text{RbMnFe}$  a la capacité de générer un rayonnement dans le domaine THz. En modifiant notre montage expérimental préalablement utilisé, nous avons pu démontrer que c'est effectivement le cas cependant, les signaux détectés restent faibles et difficilement exploitables.



---

## Perspectives

Les travaux effectués sur les composés  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  et  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  ont donné des résultats intéressants. Les calculs de DFT ont permis de s'approcher du modèle expérimental mais des améliorations sont envisageables. Tout d'abord, pour le  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ , les résultats obtenus par simulation n'offraient pas une convergence satisfaisante ; c'est un point qui est en cours de résolution.

Aussi, une modélisation complète de la maille cristalline des composés permettrait de ne négliger aucun effet lié aux vibrations intermoléculaires et aux vibrations du réseau, ce qui mènerait, à n'en pas douter, à des résultats encore plus proche de la réalité.

Comme nous l'avons vu en fin de chapitre 4, le  $Ti_3O_5$  fait encore l'objet d'études poussées, ce qui a amené S. Ohkoshi & al. à démontrer l'utilité de ce composé pour le stockage de l'énergie. Concernant les cinétiques de photo-commutation que nous avons enregistrées, le banc de mesure expérimental pourrait être adapté pour détecter les phénomènes se produisant à des échelles de temps plus courtes que la nanoseconde. En effet, nous n'excluons pas la possibilité que d'autres phénomènes dirigeant la transition de phase se produisent à l'échelle picoseconde voire femtoseconde. De telles données conduirait alors à un modèle physique plus complet et précis.

Aussi, les spectres Raman que nous avons enregistré dans les différentes phases gagneraient à bénéficier d'une étude plus poussée, par exemple en procédant à l'attribution des modes. Ceci pourrait apporter des informations complémentaires aidant à une meilleure compréhension et exploitation du phénomène de transition de phase dans le  $Ti_3O_5$ .

L'étude réalisée sur le  $RbMnFe$  nous a permis de récolter des nombreuses données très intéressantes. Pour de futures études sur ce composé, il serait intéressant en phase basse-température, d'ajouter un cryostat qui permettrait de s'affranchir de certaines précautions que nous prenons pour éviter de faire transiter notre matériau avec le faisceau laser.

Dans le domaine THz, un dispositif expérimental permettant de caractériser spectralement les rayonnements générés serait une grande avancée. En effet, connaître précisément la gamme de fréquences mise en jeu est important pour toute application potentielle.

Pour finir, la synthèse d'un monocristal de  $RbMnFe$  serait très intéressant dans le cadres d'applications pratiques. Ceci représente un réel défi qui est actuellement en train d'être relevé.



# Annexe A

## Description schématique du fonctionnement de l'amplificateur paramétrique optique

L'OPA Orpheus est basé sur l'amplification paramétrique de signaux issus de la génération d'un continuum de lumière blanche. Pour expliquer le fonctionnement de l'OPA, nous nous basons sur la figure A.1 qui présente un schéma détaillé de l'appareil.

Le faisceau de pompe, issu du laser Pharos, est à une longueur d'onde de 1030 nm et a une durée d'impulsions de l'ordre de 200 fs. Les impulsions sont délivrées à une cadence maximale de 60 kHz. L'énergie maximale des impulsions est de 2 mJ tandis que la puissance maximale est de 20 W. Le faisceau est injecté dans l'oscillateur et passe par l'ouverture de l'iris A1 puis par une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ), notée RP1 qui permet de faire tourner la polarisation de l'onde incidente. Le cube polariseur P1 permet ensuite de séparer le faisceau dont une partie servira à la génération de second harmonique dans l'OPA et l'autre partie servira à la génération d'un continuum de lumière blanche.

**Génération d'un continuum de lumière blanche :** Après P1, une partie du faisceau de pompe est dirigée vers le rotateur de polarisation RP2. Il est ensuite réfléchi par les miroirs M1 et M2, placés sur une platine de translation contrôlée par ordinateur. Ceci permet de contrôler le chemin optique du faisceau de pompe et de le faire coïncider temporellement avec le continuum de lumière blanche dans le premier étage d'amplification.

La lentille L1 focalise ensuite le faisceau sur un cristal de saphir qui générera le continuum de lumière blanche. Après passage dans la lentille L2, le miroir dichroïque DM1 réfléchit le signal de pompe résiduel et laisse passer la lumière blanche. L'association des miroirs M3 et M4 redirige le continuum vers un cristal amplificateur non-linéaire NC1. L'élément TD pour *Temporal Dispersion*, disperse la lumière blanche temporellement. Ceci est dû à la différence de vitesse de groupe des différentes longueurs d'ondes comprises dans le continuum. Il est ainsi possible de sélectionner une gamme de longueurs d'onde spécifiques pour l'amplification, en déplaçant la platine de translation. Enfin, le miroir M4 réfléchit le continuum vers le premier étage d'amplification.

---

**Génération de second harmonique :** La seconde partie du faisceau, séparée par le polariseur P1, est dirigée vers le miroir M9. Ce faisceau constitue la majeure partie de l'énergie de pompe et sert à la génération de second harmonique. Le couple de lentilles L8-L9 constitue un télescope de collimation. Le ratio de réduction alors obtenu est dépendant de l'intensité de l'impulsion pompe et ceci est configuré lors de l'installation du dispositif.

Le cristal de génération de second harmonique HC2 est placé sur une monture rotative, contrôlée par ordinateur. Il est alors possible d'optimiser l'accord de phase dans le cristal pour obtenir une génération de second harmonique efficace ou, à l'opposé, désaccorder la phase pour atténuer le signal doublé en fréquence. Le faisceau pompe étant à 1030 nm, le second harmonique est à 515 nm.

Les miroirs M10 et M11 redirigent le faisceau vert sur un troisième rotateur de polarisation RP3 puis un polariseur P2 qui divise le signal : une partie servira au premier étage d'amplification, le second au deuxième étage.

### **Premier étage d'amplification :**

- *Premier passage :* L'impulsion pompe à 515 nm et le continuum de lumière blanche arrivent sur la lentille L4 et sont focalisés au même point sur le cristal NC1 dans lequel l'amplification a lieu. Après NC1, les faisceaux se séparent et atteignent la lentille L5.
- *Second passage :* Le continuum passe à travers DP1 (pour *Delay Plate*) qui décale temporellement ses composantes spectrales, puis par les miroirs M5 et M6 qui constituent un périscope ajustable manuellement. Ceci permettra d'ajuster grossièrement la coïncidence du second passage de la pompe et du continuum dans NC1. Un réglage plus fin est possible par la rotation de DP1, contrôlée par ordinateur.

Après le périscope, la lumière blanche amplifiée passe à travers DP1 une seconde fois puis est focalisée par L5, 5 mm en dessous du premier passage. La pompe à 515 nm arrive également une seconde fois sur L5. Son passage préalable par le périscope M16-M17 l'amène aussi 5 mm en dessous du premier passage.

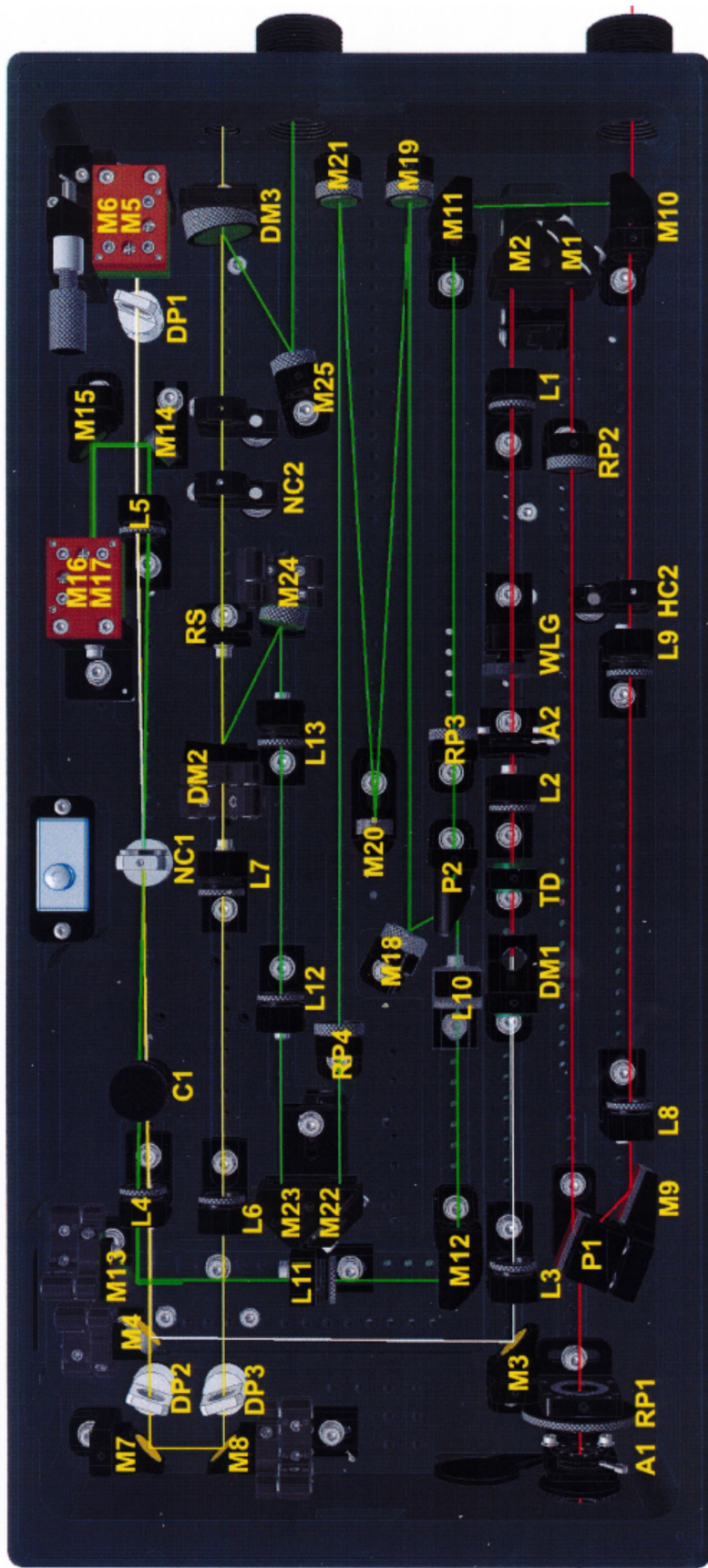
Le tout est focalisé sur NC1 au même niveau que le premier point de convergence. Ensuite, ils suivent le chemin des faisceaux incident, en sens inverse et traversent le compensateur C1. Ce cristal permet de compenser la dérive spatiale du continuum amplifié, due à la rotation du cristal non-linéaire NC1.

Le signal de pompe résiduel est réfléchi par le miroir M13 vers un bloqueur de faisceau (beam block).

### **Deuxième étage d'amplification :**

A la sortie du premier étage d'amplification, la partie amplifiée du continuum de lumière blanche passe à travers les lames à retard DP2 et DP3 dont la rotation est contrôlée par ordinateur. Elles sont utilisées pour ajuster finement le recouvrement temporel de la source (lumière blanche amplifiée) et des impulsions de pompes dans le cristal NC2. Le miroir dichroïque DM2 transmet le signal source et réfléchit la pompe. Après amplification dans le cristal non-linéaire, le rayonnement paramétrique est séparé de la pompe par le miroir dichroïque DM3 puis dirigé vers une sortie de l'appareil. C'est à ce niveau qu'on prélève les faisceaux laser utilisés dans les montages expérimentaux présentés dans le chapitre 5.

Les impulsions alors prélevées ont une durée d'environ 160 fs pour une puissance moyenne maximale de 160 mW.



**Figure A.1** – Représentation schématique de l’OPA Orheus de Light Conversion.  
 A - diaphragme C - compensateur DM - miroir dichroïque DP - lame à retard HC - cristal de génération d’harmoniques  
 L - lentille M - miroir NC - cristal non-linéaire P - polariseur RP - rotateur de polarisation (lame demi-onde)  
 TD - matériau à dispersion temporelle WLG - substrat de génération de lumière blanche.



# Annexe B

## Détermination des paramètres $\beta^{(2)}$ et $\beta^{(3)}$

### B.1 Pour la génération de second harmonique : $\beta^{(2)}$

En nous basant sur la figure 5.13.a, on peut écrire l'expression du signal de second harmonique généré dans une micro-cristallite à une position  $r$  tel que :

$$I_V^{(1)}(2\omega, r) \propto (T(\omega)I(\omega))^2 \quad (\text{B.1})$$

où  $T(\omega)$  est le coefficient de transmission à l'interface air-micro-cristallite et  $I(\omega)$  est l'intensité d'excitation à la fréquence  $\omega$ .

$I_V^{(1)}(2\omega, r)$  est ensuite réfléchi par l'interface micro-cristallite-air et se propage à nouveau dans la particule. Le signal devient alors :

$$I^{(1)}(2\omega, r) = R(2\omega)T(2\omega)e^{-\alpha(2\omega)r}I_V^{(1)}(2\omega, r) \quad (\text{B.2})$$

$$\propto R(2\omega)T(2\omega)e^{-\alpha(2\omega)r}(T(\omega)I(\omega))^2 \quad (\text{B.3})$$

$R(2\omega)$  et  $\alpha(2\omega)$  sont respectivement les coefficients de réflexion et d'absorption à la fréquence de second harmonique  $2\omega$

Dans l'expression précédente, nous avons négligé l'absorption de la particule à la fréquence fondamentale  $\omega$  ainsi que le signal harmonique généré par les réflexions multiples aux interfaces. En effet, en raison du faible coefficient de réflexion de l'interface air-micro-cristallite ( $R(\omega) \sim 0.02$ ), sa contribution est négligeable dans l'expression  $\sum_{n=2}^{\infty} (R^n(\omega)T(\omega)I(\omega))^2$ .

Cependant, ce signal est également réfléchi par la particule située en dessous de la première et est ensuite transmis par cette dernière. L'expression du signal devient alors :

$$I_{V,R}^{(1)}(2\omega, r) \propto R(2\omega)T^3(2\omega)e^{-\alpha(2\omega)r}I_V^{(1)}(2\omega, r) \quad (\text{B.4})$$

Finalement, le signal généré au sein de la première micro-cristallite s'écrit :

$$I^{(1)}(2\omega) = I_V^{(1)}(2\omega, r) + I_{V,R}^{(1)}(2\omega, r) \quad (\text{B.5})$$

$$= R(2\omega)T(2\omega)e^{-\alpha(2\omega)r}I_V^{(1)}(2\omega, r)(1 + T^2(2\omega)) \quad (\text{B.6})$$

Dans cette expression, on néglige les effets cohérents pouvant intervenir entre  $I_V^{(1)}(2\omega, r)$  et  $I_{V,R}^{(1)}(2\omega, r)$ . En effet, le signal  $I^{(1)}(2\omega)$  collecté par le photo-détecteur est le résultat du signal émis par un ensemble de particules orientées aléatoirement. De plus, le signal transmis par une micro-cristallite considérée peut interférer avec le signal généré par sa voisine dont la taille peut être légèrement différente.

Si on considère à présent un empilement de deux micro-cristallites (figure 5.13.b), intéressons nous au signal issu de celle située en dessous. Le signal d'excitation au niveau de cette seconde particule doit être transmis tout d'abord par les deux interfaces (air-particule puis particule-air) de la première cristallite puis par l'interface air-particule de la seconde cristallite. Le signal de second harmonique généré dans la seconde particule est alors tel que :

$$I_V^{(2)}(2\omega, r) \propto (T^3(\omega)I(\omega))^2 \quad (\text{B.7})$$

$$\propto T^4(\omega)I_V^{(1)}(2\omega, r) \quad (\text{B.8})$$

Ce nouveau signal est alors réfléchi par la seconde interface de cette seconde particule et ensuite transmis par la première particule :

$$I^{(2)}(2\omega, r) = R(2\omega)T^3(2\omega)e^{-2\alpha(2\omega)r}I_V^{(2)}(2\omega, r) \quad (\text{B.9})$$

De nouveau, ce signal est également réfléchi par une troisième micro-cristallite située en dessous. Le signal transmis par la première devient alors :

$$I_{V,R}^{(2)}(2\omega, r) \propto R(2\omega)T^5(2\omega)e^{-2\alpha(2\omega)r}I_V^{(2)}(2\omega, r) \quad (\text{B.10})$$

En conséquence, le signal généré par la seconde particule s'écrit :

$$I^{(2)}(2\omega) = I_V^{(2)}(2\omega, r) + I_{V,R}^{(2)}(2\omega, r) \quad (\text{B.11})$$

$$= R(2\omega)T^3(2\omega)e^{-2\alpha(2\omega)r}I_V^{(2)}(2\omega, r)(1 + T^2(2\omega)) \quad (\text{B.12})$$

$$\propto R(2\omega)T^4(\omega)T^3(2\omega)e^{-2\alpha(2\omega)r}(1 + T^2(2\omega)) \quad (\text{B.13})$$

Ainsi, de manière générale, le signal issu de la  $n^{\text{ième}}$  particule s'écrit alors :

$$I^{(n)}(2\omega) \propto R(2\omega)T^{4(n-1)}(\omega)T^{2n-1}(2\omega)e^{-n\alpha(2\omega)r}I_V^{(1)}(2\omega, r)(1 + T^2(2\omega)) \quad (\text{B.14})$$

Finalement, le signal de second harmonique généré par un empilement de M micro-cristallites superposées est donné par l'expression suivante :

$$I^{(T)}(2\omega) \propto I_V^{(1)}(2\omega, r) \left[ R(2\omega) (1 + T^2(2\omega)) \sum_{n=1}^M T^{4(n-1)}(\omega)T^{2n-1}(2\omega)e^{-n\alpha(2\omega)r} \right] \quad (\text{B.15})$$



On note alors le paramètre  $\beta^{(2)}$  tel que

$$\beta^{(2)} = R(2\omega) (1 + T^2(2\omega)) \sum_{n=1}^M T^{4(n-1)}(\omega) T^{2n-1}(2\omega) e^{-n\alpha(2\omega)r} \quad (\text{B.16})$$

## B.2 Pour la génération de troisième harmonique : $\beta^{(3)}$

Une démarche similaire à celle de la section précédente donne les résultats suivants en considérant la génération de troisième harmonique.

Pour la première particule on a :

$$I_V^{(1)}(3\omega, r) \propto (T(\omega)I(\omega))^3 \quad (\text{B.17})$$

$$\text{et } I_{V,R}^{(1)}(2\omega, r) \propto R(3\omega)T^3(3\omega)e^{-\alpha(3\omega)r}I_V^{(1)}(3\omega, r) \quad (\text{B.18})$$

Alors le signal de THG dans la première particule est :

$$I^{(1)}(3\omega) = I_V^{(1)}(3\omega, r) + I_{V,R}^{(1)}(3\omega, r) \quad (\text{B.19})$$

$$= R(3\omega)T(3\omega)e^{-\alpha(3\omega)r}I_V^{(1)}(3\omega, r)(1 + T^2(3\omega)) \quad (\text{B.20})$$

Pour la seconde particule, on a :

$$I_v^{(2)(3\omega, r)} \propto (T^3(\omega)I(\omega))^3 \quad (\text{B.21})$$

$$\propto T^6(\omega)I_V^{(1)}(3\omega, r) \quad (\text{B.22})$$

Et :

$$I^{(2)}(3\omega, r) = R(3\omega)T^3(3\omega)e^{-2\alpha(3\omega)r}I_V^{(2)}(3\omega, r) \quad (\text{B.23})$$

En considérant le signal réfléchi par une troisième micro-cristallite :

$$I_{V,R}^{(2)}(3\omega, r) \propto R(3\omega)T^5(3\omega)e^{-2\alpha(3\omega)r}I_V^{(2)}(3\omega, r) \quad (\text{B.24})$$

Le signal généré par la seconde particule est alors :

$$I^{(2)}(3\omega) = I_V^{(2)}(3\omega, r) + I_{V,R}^{(2)}(3\omega, r) \quad (\text{B.25})$$

$$= R(3\omega)T^3(3\omega)e^{-2\alpha(3\omega)r}I_V^{(2)}(3\omega, r)(1 + T^2(3\omega)) \quad (\text{B.26})$$

$$\propto R(3\omega)T^6(\omega)T^3(3\omega)e^{-2\alpha(3\omega)r}(1 + T^2(3\omega)) \quad (\text{B.27})$$

---

En généralisant à une n<sup>ième</sup> particule on obtient :

$$I^{(n)}(3\omega) \propto R(3\omega)T^{6(n-1)}(\omega)T^{2n-1}(3\omega)e^{-n\alpha(3\omega)r}I_V^{(1)}(3\omega, r)(1 + T^2(3\omega)) \quad (\text{B.28})$$

Finalement, le signal de troisième harmonique généré par un empilement de M micro-cristallites superposées est donné par :

$$I^{(T)}(3\omega) \propto I_V^{(1)}(3\omega, r) \left[ R(3\omega) (1 + T^2(3\omega)) \sum_{n=1}^M T^{6(n-1)}(\omega)T^{2n-1}(3\omega)e^{-n\alpha(3\omega)r} \right] \quad (\text{B.29})$$

On note alors le paramètre  $\beta^{(3)}$  tel que

$$\boxed{\beta^{(3)} = R(3\omega) (1 + T^2(3\omega)) \sum_{n=1}^M T^{6(n-1)}(\omega)T^{2n-1}(3\omega)e^{-n\alpha(3\omega)r}} \quad (\text{B.30})$$





# Références bibliographiques

- [1] S. Hudgens and B. Johnson. Overview of Phase-Change Chalcogenide Nonvolatile Memory Technology. *MRS Bulletin*, 29 :829–832, 11 2004.
- [2] L. Cambi and A. Gagnasso. Iron dithiocarbamates and nitrosodithiocarbamates. *Atti Acad. Lincei*, 13 :809–813, 1931.
- [3] J. Griffith. On the magnetic properties of some haemoglobin complexes. *Proceedings of the Royal Society of London. A : Mathematical and Physical Sciences*, 235(1200) :22–36, 1956.
- [4] C.J. Ballhausen and A. D. Liehr. Some comments on the anomalous magnetic behavior of certain Ni(II) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 81(3) :538–543, 1959.
- [5] D. H. Busch R. C. Stoufer and W. B. Bradley. Unusual magnetic properties of some six-coordinated cobalt (II) complexes-electronic isomers. *Journal of the American Chemical Society*, 83(17) :3732–3734, 1961.
- [6] W. A. Baker Jr. and H. M. Bobonich. Magnetic properties of some high-spin complexes of iron (II). *Inorganic Chemistry*, 3(8) :1184–1188, 1964.
- [7] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, and A. H. White. Anomalous Behaviour at the  ${}^6A_1$ - ${}^2T_2$  Crossover in Iron (III) Complexes. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 280(1381) :235–257, 1964.
- [8] P. Gülich. Structure and Bonding. *Springer-Verlag, Berlin*, 44, 1981.
- [9] O. Kahn. *Molecular magnetism*. VCH, 1993.
- [10] C. P. Slichter and H. G. Drickamer. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5) :2142–2160, 1972.
- [11] S. Decurtins, P. Gülich, CP. Kohler, H. Spiering, and A. Hauser. Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex : The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system. *Chemical Physics Letters*, 105(1) :1 – 4, 1984.
- [12] Andreas Hauser, Philipp Gülich, and Hartmut Spiering. High-spin to low-spin relaxation kinetics and cooperative effects in the hexakis(1-propyltetrazole)iron bis(tetrafluoroborate) and  $[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)_6](BF_4)_2$  (ptz = 1-propyltetrazole) spin-crossover systems. *Inorganic Chemistry*, 25(23) :4245–4248, 1986.
- [13] Andreas Hauser. Intersystem crossing in the  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  spin crossover system (ptz=1-propyltetrazole). *The Journal of Chemical Physics*, 94(4) :2741–2748, 1991.
- [14] J.J. McGarvey and I. Lawthers. Photochemically-induced perturbation of the  ${}^1A$ - ${}^5T$  equilibrium in FeII complexes by pulsed laser irradiation in the metal-to-ligand charge-transfer absorption band. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16) :906–907, 1982. cited By 20.

- 
- [15] Coen De Graaf and Carmen Sousa. On the role of the metal-to-ligand charge transfer states in the light-induced spin crossover in FeII (bpy)<sub>3</sub>. *Int. J. Quantum Chem.*, 111(13) :3385–3393, 2011.
- [16] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, and J. Jortner. Spin conversion processes in solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 102(9) :2918–2923, 1980. cited By 117.
- [17] C.-L. Xie and D.N. Hendrickson. Mechanism of spin-state interconversion in ferrous spin-crossover complexes : Direct evidence for quantum mechanical tunneling. *Journal of the American Chemical Society*, 109(23) :6981–6988, 1987. cited By 53.
- [18] A. Hauser, J. Jęftić, H. Romstedt, R. Hinek, and H. Spiering. Cooperative phenomena and light-induced bistability in iron(II) spin-crossover compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 190-192 :471–491, 1999. cited By 200.
- [19] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, and O. Kahn. Structural, Magnetic, and Photomagnetic Studies of a Mononuclear Iron(II) Derivative Exhibiting an Exceptionally Abrupt Spin Transition. Light-Induced Thermal Hysteresis Phenomenon. *Inorganic Chemistry*, 37(17) :4432–4441, 1998. cited By 277.
- [20] Jean-Baptiste Gaudry, Laurence Capès, Pierre Langot, Sylvia Marcen, Matthias Kollmannsberger, Olivier Lavastre, Eric Freysz, Jean-François Létard, and Olivier Kahn. Second-order non-linear optical response of metallo-organic compounds : towards switchable materials. *Chemical Physics Letters*, 324(5â6) :321 – 329, 2000.
- [21] E. Freysz, S. Montant, S. Létard, and J.-F. Létard. Single laser pulse induces spin state transition within the hysteresis loop of an Iron compound. *Chemical Physics Letters*, 394(4â6) :318 – 323, 2004.
- [22] J. Degert, N. Lascoux, S. Montant, S. Létard, E. Freysz, G. Chastanet, and J.-F. Létard. Complete temperature study of the relaxation from the high-spin state to low-spin state in a strongly cooperative spin crossover compound . *Chemical Physics Letters*, 415(4â6) :206 – 210, 2005.
- [23] C. Roux J. Zarembowitch. Complexes métal de transition-ligands et utilisation de ceux-ci pour le stockage optique d’informations, 1992.
- [24] Jacqueline Zarembowitch, Cecile Roux, Marie-Laure Boillot, Renée Claude, Jean-Paul Itie, Alain Polian, and Michele Bolte. Temperature-, Pressure- and Light-Induced Electronic Spin Conversions in Transition Metal Complexes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 234(1) :247–254, 1993.
- [25] Cecile Roux, Jacqueline Zarembowitch, Bernard Gallois, Thierry Granier, and Renée Claude. Toward Ligand-Driven Light-Induced Spin Changing. Influence of the Configuration of 4 Styrylpyridine (stpy) on the Magnetic Properties of FeII(stpy)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub> Complexes. Crystal Structures of the Spin-Crossover Species Fe(trans-stpy)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub> and of the High-Spin Species Fe(cis-stpy)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>. *Inorganic Chemistry*, 33(10) :2273–2279, 1994.
- [26] Marie-Laure Boillot, Sylvie Chantraine, Jacqueline Zarembowitch, Jean-Yves Lallemand, and Joelle Prunet. First ligand-driven light-induced spin change at room temperature in a transition-metal molecular compound. *New J. Chem.*, 23 :179–184, 1999.
- [27] R. Bertoni, M. Lorenc, J. Laisney, A. Tissot, A. Moreac, S.F. Matar, M.-L. Boillot, and E. Collet. Femtosecond spin-state photo-switching dynamics in an FeIII spin crossover solid accompanied by coherent structural vibrations. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(30) :7792–7801, 2015. cited By 2.

- 
- [28] M. Lorenc, Ch. Balde, W. Kaszub, A. Tissot, N. Moisan, M. Servol, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, P. Chasle, P. Czarnecki, M. L. Boillot, and E. Collet. Cascading photoinduced, elastic, and thermal switching of spin states triggered by a femtosecond laser pulse in an Fe(III) molecular crystal. *Phys. Rev. B*, 85 :054302, Feb 2012.
- [29] Marco Cammarata, Roman Bertoni, Maciej Lorenc, Hervé Cailleau, Sergio Di Matteo, Cindy Mauriac, Samir F. Matar, Henrik Lemke, Matthieu Chollet, Sylvain Ravy, Claire Laulhé, Jean-François Létard, and Eric Collet. Sequential Activation of Molecular Breathing and Bending during Spin-Crossover Photoswitching Revealed by Femtosecond Optical and X-Ray Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 113 :227402, Nov 2014.
- [30] V. Briois, Ch. Cartier dit Moulin, Ph. Sainctavit, Ch. Brouder, and A.-M. Flank. Full Multiple Scattering and Crystal Field Multiplet Calculations Performed on the Spin Transition FeII(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> Complex at the Iron K and L<sub>2,3</sub> X-ray Absorption Edges. *Journal of the American Chemical Society*, 117(3) :1019–1026, 1995.
- [31] Nils Huse, Hana Cho, Kiryong Hong, Lindsey Jamula, Frank M. F. de Groot, Tae Kyu Kim, James K. McCusker, and Robert W. Schoenlein. Femtosecond Soft X-ray Spectroscopy of Solvated Transition-Metal Complexes : Deciphering the Interplay of Electronic and Structural Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(8) :880–884, 2011. PMID : 26295622.
- [32] Henrik T. Lemke, Christian Bressler, Lin X. Chen, David M. Fritz, Kelly J. Gaffney, Andreas Galler, Wojciech Gawelda, Kristoffer Haldrup, Robert W. Hartsock, Hyotcherl Ihee, Jeongho Kim, Kyung Hwan Kim, Jae Hyuk Lee, Martin M. Nielsen, Andrew B. Stickrath, Wenkai Zhang, Diling Zhu, and Marco Cammarata. Femtosecond X-ray Absorption Spectroscopy at a Hard X-ray Free Electron Laser : Application to Spin Crossover Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(4) :735–740, 2013. PMID : 23281652.
- [33] Wojciech Gawelda, Andrea Cannizzo, Van-Thai Pham, Frank van Mourik, Christian Bressler, and Majed Chergui. Ultrafast Nonadiabatic Dynamics of [FeII(bpy)<sub>3</sub>]<sub>2+</sub> in Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 129(26) :8199–8206, 2007. PMID : 17559211.
- [34] Ch. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. ElNahhas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela, and M. Chergui. Femtosecond XANES Study of the Light-Induced Spin Crossover Dynamics in an Iron(II) Complex. *Science*, 323(5913) :489–492, 2009.
- [35] Cristina Consani, Mirabelle Premont-Schwarz, Amal ElNahhas, Christian Bressler, Frank VanMourik, Andrea Cannizzo, and Majed Chergui. Vibrational Coherences and Relaxation in the High-Spin State of Aqueous [FeII(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. *Angewandte Chemie*, 121(39) :7320–7323, 2009.
- [36] G. Aubock and M. Chergui. Sub-50-fs photoinduced spin crossover in [Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. *Nature Chemistry*, 7(8) :629–633, 2015. cited By 15.
- [37] Johannem Woodward. Praeparatio Caerulei Prussiaci Ex Germania Missa ad Johannem Woodward, M. D. Prof. Med. Gresh. R. S. S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, (33) :15–17, 1724.
- [38] Auteur Anonyme. *Miscellanea Berolinensia ad incrementum scientiarum*. 1710.
- [39] H. J. Buser, A. Ludi, W. Petter, and D. Schwarzenbach. Single-crystal study of Prussian Blue : Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 1299–1299, 1972.

- 
- [40] Amelie Bordage, Virgile Trannoy, Olivier Proux, Hugo Vitoux, Robinson Moulin, and Anne Bleuzen. In situ site-selective transition metal K-edge XAS : a powerful probe of the transformation of mixed-valence compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 :17260–17265, 2015.
- [41] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, and P. Veillet. High-TC molecular-based magnets : a ferromagnetic bimetallic chromium(III)-nickel(II) cyanide with  $T_c = 90$  K. *Journal of the American Chemical Society*, 114(23) :9213–9214, 1992.
- [42] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, and M. Verdaguer. A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue. *Nature*, 378(6558) :701–703, December 1995.
- [43] Virginie Escax, Anne Bleuzen, Christophe Cartier dit Moulin, Françoise Villain, Antoine Goujon, François Varret, , and Michel Verdaguer. Photoinduced Ferrimagnetic Systems in Prussian Blue Analogues  $C_x^I Co_4 [Fe(CN)_6]_y$  ( $C^I =$  Alkali Cation). 3. Control of the Photo- and Thermally Induced Electron Transfer by the  $[Fe(CN)_6]$  Vacancies in Cesium Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 123(50) :12536–12543, 2001. PMID : 11741417.
- [44] Oliver Kahn and B. Briat. Exchange interaction in polynuclear complexes. Part 1.-Principles, model and application to the binuclear complexes of chromium(III). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 72 :268–281, 1976.
- [45] Louis Néel. *Annales de Physique*. 1948.
- [46] J. Samuel Smart. The Néel Theory of Ferrimagnetism. *American Journal of Physics*, 23(6) :356–370, 1955.
- [47] Shin-ichi Ohkoshi, Kenta Imoto, Yoshihide Tsunobuchi, Shinjiro Takano, and Hiroko Tokoro. Light-induced spin-crossover magnet. *Nat Chem*, 3(7) :564–569, July 2011.
- [48] Toshihiko Yokoyama, Hiroko Tokoro, Shin-ichi Ohkoshi, Kazuhito Hashimoto, Kaoru Okamoto, and Toshiaki Ohta. Photoinduced phase transition of  $RbMnFe(CN)_6$  studied by x-ray-absorption fine structure spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 66 :184111, Nov 2002.
- [49] Saioa Cobo, Raquel Fernández, Lionel Salmon, Gábor Molnár, and Azzedine Bousseksou. Correlation between the Stoichiometry and the Bistability of Electronic States in Valence-Tautomeric  $Rb_x Mn [Fe(CN)_6]_y \cdot z H_2O$  Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007(11) :1549–1555, 2007.
- [50] Y. Moritomo, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S. Ohkoshi, H. Tokoro, and K. Hashimoto. Pressure- and photoinduced transformation into a metastable phase in  $RbMn[Fe(CN)_6]$ . *Phys. Rev. B*, 68 :144106, Oct 2003.
- [51] M. Sorai and S. Seki. Phonon coupled cooperative low-spin  $^1A_1$  high-spin  $^5T_2$  transition in  $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$  and  $[Fe(phen)_2(NCSe)_2]$  crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35(4) :555 – 570, 1974.
- [52] Azzedine Bousseksou, John J McGarvey, François Varret, José Antonio Real, Jean-Pierre Tuchagues, Andrew C Dennis, and Marie Laure Boillot. Raman spectroscopy of the high- and low-spin states of the spin crossover complex  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  : an initial approach to estimation of vibrational contributions to the associated entropy change. *Chemical Physics Letters*, 318(4-5) :409 – 416, 2000.
- [53] G. Brehm, M. Reiher, , and S. Schneider. Estimation of the Vibrational Contribution to the Entropy Change Associated with the Low- to High-Spin Transition in  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  Complexes : Results Obtained by IR and Raman Spectroscopy and DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(50) :12024–12034, 2002.



- 
- [54] E. Abraham, A. Younus, J.C. Delagnes, and P. Mounaix. Non-invasive investigation of art paintings by terahertz imaging. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 100(3) :585–590, 2010. cited By 39.
- [55] Issei Takeuchi, Keishiro Tomoda, Takehisa Nakajima, Hiroshi Terada, Hideki Kuroda, and Kimiko Makino. Estimation of Crystallinity of Trehalose Dihydrate Microspheres by Usage of Terahertz Time-Domain Spectroscopy. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101(9) :3465 – 3472, 2012.
- [56] BM Fischer, M Franz, and D Abbott. THz spectroscopy as a versatile tool for investigating crystalline structures. *Infrared and Millimeter Waves*, pages 18–22, 2006.
- [57] P.F. Taday, I.V. Bradley, D.D. Arnone, and M. Pepper. Using terahertz pulse spectroscopy to study the crystalline structure of a drug : A case study of the polymorphs of ranitidine hydrochloride. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92(4) :831 – 838, 2003.
- [58] Louis Rabardel Judith A. K. Howard Andres E. Goeta Daniel Chasseau Jean-Fran,cois Létard, Philippe Guionneau and Olivier Kahn. Structural, Magnetic, and Photomagnetic Studies of a Mononuclear Iron(II) Derivative Exhibiting an Exceptionally Abrupt Spin Transition. Light-Induced Thermal Hysteresis Phenomenon. *Inorganic Chemistry*, 37(17) :4432–4441, 1998. PMID : 11670580.
- [59] Epiphane Cadjovi Olivier Lavastre Georges Bravic Daniel Chasseau Jean-Fran,cois Létard, Philippe Guionneau and Olivier Kahn. Wide Thermal Hysteresis for the Mononuclear Spin-Crossover Compound cis-bis(thiocyanato)bis[N-(2'-pyridylmethylene)-4-(phenylethynyl)anilino]iron(II). *Journal of the American Chemical Society*, 119(44) :10861–10862, 1997.
- [60] Laurent Capes. *Adressage optique des matériaux à transition de spin du Fe(II)*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2000.
- [61] Benjamin Viquerat. *Composés à transition d'état de spin : Spectroscopie térahertz résolue en temps et étude d'une transition thermo photo induite*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2013.
- [62] Q. Wu and X.C. Zhang. Ultrafast electrooptic field sensors. *Applied Physics Letters*, 68(12) :1604–1606, 1996.
- [63] Andreas Hoeffler. *Vibrational Spectroscopy on thermally and optically switchable spin crossover compounds*. PhD thesis, Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz, 2000.
- [64] A. Hauser. Reversibility of light-induced excited spin state trapping in the  $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ , and the  $\text{Zn}_1 \hat{a} \text{xFe}_x(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$  spin-crossover systems. *Chemical Physics Letters*, 124(6) :543 – 548, 1986.
- [65] Saioa Cobo, Denis Ostrovskii, Sébastien Bonhommeau, Laure Vendier, Gábor Molnár, Lionel Salmon, Koichiro Tanaka, and Azzedine Bousseksou. Single-Laser-Shot-Induced Complete Bidirectional Spin Transition at Room Temperature in Single Crystals of  $(\text{FeII}(\text{pyrazine})(\text{Pt}(\text{CN})_4))$ . *Journal of the American Chemical Society*, 130(28) :9019–9024, 2008. PMID : 18570417.
- [66] Wawrzyniec Kaszub, Marylise Buron-Le Cointe, Maciej Lorenc, Marie-Laure Boillot, Marina Servol, Antoine Tissot, Laurent Guérin, Hervé Cailleau, and Eric Collet. Spin-State Photo-switching Dynamics of the  $[(\text{TPA})\text{Fe}(\text{TCC})]\text{SbF}_6$  Complex. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(5-6) :992–1000, 2013.

- 
- [67] Geoffrey Gallé. *Étude de la photo commutation de complexes du fer : comportements individuels et collectifs*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2012.
- [68] 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. *Journal of Applied Physics*, 36(1) :3–8, 1965.
- [69] Jocelyne Jouanneau. Pyromètres à bilames. *Les techniques de l'ingénieur*, R2540, 1, 1985.
- [70] Olivier Fouché, Jerome Degert, Gediminas Jonusauskas, Nathalie Daro, Jean-François Létard, and Eric Freysz. Mechanism for optical switching of the spin crossover  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})\cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$  compound at room temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 :3044–3052, 2010.
- [71] Benoît Phillipeau Eric Freysz. Procédé et système de visualisation d'un rayonnement électromagnétique infrarouge émis par une source, 2014.
- [72] Shin-ichi Ohkoshi, Yoshihide Tsunobuchi, Tomoyuki Matsuda, Kazuhito Hashimoto, Asuka Namai, Fumiyoshi Hakoe, and Hiroko Tokoro. Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition. *Nat Chem*, 2(7) :539–545, July 2010.
- [73] THERMOCHEMICAL TABLES, Fourth Edition, Monograph 9 (Part I and Part II), 1998.
- [74] L. K. Keys and L. N. Mulay. Magnetic Susceptibility Measurements of Rutile and the Magnéli Phases of the Ti-O System. *Phys. Rev.*, 154 :453–456, Feb 1967.
- [75] Robert F. Bartholomew and D. R. Frankl. Electrical Properties of Some Titanium Oxides. *Phys. Rev.*, 187 :828–833, Nov 1969.
- [76] L. N. Mulay and W. J. Danley. Cooperative Magnetic Transitions in the Titanium-Oxygen System : A New Approach. *Journal of Applied Physics*, 41(3) :877–879, 1970.
- [77] C.N.R. Rao, S. Ramdas, R.E. Loehman, and J.M. Honig. Semiconductor-metal transition in  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 3(1) :83 – 88, 1971.
- [78] Mijiritskii A.V. Pieterse L. van Wuttig M. Meinders, E.R. *Optical Data Storage. Phase-change media and recording*. Springer Netherlands, 2006.
- [79] Matthias Wuttig and Noboru Yamada. Phase-change materials for rewriteable data storage. *Nat Mater*, 6(11) :824–832, November 2007.
- [80] Ye Wu, Qian Zhang, Xiang Wu, Shan Qin, and Jing Liu. High pressure structural study of  $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$  : X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, 192 :356 – 359, 2012.
- [81] Hyun Chul Choi, Young Mee Jung, and Seung Bin Kim. Size effects in the Raman spectra of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *Vibrational Spectroscopy*, 37(1) :33 – 38, 2005.
- [82] J.-X. Shang R. Liu. *Mater. Sci. Eng.* 20, 035020, 2012.
- [83] Hiroko Tokoro, Marie Yoshikiyo, Kenta Imoto, Asuka Namai, Tomomichi Nasu, Kosuke Nakagawa, Noriaki Ozaki, Fumiyoshi Hakoe, Kenji Tanaka, Kouji Chiba, Rie Makiura, Kosmas Prassides, and Shin-ichi Ohkoshi. External stimulation-controllable heat-storage ceramics. *Nat Commun*, 6 :–, May 2015.
- [84] H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Simomura, and K. Kubase. Baddeleyite-Type High-Pressure Phase of  $\text{TiO}_2$ . *Science*, 251(4995) :786–788, 1991.
- [85] T. Tanabe, K. Suto, J. Nishizawa, K. Saito, and T. Kimura. Tunable terahertz wave generation in the 3- to 7-THz region from GaP. *Applied Physics Letters*, 83(2) :237–239, 2003.

- 
- [86] Ajay Nahata, Aniruddha S. Weling, and Tony F. Heinz. A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling. *Applied Physics Letters*, 69(16) :2321–2323, 1996.
- [87] Shin ichi Ohkoshi, Shintaro Saito, Tomoyuki Matsuda, Tomohiro Nuida, and Hiroko Tokoro. Continuous Change of Second-order Nonlinear Optical Activity in a Cyano-bridged Coordination Polymer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(34) :13095–13098, 2008.
- [88] Paul N. Butcher and David Cotter. *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, New York, NY, USA, 1991.
- [89] Robert W. Boyd. Chapter 1 - The Nonlinear Optical Susceptibility . In Robert W. Boyd, editor, *Nonlinear Optics (Third Edition)*, pages 1 – 67. Academic Press, Burlington, third edition edition, 2008.
- [90] D. A. Kleinman. Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media. *Phys. Rev.*, 126 :1977–1979, Jun 1962.
- [91] Tomohiro Nuida, Tomoyuki Matsuda, Hiroko Tokoro, Shunsuke Sakurai, Kazuhito Hashimoto, and Shin ichi Ohkoshi. Nonlinear Magneto-optical Effects Caused by Piezoelectric Ferromagnetism in F $\bar{4}3m$ -type Prussian Blue Analogues. *Journal of the American Chemical Society*, 127(33) :11604–11605, 2005. PMID : 16104728.
- [92] Shin-ichi Ohkoshi, Tomohiro Nuida, Tomoyuki Matsuda, Hiroko Tokoro, and Kazuhito Hashimoto. The dielectric constant in a thermal phase transition magnetic material composed of rubidium manganese hexacyanoferrate observed by spectroscopic ellipsometry. *J. Mater. Chem.*, 15 :3291–3295, 2005.
- [93] H. Hora. Shen Y. R., *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York, 1984, 576 pages. *Laser and Particle Beams*, 4(2) :318–319, 03 2009.
- [94] S. K. Kurtz and T. T. Perry. A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials. *Journal of Applied Physics*, 39(8) :3798–3813, 1968.
- [95] Grant R. Fowles and David W. Lynch. Introduction to modern optics. *American Journal of Physics*, 36(8) :770–771, 1968.
- [96] I. Aramburu, J. Ortega, C. L. Folcia, and J. Etxebarria. Second-harmonic generation in dry powders : A simple experimental method to determine nonlinear efficiencies under strong light scattering. *Applied Physics Letters*, 104(7), 2014.
- [97] I. Aramburu, J. Ortega, C. L. Folcia, and J. Etxebarria. Second harmonic generation by micropowders : a revision of the kurtz–perry method and its practical application. *Applied Physics B*, 116(1) :211–233, 2014.
- [98] Min Liu, Hong Sheng Quah, Shuangchun Wen, Zhangshou Yu, Jagadese J. Vittal, and Wei Ji. Efficient Third Harmonic Generation in a Metal-Organic Framework. *Chemistry of Materials*, 28(10) :3385–3390, 2016.
- [99] J. Connolly, B. diBenedetto, and R. Donadio. Specifications of Raytran Material, 1979.
- [100] Berge Tatian. Fitting refractive-index data with the Sellmeier dispersion formula. *Appl. Opt.*, 23(24) :4477–4485, Dec 1984.
- [101] Arno Schneider, Max Neis, Marcel Stillhart, Blanca Ruiz, Rizwan U. A. Khan, and Peter Günter. Generation of terahertz pulses through optical rectification in organic DAST crystals : theory and experiment. *J. Opt. Soc. Am. B*, 23(9) :1822–1835, Sep 2006.

- 
- [102] Arno Schneider, Marcel Stillhart, and Peter Günter. High efficiency generation and detection of terahertz pulses using laser pulses at telecommunication wavelengths. *Opt. Express*, 14(12) :5376–5384, Jun 2006.
- [103] Hauri, Christoph P. and Ruchert, Clemens and Vicario, Carlo and Ardana, Fernando. Strong-field single-cycle thz pulses generated in an organic crystal. *Applied Physics Letters*, 99(16), 2011.

# Liste des communications

## Articles publiés

1. Switching of spin-state complexes induced by the interaction of a laser beam with their host matrix.

W. Hellel, A. Ould Hamouda, J. Degert, J. F. Létard, and E. Freysz,  
*Applied Physics Letters* 103 (14), 2013.

2. Single-shot time resolved study of the photo-reversible phase transition induced in flakes of  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  nanoparticles at room temperature.

A. Ould-Hamouda, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, E. Freysz,  
*Chemical Physics Letters* 608, 106-112, 2014.

## Articles soumis

3. Impact of spin state transition on vibrations of  $[\text{Fe}-(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  and  $[\text{Fe}-(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  spin crossover compounds : an experimental and theoretical THz and Raman study.

A. Ould Hamouda, B. Viquerat, J. Degert, S. Matar, J. F. Létard, F. Guillaume and E. Freysz,  
*Physical Chemistry Chemical Physics*.

4. Large third order nonlinearities in a switchable prussian blue analogue.

A. Ould-Hamouda, A. Iazzolino, H. Tokoro, S. Ohkoshi and E. Freysz,  
*The Journal of Physical Chemistry C (ACS Publication)*.

## Communications orales et posters

5. Time resolved study of the photo-induced reversible phase transition in flakes of  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  nanoparticles at room temperature.

A. Ould Hamouda, H. Tokoro, S. Ohkoshi, E. Freysz,  
*GDR Magnétisme et Commutation Moléculaire*, Dourdan 10-12 Décembre 2013.

6. Switching of spin state complexes induced by the interaction of a laser beam with their host matrix.

W. Hellel, A. Ould Hamouda, J. Degert, J.-F. Létard, E. Freysz,  
*GDR Magnétisme et Commutation Moléculaire*, Dourdan 10-12 Décembre 2013.

7. Terahertz-field-induced second harmonic generation through Pockels effect in Gallium Phosphide crystal,

M. Cornet, A. Ould Hamouda, J. Degert, E. Abraham, E. Freysz,  
*IRMMW-THz* 2014 Sept. 14-19, 2014 in Tucson, AZ, USA.

8. Study of SHG, THG and THz generation in RbMnFe Prussian blue analogue.

A. Ould Hamouda, A. Iazzolino, H. Tokoro, S. Ohkoshi, E. Freysz,  
*GDR Magnétisme et Commutation Moléculaires*, Dourdan, Décembre 2015.

9. Photocommutation de nanoparticules à transition de spin,

A. Ould Hamouda, J. Degert, E. Freysz,  
*Journée Isocel*, Bordeaux 4 décembre 2014.

10. Nonlinear optics and THz spectroscopy of a RbMnFe Prussian blue analogue,

A. Ould Hamouda, H. Tokoro, S. Ohkoshi and E. Freysz,  
*Journées scientifiques, GDR Magnétisme et Commutation Moléculaires*,  
08-10 décembre 2015, Dourdan.

11. THz generation and photoswitching of the nonlinear properties in a bistable Prussian blue analogue

A. Ould Hamouda, A. Iazzolino, H. Tokoro, S. Ohkoshi, E. Freysz,  
*CLEO 2016* 5-10 Juin 2016, San Jose, USA

## Communication orale à venir

12. THz spectroscopy and THz generation in a bistable Prussian blue analogue,

A. Ould Hamouda, A. Iazzolino, H. Tokoro, S. Ohkoshi, E. Freysz,  
*IRMMW-THz* 2016, 25-30 Septembre 2015, Copenhagen, Danemark.











# Résumé

Ces travaux de thèse portent sur l'étude des transitions de phases photo-induites dans différents matériaux métalliques et organométalliques. Les études présentées ont été guidées par la problématique liée à l'enregistrement et au stockage d'informations numériques.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à la spectroscopie THz et Raman de composés à transitions d'état de spin à base de Fe(II). Les spectres obtenus à l'aide de ces deux techniques sont confrontés aux résultats issus de simulations numériques (DFT).

Nous avons également étudié la transition d'état de spin induite par des lasers CO<sub>2</sub> dans des composés à transition de spin polymériques. Un dispositif expérimental simple permettant l'enregistrement d'information dans ce type de matériaux est proposé.

Par la suite, nous avons étudié la transition réversible de la phase métallique ( $\lambda$  métastable) à la phase semi-conductrice ( $\beta$  stable) dans des nanoparticules d'un oxyde de Titane (Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>), soumis à des impulsions laser nanosecondes. Nous avons étudié plus particulièrement les aspects cinétiques de cette transition. Il apparaît alors que la transition  $\lambda \rightarrow \beta$  se produit sur une échelle de plusieurs centaines de nanosecondes, tandis que la transition  $\beta \rightarrow \lambda$  se fait en quelques dizaines de nanosecondes. Les mécanismes photo-thermiques à l'origine de cette transition permettent de rendre compte de ces observations expérimentales.

Enfin, nous avons étudié un complexe bimétallique analogue du bleu de Prusse Rb<sub>0.94</sub>Mn[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>0.98</sub>·0.3H<sub>2</sub>O bistable à température ambiante. Par génération de second et de troisième harmonique, nous avons mesuré les non-linéarités effectives d'ordre deux et trois de ce composé dans les phases basse et haute température. Nous montrons que l'on peut faire photo-commuter les propriétés optiques linéaires et non linéaires de ce composé. La spectroscopie et la génération d'onde THz dans ce matériau sont également présentées et discutées.

**Mots-clés** : Transitions de phase, Transition de spin, Téràhertz, Nanoparticules, Optique non-linéaire, Analogue du bleu de Prusse.

# Abstract

This thesis is dedicated to the study of laser-induced phase transitions in metallic and metal-organic materials. The studies presented here are guided by the recording and storage of digital information.

Firstly, we focused on THz and Raman spectroscopy of two different iron(II) spin crossover complexes. The spectra we recorded using these two methods are compared to numerical simulations obtained with the DFT. We have also studied the spin state transition induced by CO<sub>2</sub> lasers in polymeric spin crossover materials. A simple experimental setup allowing data recording in this type of materials is presented.

Secondly, we studied the reversible metal ( $\lambda$  metastable) to semiconductor ( $\beta$  stable) phase transition in nanoparticles of a Titanium oxide (Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>), excited with nanosecond laser pulses. More specifically, we studied the kinetic aspects of this transition. It appears that the  $\lambda \rightarrow \beta$  transition occurs in hundreds of nanoseconds while the  $\beta \rightarrow \lambda$  transition is achieved in a few tens of nanoseconds. The photothermal mechanisms leading to this transition accounts very well to these experimental observations.

Finally, we present the study of Rb<sub>0.94</sub>Mn[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>0.98</sub>·0.3H<sub>2</sub>O, a Prussian blue analogue which is bistable at room temperature. Using second- and third-harmonic generation, we measured the effective second- and third-order nonlinearities of this compound in low and high temperature phases. We show that we can photo-switch the linear and nonlinear optical properties of this material. THz spectroscopy and generation in this material are also presented.

**Keywords** : Phase transition, Spin crossover materials, Terahertz, Nanoparticles, Nonlinear optics, Prussian blue analogues.