



HAL
open science

Propriétés optiques non linéaires des composés porphyriniques à base de cobalt et de zinc de type push-pull

Meherzia Chniti

► **To cite this version:**

Meherzia Chniti. Propriétés optiques non linéaires des composés porphyriniques à base de cobalt et de zinc de type push-pull. Milieux fluides et réactifs. Université d'Angers; Université de Monastir (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016ANGE0030 . tel-01474890

HAL Id: tel-01474890

<https://theses.hal.science/tel-01474890v1>

Submitted on 23 Feb 2017

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 de Doctorat

Meherzia CHNITI

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3 MPL

Discipline : Milieux dilués et optique fondamentale

Spécialité : Physique

Unité de recherche : LPhiA UPRES EA 4464

Soutenue le 18/11/2016

Thèse N°: (10)

Propriétés optiques non linéaires des composés porphyriniques à base de Cobalt et de Zinc de type push-pull

JURY

Rapporteurs :	Dominique LEDUC , Maître de Conférences HDR, Université de Nantes Najoua KAMOUN , Professeur des universités, Université de Tunis
Examineurs :	Stéphane CHAUSSEMENT , Professeur des universités, Université d'Angers Nejeh JABA , Maître de Conférences HDR, Université de Monastir
Directeur de Thèse :	Georges BOUDEBS , Professeur des universités, Université d'Angers
Co-directeur de Thèse :	Hafedh BELMABROUK , Professeur des universités, Université AlMajmaah

2016-2017

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur en physique

Propriétés optiques non linéaires des composés porphyriniques à base de Cobalt et de Zinc de type push-pull

CHNITI Meherzia

Sous la direction de M.

BOUDEBS Georges
BELMABROUK Hafedh

Professeur à l'Université d'Angers
Professeur à l'Université AlMajmaah

Membres du jury

LEDUC Dominique
KAMOUN Najoua
CHAUSSEMENT Stéphane
JABA Nejeh

Maître de conférences HDR, Université de Nantes
Professeur des universités, Université de Tunis
Professeur des universités, Université d'Angers
Maître de conférences HDR, Université de Monastir

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur



Soutenu publiquement le :
18/11/2016



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Photonique LPhiA de l'université d'Angers dans le cadre d'un accord signé entre l'université d'Angers et l'université de Monastir.

Je souhaiterais tout d'abord remercier, Dominique Leduc et Najoua Kamoun d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Stéphane Chaussedent et Nejeh Jaba pour avoir participé au jury.

Je remercie, tout particulièrement, Georges Boudebs, professeur à l'Université d'Angers et responsable de l'équipe « Lasers, solitons et matériaux non linéaires », de m'avoir accueilli au sein de son équipe et de m'avoir encadré durant ces trois ans. Ses remarques et ses corrections ont également contribué à la rédaction de cette thèse. Je lui suis reconnaissante pour sa disponibilité, son aide et toutes les discussions, scientifiques et autres, qui m'ont beaucoup enrichi. Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Hafedh Belmabrouk pour son aide, ses conseils précieux qui m'ont permis d'accomplir ce travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement Christophe Cassagne, pour son aide précieuse aux cours des expérimentations, pour les connaissances qu'il m'a transmises et pour ses nombreuses qualités professionnelles et humaines qui m'ont permis de réaliser ces travaux de thèse dans de bonnes conditions. Merci à toi Christophe !

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à Jean Luc Godet pour m'avoir donné son temps pour lire ma thèse. Ainsi au professeur Cid de Aurojau pour ses remarques lors de sa visite au laboratoire.

Je remercie le personnel technique du laboratoire LPhiA, Christophe, Alain, Léo, Dominique. Je souhaiterais aussi adresser ma gratitude aux autres membres du laboratoire.

Tout au long de ces trois années de thèse, j'ai eu la chance de rencontrer des étudiants stagiaires, doctorants et des post-doctorants, avec qui j'ai aimé partager ma vision optimiste de la recherche et des conseils que nous avons pu nous échanger. Je remercie ainsi mes collègues du bureau. Je remercie également mes collègues de l'université de Monastir.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes enseignant(e)s de la Faculté des Sciences de Monastir pour les connaissances qu'ils m'ont transmises.

Enfin, je me dois de remercier mes parents, mes frères et mes sœurs qui ne sauront toujours pas ce que j'ai fait pendant ces trois années de travail mais qui m'ont toujours encouragé et donné la bonne humeur. Que dieu vous réserve la bonne santé et une longue vie.

Résumé

Cette étude traite des propriétés optiques non linéaires (NL) du troisième ordre des tétraphénylporphyrines et de certaines de ses dérivées métallisées (Zn, Co) dissoutes dans le chlorobenzène. Les solutions ont été exposées à un laser émettant à 1064 nm, 532 nm et 355 nm dans le régime picoseconde (≈ 10 ps) en utilisant la méthode D4 σ -Z-scan dans un montage 4f ainsi qu'une nouvelle technique appelée Dark-Field Z-scan. Cette dernière se révèle être très fiable pour la détermination directe du signal de réfraction non linéaire en présence d'une forte absorption linéaire et/ou non linéaire. Le comportement des coefficients non linéaires a été étudié en fonction de la concentration et de l'intensité laser. La réponse a été attribuée à une susceptibilité effective du 3^{ème} ordre, $\chi_{\text{eff}}^{(3)} \propto \chi^{(1)} : \chi^{(1)}$, dominée par un processus en cascade. Il a été mis en évidence que le comportement optique non linéaire des porphyrines dépend fortement du métal incorporé et de la durée des impulsions par rapport aux durées de vie des états excités.

Ces résultats démontrent aussi que l'extension des systèmes électroniques π -conjugués accroît les non linéarités du troisième ordre de ces complexes, ce qui devrait être utile à l'élaboration de nouveaux matériaux. Cette propriété se révèle être intéressante pour la synthèse de porphyrines plus complexes avec d'autres substituants. Les effets importants d'absorption et de réfraction NL donnent aux porphyrines un fort potentiel d'utilisation pour la limitation optique, la commutation optique et pour différents autres applications en optique non linéaire.

Mots clés : Susceptibilité du troisième ordre, Propriétés optiques, Porphyrines, Réfraction non linéaire, Absorption non linéaire, Absorption saturable, Z-scan.

Abstract

This study deals with the third order nonlinear optical properties (NL) of tetraphenylporphyrins and some of its metallic derivatives (Zn, Co) dissolved in chlorobenzene. The solutions were exposed to a laser emitting at 1064 nm, 532 nm and 355 nm in the picosecond regime (≈ 10 ps) using D4 σ -Z-scan method in a 4f setup and a new technique called Dark-Field Z-scan. The latter provides to be very reliable for the direct determination of the nonlinear refractive signal in the presence of a strong linear absorption and / or nonlinear one. The behavior of nonlinear coefficients has been studied as a function of the concentration and laser intensity. The response has been attributed to an effective 3rd order susceptibility, $\chi_{\text{eff}}^{(3)} \propto \chi^{(1)} : \chi^{(1)}$, dominated by a cascading process. It has been demonstrated that the nonlinear optical behavior of porphyrins strongly depends on the metal incorporated and the pulse duration when compared to lifetimes of the excited states.

These results also demonstrate that the extension of π -conjugated electronic systems increases the third order nonlinearities of these complexes, which should be useful in the development of new materials. This property appears to be interesting for the synthesis of more complex porphyrins with other substituents. The high impact on the coefficients related to the NL absorption and refraction gives porphyrins great potential of use for applications in optical limiting, optical switching and various other properties in nonlinear optics.

Key Words: Third-order susceptibility, Optical properties, Porphyrins, Nonlinear refraction, Nonlinear absorption, Saturable absorption, Z-scan.

Table des matières

Abréviations et symboles.....	1
Introduction générale.....	3

Chapitre I Généralités sur l'optique non linéaire

I. Interactions matière-lumière	10
I.1. Origine de la non linéarité optique et notion de polarisation.....	10
I.2. Équation de propagation d'onde dans un matériau non linéaire	14
II. La non linéarité du troisième ordre.....	15
II.1. Susceptibilité de troisième ordre et mélange à 4 ondes.....	15
II.2. L'effet Kerr optique	17
II.2.a. Réponse électronique non résonante	18
II.2.b. Electrostriction	18
II.2.c. Réorientation moléculaire	19
II.2.d. Effets thermiques.....	19
II.3. Absorption non linéaire : définitions et applications	19
II.3.a. Transmission	19
II.3.b. Phénomène d'absorption à deux photons	20
III. Conclusion.....	23
Références bibliographiques	24

Chapitre II Description des méthodes expérimentales

I. Caractérisation linéaire : absorption de la lumière.....	30
II. La méthode Z-scan.....	31
II.1. Principe	31
II.2. Traitement des données	33

II.2.a. Matériaux sans absorption non linéaire	35
II.2.b. Matériaux avec absorption non linéaire.....	37
III. Méthode D4 σ -Z-scan	37
III.1. Dispositif expérimental	37
III.2. Traitement des données.....	39
IV. Conclusion	43
Références bibliographiques.....	44

Chapitre III Les matériaux organiques et l'état de l'art des caractérisations des porphyrines en ONL

I. Les matériaux organiques en optique non linéaire.....	48
II. Porphyrines.....	49
II.1. Définition et applications.....	49
II.2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	51
III. Les porphyrines en ONL.....	52
IV. Conclusion	56
Références bibliographiques.....	61

Chapitre IV Caractérisation non linéaire de porphyrines à base de Zn

I. Absorption UV-Vis-IR	70
II. Propriétés optiques non linéaires : résultats et interprétations	73
II.1. Calibration : réponse du CS ₂	73
II.2. Réponse du chlorobenzène	74
II.3. Réponse non linéaire des composés de tétraphénylporphyrines (TPP and ZnTPP)	75
II.3.a. Mesure à 1064 nm	75
II.3.b. Mesure à 532 nm	76
II.3.c. Mesure à 355 nm	79
II.3.d. Dépendance de α et interprétation	82

III. Conclusion.....	85
Références bibliographiques.....	86

Chapitre V L'influence de la largeur spectrale du laser et estimation des paramètres non linéaires des porphyrines à base de Co

I. Dépendance de la largeur spectrale du laser sur les paramètres non linéaires du TPP et du ZnTPP.....	91
I.1. Spectre d'absorption linéaire et spectre d'intensité du laser.....	91
II. Traitement des mesures NL.....	94
II.1. Influence de $\langle\alpha\rangle$	94
II.2. Effet de l'intensité incidente.....	95
III. Dark-field Z-scan: résultats et interprétations.....	98
IV. Réponse des composés à base de cobalt.....	101
IV.1. Spectre d'absorption linéaire.....	101
IV.2. Les résultats en régime picoseconde.....	103
V. Conclusion.....	107
Références bibliographiques.....	109
Conclusion générale.....	111

Abréviations et symboles

n	Indice de réfraction
n_0	Indice de réfraction du solvant
α (cm ⁻¹)	Coefficient d'absorption linéaire
$\chi^{(n)}$	Susceptibilité non linéaire d'ordre n ($n=1,2,3\dots$)
ϵ_0	Permittivité de vide ($\epsilon_0 = 8.810^{-12}$ F/m)
μ_0	Perméabilité de vide ($\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ H/m)
$c = (3 \times 10^8$ m/s)	Vitesse de la lumière dans le vide
$L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha L)) / \alpha$	Longueur effective de l'échantillon
L	Longueur de la cuve en mm (fixée à 1 mm)
C	Concentration molaire (mol.L ⁻¹)
ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Coefficient d'extinction molaire
σ_2 (GM)	Section efficace d'absorption à deux photons
GM	Göppert-Mayer où 1 GM = 10 ⁻⁵⁰ cm ⁴ .s.photon ⁻¹)
σ_0 (cm ²)	Section efficace d'absorption de l'état fondamental
$\text{Re}(\chi^{(3)})$	Partie réelle de la susceptibilité du troisième ordre (3)
$\text{Im}(\chi^{(3)})$	Partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre (3)
n_2 (m ² / W)	Indice de réfraction non linéaire
β (cm/ GW)	Coefficient d'absorption non linéaire
λ (nm)	Longueur d'onde
P	Polarisation
A2P	Absorption à deux photons
ONL	Optique non linéaire
ANL	Absorption non linéaire
RNL	Réfraction non linéaire

M4O	Mélange à quatre ondes
NLM	Matériaux non linéaire
T	Transmission
BWRV	Variation relative du rayon de faisceau
I_0	Intensité incidente
BS	Lame séparatrice
z	Position de l'échantillon
$\omega(z)$	Rayon du faisceau à la position z
ω_0	Le plus petit rayon du faisceau au point focal de la lentille (beam waist)
S	Transmission linéaire du diaphragme utilisé dans Z-scan (closed-aperture)
ΔT_{p-v}	La différence de transmission normalisée entre le maximum (peak) et le minimum (valley)
OA	Open aperture (Z-scan ouverte)
CA	Closed aperture (Z-scan fermée)
FWHM	Largeur à mi-hauteur (full widths at half maximum)
ISC	Croisement intersystème (intersystem crossing)
RSA	Absorption saturable inverse (Reverse Saturable Absorption)
AS	Absorption saturable (Saturable Absorption)
ESA	Absorption des états excités (Excited State Absorption)
Pphs	Porphyrines
MNL	Milieu non linéaire
TPP	5, 10, 15, 20-Tetraphenyl- 21H, 23H-porphine
ZnTPP	5, 10, 15, 20-Tetraphenyl-21H, 23H-porphine zinc (II)
CoTPP	5, 10, 15, 20-Tetraphenyl-21H, 23H-porphine cobalt (II)
MCoTPP	5, 10, 15, 20-Tetrakis (4-methoxyphenyl)-21H, 23H-porphine cobalt (II)
CS ₂	Disulfure de carbone

Introduction générale

L'optique non linéaire (ONL) concerne les phénomènes liés à la modification des propriétés optiques d'un matériau soumis à un rayonnement de forte intensité. En effet, sous l'effet d'un champ électromagnétique de forte intensité, la distribution des charges à l'équilibre dans un milieu est modifiée. Cette modification de la structure électronique induit une variation des propriétés optiques.

Le développement de l'ONL est lié à l'invention du laser. Les effets non linéaires (NL) ont d'ailleurs été découverts dès les premières années qui suivirent l'invention du laser par Maiman et Collins en 1960 [1, 2]. La première observation d'effet ONL est faite en 1961 : Franken et ses collaborateurs ont réalisé une expérience de génération de seconde harmonique à l'aide d'une lame de quartz éclairée par un laser à rubis à une longueur d'onde de 694.3 nm [3]. En 1962, la génération de la troisième harmonique (THG) a été observée par Terhune et Maker [4]. Les premières expériences sur la génération de troisième harmonique (THG) ont été publiées en 1965 [4, 5]. Enfin, c'est en 1963 que les premières expériences sur la modulation de l'indice de réfraction par effet électro-optique furent réalisées [6, 7]. L'ONL reste aujourd'hui un domaine actif et vivant. Le champ de ses applications est aussi large que la diversité de ses phénomènes et ses répercussions sont aussi grandes en recherche fondamentale que dans le monde industriel. Par ailleurs, l'ONL concerne un large domaine d'applications dans les matériaux pour le traitement tout optique du signal. Aujourd'hui, on trouve, sur le marché, des commutateurs, des modulateurs, des amplificateurs optiques ou électro-optiques dont les principes reposent sur l'utilisation des phénomènes ONL.

Les recherches dans ce domaine se construisent autour de deux axes. D'un côté il s'agit de développer des techniques d'investigation des propriétés ONL des matériaux de plus en plus sensibles. De l'autre il s'agit de découvrir des matériaux NL possédant des coefficients NL de plus en plus importants pour diminuer la longueur d'interaction entre la lumière et le milieu (ce qui aide à la miniaturisation des composants optoélectroniques). Les techniques actuelles de mesures sont très variées en raison de la diversité des phénomènes NL : mélange à quatre ondes, génération d'harmoniques, Z-scan, absorption multiphotonique, etc. La sensibilité de la mesure varie d'une technique à une autre. Par ailleurs de nombreux progrès sont faits pour améliorer les performances des composants à intégrer, notamment par la synthèse de nouveaux matériaux [8, 9]. Leurs réponses optiques NL dépendent fortement de différents modèles de substitutions périphériques, des conjugaisons- π et de l'incorporation de métal au centre. Parmi ces matériaux, nous nous sommes intéressés aux porphyrines.

Les composés porphyriniques sont identifiés comme étant les chromophores les plus prometteurs pour les applications en ONL. Ces matériaux possèdent de bonnes propriétés ONL [10] et ils ont suscité beaucoup d'intérêt et une attention particulière en raison de leurs applications potentielles dans divers dispositifs photoniques. Ces matériaux possèdent à la fois un fort indice de réfraction non linéaire (RNL) et un coefficient d'absorption non linéaire (ANL) important. Ils ont un temps de réponse court et de ce fait sont prometteurs pour des dispositifs ONL tels que les commutations optiques ultrarapides et les limiteurs de puissance optique [11, 12]. Les travaux menés dans cette thèse sur ces composés sont focalisés plus particulièrement sur l'étude de leurs propriétés ONL du troisième ordre : 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine (TPP), 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine zinc(II) (ZnTPP), 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II) (CoTPP) et 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) (MCoTPP). Nous nous sommes procuré ces composés chez Sigma Aldrich.

Les mesures sur les matériaux NL sont parfois diverses et contradictoires car la présence de l'ANL dans le signal atténue fortement ce dernier et rend difficile l'extraction d'un signal propre au déphasage NL. C'est pour cette raison que les mesures sérieuses dans la littérature sur la réfraction NL sont rares. Le problème dans notre cas vient de l'ANL qui est très importante en présence de porphyrine à certaines longueurs d'ondes. Lorsque nous trouvons dans la littérature une mesure sur la réfraction NL, elle est souvent entachée de beaucoup d'erreurs. Nous avons essayé dans un premier temps de faire les mesures avec des méthodes originales mises au point au LPhiA, telle que celle publiée récemment [13], ce qui nous a permis de définir un intervalle de confiance sur les valeurs recherchées. Par la suite, pour confirmer ces mesures et notamment celles portant sur la réfraction NL, nous avons testé une nouvelle méthode qui découple la réponse de la réfraction NL de celle provenant de l'ANL : DF-Z-scan [14].

Le LPhiA développe depuis plus de vingt ans des méthodes de mesures de la susceptibilité NL d'ordre 3. Ces mesures constituent une référence au niveau mondial tant du point de vue de la sensibilité que de la reproductibilité et de la justesse [15]. Le rapport signal sur bruit a fait l'objet d'une thèse antérieure [16]. Cette étude a montré l'importance du rayon du diaphragme à la sortie du système imageur devant le capteur et ceci quelle que soit la configuration utilisée pour faire la mesure. Il en résulte une sensibilité limitée à $\lambda/1000$ lorsque le rapport signal sur bruit

est maximal. Pour déterminer les propriétés ONL du troisième ordre des couches minces et des matériaux massifs, différentes techniques de caractérisation non linéaire ont été intégrées à l'intérieur du système d'imagerie 4f afin d'optimiser la sensibilité et le rapport signal sur bruit en changeant l'objet à l'entrée et le filtre spatial en sortie du système 4f. Une comparaison de la sensibilité correspondant à chacune des techniques a été effectuée en donnant les conditions pour lesquelles cette dernière et le rapport signal sur bruit sont optimisés [16].

Pour commencer et afin de comprendre l'origine et les notions de l'ONL, nous rappelons tout d'abord les principes de base nécessaire à la compréhension de l'origine des non linéarités (Chapitre I).

Dans le deuxième chapitre (Chapitre II), nous décrivons la méthode Z-scan qui a été mise en place pour la première fois par M. Sheik-Bahae et ses collaborateurs en 1989 [17], principalement pour l'étude des réponses NL des matériaux (des limiteurs optiques). Depuis, cette méthode a suscité beaucoup d'intérêt pour sa simplicité (théorique) et sa sensibilité. La méthode, que nous avons adoptée pour caractériser nos composés, est une méthode dérivée appelée D4 σ -Z-scan [18] qui est présentée ici en détail.

Afin de mettre en valeur nos résultats de mesures et de les comparer aux autres, nous rassemblons dans le chapitre III l'état de l'art sur les différentes structures de porphyrines et les ordres de grandeurs des différents paramètres NL mesurés correspondant à ces différentes structures.

Par la suite et dans le chapitre IV, nous nous intéressons à la mise en évidence des propriétés physico-chimiques et de la réponse NL d'une base libre de TPP et de son complexe métallique ZnTPP. Les composés sont caractérisés aux différentes longueurs d'ondes délivrées par le laser impulsif disponible au laboratoire : 355 nm, 532 nm et 1064 nm. Ces longueurs d'ondes sont supposées monochromatiques en premier lieu. Différentes concentrations sont étudiées en faisant varier l'intensité du faisceau incident. Nous étudions la réponse NL des matériaux dans le cas où on tient compte de l'absorption linéaire des composés. Une variation linéaire des coefficients NL en fonction de la concentration est effectivement constatée.

Le chapitre V est dédié dans une première partie à la présentation des résultats du TPP et ZnTPP dans le cas où l'on tient compte de la largeur spectrale du laser (l'influence de la largeur spectrale sur les valeurs moyennes de l'absorption linéaire). Nous montrons que ces valeurs

sont des paramètres très importants pour la détermination des paramètres NL. Les résultats démontrent une variation sensible des coefficients NL mesurés par rapport à ceux trouvés dans le chapitre précédent. De même, une variation linéaire de ces paramètres en fonction de la concentration et de l'intensité incidente est mise en évidence grâce aux mesures effectuées.

Dans une deuxième partie, nous avons présenté les résultats des mesures des indices de réfraction non linéaire pour ces porphyrines qui sont fortement absorbants afin de valider l'efficacité de la technique Dark-field Z-scan (DFZ-scan).

Finalement pour connaître l'influence du métal sur les réponses non linéaires, nous présentons à la fin de ce chapitre les résultats des mesures des composés à base de cobalt.

Cette thèse se termine par une conclusion générale regroupant les différents résultats obtenus en laissant présager de nouvelles implications de ces molécules dans des applications en photoniques et en optoélectroniques.

Chapitre I

Généralités sur l'optique non linéaire

Table des matières du chapitre I

I. Interactions matière-lumière	10
I.1. Origine de la non linéarité optique et notion de polarisation	10
I.2. Équation de propagation d'onde dans un matériau non linéaire	14
II. La non linéarité du troisième ordre	15
II.1. Susceptibilité de troisième ordre et mélange à 4 ondes	15
II.2. L'effet Kerr optique	17
II.2.a. Réponse électronique non résonante	18
II.2.b. Electrostriction	18
II.2.c. Réorientation moléculaire	19
II.2.d. Effets thermiques	19
II.3. Absorption non linéaire : définitions et applications	19
II.3.a. Transmission	19
II.3.b. Phénomène d'absorption à deux photons	20
III. Conclusion	23
Références bibliographiques	24

Le domaine de l'optique traite de l'interaction de la lumière avec la matière. En général, on observe que cette interaction ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Lorsque la lumière devient de plus en plus intense, les propriétés optiques du matériau commencent à dépendre de l'intensité du faisceau incident et on observe de nouvelles propriétés. C'est le domaine de l'optique non linéaire (ONL). L'origine physique de cette propriété dépend en général des caractéristiques microscopiques des matériaux dans lesquels la lumière se propage, comme la nature des atomes constituant la molécule, la structure cristalline, etc. En tenant compte de la diversité des propriétés microscopiques de la matière, on s'attend à un très grand nombre de processus ONL différents.

Rappelons d'abord les principes de base et le formalisme de l'ONL sans prétendre à une étude détaillée avant de nous intéresser plus particulièrement aux processus NL du troisième ordre et aux propriétés de quelques effets NLs tel que l'absorption à deux photons (A2P).

Le but de cette première partie est de définir des notions et des paramètres qui seront étudiés au cours de cette thèse, et de donner quelques clés pour comprendre l'origine de la non linéarité optique. Le lecteur pourra avoir une description générale et détaillée des propriétés ONL en s'appuyant sur différents ouvrages bien connus dans la discipline tels que ceux de Robert W. Boyd "Nonlinear Optics"^[19], Richard.L. Sutherland "Handbook of Nonlinear Optics"^[20], Y.R. Shen "The principles of nonlinear optics"^[21] et Thomas Schneider "Nonlinear Optics in Telecommunications" ^[22].

I. Interactions matière-lumière

I.1. Origine de la non linéarité optique et notion de polarisation

Les matériaux étudiés en optique sont souvent considérés comme un ensemble de particules chargées : des électrons et des ions (noyaux des atomes). Lorsqu'un milieu est soumis à un champ électrique oscillant E (voir Fig I- 1), les charges positives sont entraînées dans le sens du champ alors que les charges négatives (e) sont entraînées dans le sens inverse, créant ainsi un dipôle oscillant. Dans le cas d'une excitation faible, le déplacement des électrons peut être représenté par un simple dipôle microscopique oscillant, proportionnel au champ, ce qui conduit à la génération d'une polarisation linéaire au niveau macroscopique.

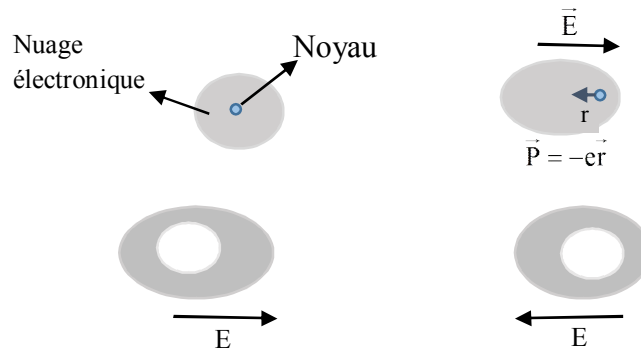


Figure I- 1: Représentation schématique de la déformation du nuage électronique d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant. r : déplacement.

Il existe 3 mécanismes de polarisation :

- Polarisation électronique : cette polarisation est liée à la modification de la répartition des charges internes à chaque atome ou ion.
- Polarisation atomique : cette polarisation concerne les déplacements des atomes ou des ions par rapport à leurs positions d'équilibre dans l'édifice auquel ils appartiennent (molécule ou réseau cristallin).
- Polarisation d'orientation : celle-ci concerne les édifices atomiques ou moléculaires possédant un moment dipolaire permanent.

L'hypothèse de linéarité du milieu optique traversé par la lumière admet des conséquences importantes :

- Le champ électromagnétique suit le principe de superposition (si deux champs peuvent se propager dans le milieu, alors il en est de même de toute combinaison linéaire de ces deux champs).
- L'indice de réfraction du milieu est indépendant de l'intensité de la lumière.
- La pulsation de la lumière est inchangée lorsqu'elle traverse le milieu.
- Deux faisceaux de lumière traversant la même région d'un milieu linéaire n'interagissent pas entre eux et se propagent comme si l'autre était absent du milieu (conséquence du principe de superposition).

Cependant, si le champ électrique de l'onde lumineuse est beaucoup plus intense (de l'ordre des forces de cohésion atomiques) c.à.d. si le champ appliqué n'est plus négligeable devant le champ atomique ($> 10^{10} \text{ V/m}$), on parle d'ONL. L'approximation linéaire n'est plus valable lorsque le champ électromagnétique devient très intense. Cette forte intensité donne lieu à une polarisation NL dans le matériau.

De nouvelles propriétés optiques ont ainsi pu être révélées :

- L'indice de réfraction varie avec l'intensité lumineuse.
- La lumière peut changer de pulsation. Elle peut par exemple passer du rouge au bleu lorsqu'elle traverse un milieu NL.
- Deux faisceaux lumineux peuvent interagir dans un milieu matériel NL.

Lorsqu'on parle de l'optique NL, la propriété de non linéarité concerne le milieu traversé par la lumière et non pas la lumière elle-même. Aucun phénomène NL ne peut apparaître quand la lumière se propage en espace libre.

La réponse d'un matériau soumis à un champ intense est d'induire une polarisation microscopique résultante (moment dipolaire) ; cette dernière est alors développée en fonction de champ électrique local :

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (\text{I. 1})$$

où μ_0 est le moment dipolaire permanent, α la polarisabilité linéaire, β et γ sont les polarisabilités du 2ème et du 3ème ordre, respectivement.

Dans le cas où on considère le matériau comme une distribution volumique de dipôles induits, la polarisation macroscopique P est définie comme la résultante de tous les dipôles microscopiques et elle s'exprime de la même façon que pour la polarisation microscopique, par un développement en série de Taylor en fonction de l'intensité de l'onde lumineuse incidente [21, 23, 24] :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E}(\omega) + \chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi^{(3)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \dots) \quad (\text{I. 2})$$

où ϵ_0 est la permittivité de vide.

Le premier terme décrit les phénomènes linéaires (réfraction, réflexion, diffraction) ; il rend compte des propriétés linéaires du matériau :

- Indice de réfraction : $n = \text{Re} \left(\sqrt{1 + \chi^{(1)}} \right)$
- Absorption linéaire : $\alpha = \text{Im} \left(\sqrt{1 + \chi^{(1)}} \right)$

Le deuxième terme correspond aux effets NL de deuxième ordre tels que la génération de seconde harmonique. Ces effets dépendent fortement de la symétrie du milieu. On peut préciser

que les effets liés aux non linéarités d'ordre 2 (plus généralement les effets NL d'ordre pair) n'existent pas dans un milieu centro-symétrique. En effet, si le milieu considéré est centro-symétrique, la polarisation induite par le champ \vec{E} doit être opposée à celle induite par un champ $-\vec{E}$: $\vec{P}^{NL}(\vec{E}) = -\vec{P}^{NL}(-\vec{E}) \Rightarrow \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} = -\chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} \Rightarrow \chi^{(2)} = 0$. Dans ce cas, la susceptibilité d'ordre 2 ne peut être que nulle.

Le troisième terme correspond à l'effet NL de troisième ordre tel que la génération de troisième harmonique, la diffusion Raman stimulée, etc. Ces effets ne dépendent pas de la symétrie du milieu.

Le terme $\chi^{(1)}$ est nommé tenseur de susceptibilité linéaire. Les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les tenseurs de susceptibilité quadratique et cubique, respectivement. $\chi^{(1)}$ est une grandeur sans dimension qui est de l'ordre de l'unité, $\chi^{(2)}$ a la dimension de l'inverse du champ électrique (m/V), $\chi^{(3)}$ a la dimension de l'inverse du carré du champ dont l'unité est m²/V².

La polarisation est donc la somme d'une polarisation linéaire et d'une polarisation NL. La partie NL fait intervenir les susceptibilités NL optiques $\chi^{(n)}$ qui sont des tenseurs de rang n+1.

Dans le cas d'une propagation d'une onde électromagnétique monochromatique plane $E(t)$ de pulsation ω de la forme :

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (\text{I. 3})$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t)) \quad (\text{I. 4})$$

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

En utilisant les identités trigonométriques appropriées de $\cos^2(\omega t)$ et $\cos^3(\omega t)$, il vient :

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

On obtient ainsi de nouvelles composantes fréquentielles dues à la polarisation NL :

- 2ω : Génération de seconde harmonique.
- 3ω : Génération de troisième harmonique.

Par conséquent, les phénomènes optiques NLs peuvent être visualisés comme un processus de mélange d'ondes, où les ondes échangent leurs énergies entre elles à travers le matériau NL. En général, les phénomènes NL du second ordre peuvent être décrits par l'étude de l'interaction de deux ondes de fréquences différentes ω_1 et ω_2 qui génèrent une troisième onde de fréquence ω_3 . De même, pour les phénomènes NL du troisième ordre, il faut considérer trois ondes qui interagissent. Le tableau suivant illustre quelques propriétés des effets linéaires et NL :

Ordre	Tenseur	Effets	Application
1	$\chi^{(1)}$	Absorption et émission linéaires, Réfraction	fibre optique
2	$\chi^{(2)}$	Génération de seconde harmonique : $2\omega ; \omega, \omega$ Transposition de fréquence $\omega_3 ; -\omega_1, \pm\omega_2$ Effet Pockels : $(\omega ; \omega, 0)$	Doubleurs de fréquences Amplification et oscillateur paramétrique optique Modulateurs électro-optiques
3	$\chi^{(3)}$	Génération de troisième harmonique $3\omega ; \omega, \omega, \omega$ Mélanges à 4 ondes $\omega_4 ; \omega_1, \pm\omega_2, \pm\omega_3$ Effet Kerr optique $(\omega ; \omega, -\omega, \omega)$	Spectroscopie Effet Raman stimulé Portes optiques ultra-rapides

Tableau I- 1 : Principaux phénomènes linéaires et non linéaires et quelques applications.

I.2. Équation de propagation d'onde dans un matériau non linéaire

Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu matériel, elle est décrite suivant les équations de Maxwell. Le milieu étudié étant sans charges et électriquement neutre, les équations de Maxwell s'écrivent sous la forme simplifiée suivante :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}\end{aligned}\tag{I. 7}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

Ces équations sont complétées par les équations de constitution sous la forme :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{et} \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (\text{I. 8})$$

où \vec{E} est le champ électrique, \vec{B} désigne le champ d'induction magnétique, \vec{D} est le déplacement électrique, \vec{H} est le champ magnétique, \vec{P} et \vec{M} désignent respectivement les polarisations électriques et magnétique. μ_0 représente la perméabilité de vide.

Les milieux étudiés étant des diélectriques non magnétiques (\vec{M} est nul), on peut déduire des équations précédentes la relation suivante :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{I. 9})$$

où $c=(3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})$ est la vitesse de la lumière dans le vide telle que $\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$, En remplaçant le vecteur de déplacement électrique \vec{D} par son expression, on obtient l'équation d'onde en ONL :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (\text{I. 10})$$

La polarisation \vec{P} est la somme d'une polarisation linéaire et P_L d'une polarisation non linéaire P_{NL} :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 (\vec{P}_L + \vec{P}_{NL})}{\partial t^2} \quad (\text{I. 11})$$

L'Eq (I. 11) est appelé équation d'onde NL, elle possède la même forme que l'équation d'onde connue, mais elle présente un terme source lié à la polarisation NL créé sous l'effet d'un champ exciteur très intense. Cette polarisation apparaît comme un terme de perturbation dans l'équation de propagation de la lumière.

II. La non linéarité du troisième ordre

II.1. Susceptibilité du troisième ordre et mélange à 4 ondes

Intéressons-nous à présent au cas des effets NL associés à l'existence d'une susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$. L'existence d'une polarisation cubique en amplitude du champ électrique donne lieu à une très grande variété de phénomènes optiques NL. La susceptibilité $\chi^{(3)}$ est un tenseur d'ordre 4 ; le nombre d'interactions possibles est égal à 3^4 .

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

$$P = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \quad (\text{I. 12})$$

$\chi^{(3)}$ est une grandeur complexe qui décrit les effets optiques NL du troisième ordre au niveau macroscopique. Généralement, elle est complexe et donnée par la relation [25, 26, 27, 28, 29]

$$\chi^{(3)} = \text{Re}(\chi^{(3)}) + i(\text{Im}\chi^{(3)}) \quad (\text{I. 13})$$

$\text{Re}(\chi^{(3)})$ est la partie réelle de la susceptibilité du troisième ordre qui est responsable des variations NL de l'indice de réfraction. L'indice n_2 est relié à cette partie par la relation :

$$\text{Re}(\chi^{(3)})(\text{esu}) = \frac{\epsilon_0 n_0^2 c^2}{\pi} n_2 (\text{m}^2 / \text{W}) \quad (\text{I. 14})$$

$n_2(\text{esu})$ est lié à $n_2(\text{m}^2 / \text{W})$ par :

$$n_2(\text{esu}) = \frac{c n_0}{40\pi} n_2(\text{m}^2 / \text{W}) \quad (\text{I. 15})$$

$\text{Im}(\chi^{(3)})$ est la partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre qui est liée aux phénomènes d'ANL. Le coefficient β de l'ANL est relié à cette partie par la relation suivante :

$$\text{Im}(\chi^{(3)})(\text{esu}) = \frac{\lambda \epsilon_0 c^2 n_0^2}{4\pi^2} \beta (\text{m} / \text{W}) \quad (\text{I. 16})$$

λ est la longueur d'onde d'excitation, n_0 est l'indice de réfraction du solvant et i est le nombre imaginaire pur ($i^2 = -1$).

On peut obtenir la valeur absolue de $\chi^{(3)}$ à partir des expressions précédentes car

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{(\chi_{\text{Re}}^{(3)})^2 + (\chi_{\text{Im}}^{(3)})^2} \quad (\text{I. 17})$$

Souvent, la susceptibilité du troisième ordre est exprimée en (m^2 / V^2) [19, 20, 22] :

$$\chi^{(3)} (\text{m}^2 / \text{V}^2) = 1.40 \times 10^{-8} \chi^{(3)} (\text{esu}) \quad (\text{I. 18})$$

Les effets électrostrictifs et thermiques possédant des temps de réponse relativement plus lents sont considérés comme négligeables dans le cas de l'étude des propriétés ONL d'un matériau soumis à l'action d'impulsions laser de courtes durées (comme par exemple en picoseconde, ce qui nous intéresse). On peut considérer que seulement deux effets contribuent à la susceptibilité électrique NL du troisième ordre (dans notre cas) :

- la déformation du nuage électronique.

- les mouvements de la molécule (translations, rotations, vibrations).

Les effets NL du troisième ordre se produisent en faisant intervenir trois ondes incidentes de fréquence $\omega_1, \omega_2, \omega_3$. Pour un matériau qui présente une réponse NL du troisième ordre c'est-à-dire qui a un $\chi^{(3)}$ non nul, une réponse optique de fréquence ω_4 liée à la somme et/ou la différence des trois fréquences des ondes incidentes peut survenir. Selon les ondes incidentes qui ont, ou non, la même fréquence, on parlera de mélange dégénéré, ou non dégénéré, à quatre ondes. Par exemple, on parle d'un cas dégénéré lorsque les trois ondes incidentes ont la même fréquence ω ce qui correspond à la génération de la troisième harmonique $\omega_4=3\omega$.

Plusieurs effets NL du troisième ordre peuvent avoir lieu, comme l'effet Kerr optique, l'ANL, l'auto-focalisation, la diffusion de Raman stimulée, etc. Les processus produits sont nombreux. Pour davantage de détails, on peut par exemple se référer aux ouvrages [19, 20, 21].

II.2. L'effet Kerr optique

Pour tout matériau présentant un $\chi^{(3)}$ important, l'effet Kerr optique correspond à la modification de l'indice de réfraction de ce matériau lors de son irradiation par un faisceau lumineux. Ce changement d'indice est dû à l'absorption de deux photons incidents et à l'émission de deux photons de même fréquence.

L'effet Kerr optique lié au changement d'indice de réfraction du milieu étudié entraîne l'auto-focalisation ou l'auto-défocalisation. Cet effet correspond à l'existence dans un matériau d'une susceptibilité NL du troisième ordre dont la partie réelle est non nulle. Le matériau acquiert une polarisation NL sous l'excitation d'une onde électromagnétique intense, qui se traduit par une modification de l'indice de réfraction du matériau [17, 24, 25, 30] :

$$n = n_0 + n_2 |E|^2 \quad (\text{I. 19})$$

$|E|^2$ est la moyenne temporelle quadratique du champ.

Plus généralement, l'indice de réfraction est défini par :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (\text{I. 20})$$

L'effet Kerr optique entraîne une propagation plus lente de la lumière de forte intensité (lorsque n augmente) ou l'inverse lorsque n diminue. Selon le temps de réponse, les origines physiques de l'indice NL peuvent être différentes :

- déformation du nuage électronique (effet Kerr électronique) : $\tau=10^{-15}$ s
- orientation et vibration des molécules (effet Kerr nucléaire) : $\tau=10^{-12}$ s

- électrostriction : $\tau=10^{-9}$ - 10^{-6} s
- variation de la température induite par absorption (effet Kerr thermique) : $\tau=10^{-3}$ - 10^{-1} s

Comme cela a déjà été évoqué, les deux derniers processus sont à exclure pour des impulsions dans le domaine de la picoseconde (ce qui va être notre cas). Un exemple de manifestation de l'effet Kerr optique est le phénomène d'auto-focalisation. Celui-ci résulte du fait que dans le cas d'un faisceau présentant une extension transverse finie et non homogène, le déphasage non-linéaire n'est pas uniforme le long du faisceau. Par exemple, dans le cas d'un faisceau gaussien, le chemin optique vu par le faisceau lumineux sera plus important au centre du faisceau que sur la périphérie. Ce chemin optique plus grand au centre du faisceau se traduit par une lentille effective, appelée lentille « Kerr », qui a pour effet de focaliser le faisceau. On parle alors d'auto-focalisation.

II.2.a. Réponse électronique non résonante

Ainsi qu'on l'a déjà évoqué, l'application d'un champ électrique sur un atome ou une molécule se traduit par une déformation de son nuage électronique. Cette source de non linéarité provient donc de la réponse NL du nuage électronique à une sollicitation de forte amplitude.

Cette contribution est relativement faible (n_2 est de l'ordre de 10^{-20} m²/W pour la silice), mais elle est présente dans tous les matériaux et répond à des fréquences aussi élevées que les fréquences optiques puisque le temps de réponse du nuage électronique est dans le domaine de la femtoseconde.

Ce type de non linéarité est intrinsèque au type de matériau choisi. Pour la silice amorphe, la contribution de ce mécanisme à l'indice RNL est estimée entre 3 et 4×10^{-20} m²/W dans le visible [19].

II.2.b. Électrostriction

Sous l'effet d'un champ électrique, tout matériau diélectrique a tendance à se comprimer. Ce phénomène est connu sous le nom d'électrostriction. Le champ électrique a pour effet de polariser les molécules du diélectrique qui vont avoir tendance à s'attirer entre elles et ainsi comprimer le matériau. Une compression du matériau va induire une variation d'indice de réfraction. Ce phénomène est donc une origine possible de variation d'indice photo-induite et apporte ainsi une contribution supplémentaire à l'indice de RNL mais avec un temps de réponse plus important que celui que l'on va considérer dans la suite de ce manuscrit.

II.2.c. Réorientation moléculaire

Dans le cas des liquides ou des gaz, la réorientation moléculaire est un autre mécanisme possible de variation d'indice de réfraction photo-induite. Sous l'effet d'un champ électrique, les molécules polaires ont tendance à aligner leur moment dipolaire sur les lignes de champ, provoquant une légère variation de l'indice de réfraction. Ce mécanisme peut donner lieu à de très fortes non linéarités, comme dans le cas de la molécule de CS_2 . Ce liquide est d'ailleurs beaucoup utilisé en ONL et sert couramment de matériau de référence. Son indice de RNL en régime picoseconde est de l'ordre de $10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ à 1064 nm [25]. De manière générale, la plupart des liquides organiques possèdent un fort indice de RNL, provenant majoritairement de ce type de mécanisme. Par ailleurs, le temps de réponse du mécanisme de réorientation moléculaire est très bref, de l'ordre de 10^{-12} s.

II.2.d. Effets thermiques

Quand un matériau est absorbant, une partie de la puissance du faisceau est dissipée sous forme thermique. L'élévation ΔT de température provoque une variation Δn de l'indice de réfraction. Cette variation peut s'écrire :

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T \quad (\text{I. 21})$$

où $\frac{dn}{dT}$ est un coefficient thermo-optique. Pour la plupart des liquides et des solides, ce facteur a une valeur négative qui donne un changement négatif de la variation d'indice [16, 31]. Ce phénomène est généralement dominant dans le cas d'un régime nanoseconde ou bien lorsque la fréquence de répétition de l'impulsion laser est supérieure à 10 kHz, ce qui donne un cumul de l'effet thermique [32, 33, 34].

II.3. Absorption non linéaire : définitions et applications

II.3.a. Transmission

La loi de Beer-Lambert, également connue comme la loi de Beer-Lambert-Bouguer, est une relation empirique qui relie l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse. La variation de l'intensité d'un faisceau laser se propageant le long d'un axe z à travers un milieu présentant une ANL peut être décrite par la loi de Beer-Lambert généralisée :

$$\frac{dI}{dz} = \alpha_{\text{lin}} I - \sum_n \alpha^{(n)} I^n \quad (\text{I. 22})$$

où α_{lin} est le coefficient de l'absorption linéaire de l'échantillon étudié et $\alpha^{(n)}$ est le coefficient de l'ANL d'ordre n .

Dans le cas de l'A2P ($n = 2$), on note $\alpha^{(2)} = \beta$ et l'équation devient :

$$\frac{dI}{dz} = \alpha_{\text{lin}} I - \beta I^2 \quad (\text{I. 23})$$

L'intégration de cette équation entre 0 et L donne l'expression de l'intensité I_L en $z = L$ à la sortie de l'échantillon.

$$I_L = \frac{\alpha_{\text{lin}} e^{-\alpha_{\text{lin}} L}}{\alpha_{\text{lin}} + \beta I_0 (1 - e^{-\alpha_{\text{lin}} L})} I_0 \quad (\text{I. 24})$$

La transmission en intensité (pour un point (x, y) donné dans le plan transverse) de l'échantillon est définie comme le rapport de l'intensité transmise I_L et l'intensité incidente I_0 :

$$T_I(x, y) = \frac{I_L(x, y)}{I_0(x, y)} \quad (\text{I. 25})$$

Dans le cas de l'absorption à n photons, cette transmission est donnée par la relation suivante [35] :

$$T_{I, n_photons} = \frac{T_{\text{lin}}}{[1 + \alpha^{(n)} I_0^{(n-1)} L_{\text{eff}}^{(n)}]^{1/(n-1)}} \approx \frac{T_{\text{lin}}}{[1 + \frac{1}{(n-1)} \alpha^{(n)} I_0^{(n-1)} L_{\text{eff}}^{(n)}]} \quad (\text{I. 26})$$

où $L_{\text{eff}}^{(n)} = \left[\frac{1 - e^{-(n-1)\alpha_{\text{lin}} L}}{\alpha_{\text{lin}}} \right]$ est la longueur effective de l'échantillon, $T_{\text{lin}} = \exp(-\alpha_{\text{lin}} L)$ est la transmission linéaire de l'échantillon donnée par la loi de Beer-Lambert dans le cas de l'absorption linéaire. Dans le cas de l'A2P l'Eq (I. 26) donne devient :

$$T_{I, 2_photons} \approx \left[\frac{T_{\text{lin}}}{1 + \beta I_0 \left(\frac{1 - e^{-\alpha_{\text{lin}} L}}{\alpha_{\text{lin}}} \right)} \right] \quad (\text{I. 27})$$

II.3.b. Phénomène d'absorption à deux photons

L'A2P a été prévue pour la première fois dans les années 30 par Maria Göppert-Mayer. Trente ans plus tard, l'invention des lasers permet la première vérification expérimentale de ce

phénomène. Kaiser et Garrett ont décrit en 1961 la luminescence d'un cristal de CaF₂ dopé par des ions Eu²⁺ induite par excitation à deux photons à partir de laser à rubis. [36, 37]. Depuis, ce phénomène a été utilisé dans différentes applications tels que la limitation optique, la microfabrication à trois dimensions et la photothérapie dynamique [38].

L'A2P est un effet NL de troisième ordre. Elle consiste en l'absorption quasi-simultanément de deux photons de même fréquence ω ou de deux photons de fréquence différentes ω_1 et ω_2 par l'intermédiaire d'un niveau virtuel (voir Fig. I- 2 ci-dessous) :

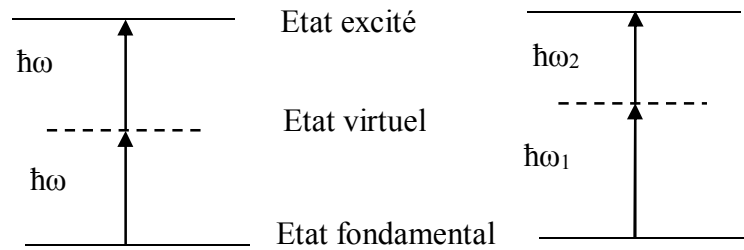


Figure I- 2 : Diagramme de l'absorption à deux photons [dégénéré (à gauche) et non dégénéré (à droite)].

Au niveau moléculaire, l'A2P est définie par sa section efficace (σ_2) selon l'équation suivante [39, 40] :

$$\sigma_2 (\text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}) = \frac{10^3 h\nu\beta}{N_A C} \quad (\text{I. 28})$$

avec $h\nu$: énergie du photon incident, N_A : nombre d'Avogadro, C : concentration en mol.L⁻¹. σ_2 s'exprime en cm⁴.s.photon⁻¹ mais, pour des raisons pratiques, l'unité couramment utilisée est le Göppert-Mayer (GM) où 1 GM = 10⁻⁵⁰ cm⁴.s.photon⁻¹).

Différentes applications ont été développées avec le phénomène d'A2P, parmi lesquelles on peut citer :

- ✓ la photopolymérisation (la microfabrication à 3 dimensions) [41, 42] :

La photopolymérisation consiste à amorcer une réaction de polymérisation par irradiation lumineuse d'un chromophore, le photosensibilisateur, ce qui induit la formation de radicaux qui initient la polymérisation. Si l'excitation du chromophore se fait par A2P, la résolution spatiale du phénomène (qui a lieu uniquement au point focal) permet la fabrication en 3D d'objets de petites tailles (quelques microns). C'est le principe de la microfabrication à trois dimensions.

À titre d'exemple, on peut citer le taureau de Kawata et coll [43], le « penseur de Rodin » de K. S. Lee et coll.[44], (Figure I- 3).

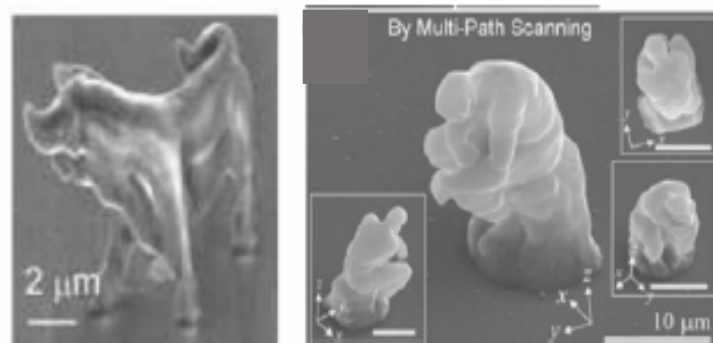


Figure I- 3 (d'après [43, 44]): Micro-objets fabriqués par photopolymérisation initiée à 2 photons.

➤ La photothérapie dynamique [45] :

Cette méthode est appliquée pour le traitement de cancer : différents chromophores sont synthétisés pour la photothérapie dynamique. Parmi ces composés, il est bien montré que les tetrapyrroles (qui constituent les structures de bases des porphyrines) sont les principaux photosensibilisateurs utilisés en photothérapie dynamique, qui peut être appliquée pour augmenter la profondeur de pénétration de la lumière dans les tissus afin d'améliorer l'efficacité du traitement de cancer (voir figure I- 4).

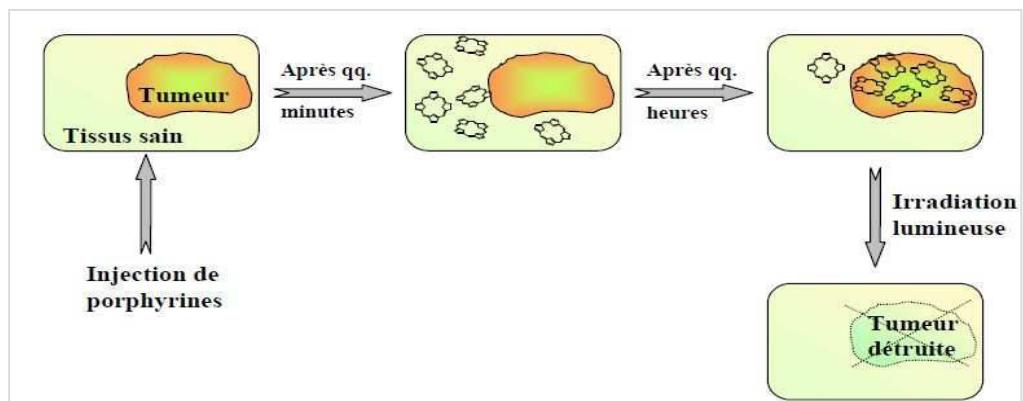


Figure I- 4 (D'après [45]) : Représentation schématique du principe de la PDT.

➤ La limitation optique (LO) [46, 47] :

Cette application est un processus de protection des détecteurs optiques (yeux, caméras...) contre les illuminations lumineuses intenses comme celles des lasers. Les limiteurs optiques, sont les matériaux qui permettent à la lumière de passer à travers eux à une intensité d'entrée basse, et de limiter la transmission à une valeur seuil à des intensités plus élevés.

Le limiteur optique idéal doit être transparent tant que l'intensité I_0 de la lumière incidente ne dépasse pas un certain seuil I_s . Au-delà de ce seuil, le matériau doit devenir opaque : l'intensité transmise doit être constante et égale à I_{max} (Fig I- 5). Le limiteur optique est choisi tel que I_{max} est inférieur au seuil de dommage du détecteur.

Cette méthode est considérée parmi les applications les plus importantes des matériaux ayant une A2P.

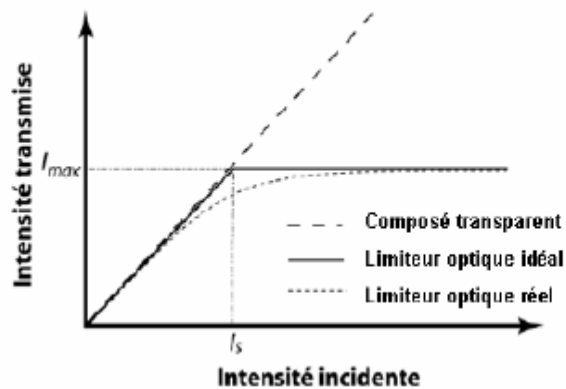


Figure I- 5 (d'après [48]): schéma de principe de la limitation optique.

Plusieurs phénomènes peuvent initier la LO tel que la réfraction non linéaire, l'absorption saturable inverse (RSA), l'absorption des états excités (ESA) et la diffusion non linéaire.

III. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté brièvement les propriétés ONL en décrivant le phénomène de polarisabilité d'un milieu. Soumis à des champs électriques intenses, les atomes ou les molécules changent de propriétés et la polarisation du milieu devient égale à la somme de deux composantes (l'une linéaire et l'autre NL). La polarisation est la clé de toute description des phénomènes ONL car la variation de la polarisation au cours du temps peut être la source de nouvelles investigations du champ électromagnétique.

Nous avons présenté quelques phénomènes non linéaires afin de comprendre l'origine de la réponse non linéaire dans différents matériaux.

Le processus d'absorption non linéaire a été aussi révélé par quelques applications telles que la limitation optique, la microfabrication à 3 dimensions et la photothérapie dynamique.

Dans le deuxième chapitre nous allons nous intéresser à la description de la technique Z-scan qui permet de caractériser les propriétés optiques NL des matériaux.

Références bibliographiques

- [¹] T. H. Maiman, Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*, 1960.
- [²] R.J. Collins, D.F. Nelson, A.L. Schawlow, W. Bond, C.G.B. Garrett, and W. Kaiser. Coherence, narrowing, directionality, and relaxation oscillations in the light emission from ruby. *Physical Review Letters*, 1960.
- [³] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics *Phys. Rev. Lett*, 1961.
- [⁴] R.W. Terhune, P. D. Maker and C. M. Savage, Measurements of Nonlinear Light Scattering, *Phys. Rev. Lett*, 1965.
- [⁵] P.D. Maker and R.W. Terhune, Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength, *Phys. Rev*, 1965.
- [⁶] J.E. Geusic, S.K. Kurtz, T.J. Nelson, and S.H. Wemple. Nonlinear Dielectric properties of KTaO₃ near its curie point. *Applied Physics Letters*, 1963.
- [⁷] J.E. Geusic, S.K. Kurtz, L.G. Van Uitert, and S.H. Wemple. Electro-Optic properties of some ABO₃ Perovskites in the paraelectric phase. *Applied Physics Letters*, 1964.
- [⁸] By Mathias O. Senge, Marijana Fazekas, Eleni G. A. Notaras, Werner J. Blau, Monika Zawadzka, Oliver B. Locos, and Eimhin M. Ni Mhuircheartaigh, Nonlinear Optical Properties of Porphyrins, *Adv. Mater*, 2007.
- [⁹] Kamaljit Singh, Shafali Arora, Krishnandu Makhal, Paramjit Kaur and Debabrata Goswami, Nonlinear absorption in tetrathia[22] porphyrin(2.1.2.1)s: visualizing strong reverse saturable absorption at non-resonant excitation, *RSCAdv*, 2016.
- [¹⁰] Guanghong Ao, Zhengguo Xiao, Xuemin Qian, Zhongguo Li, Yuxiao Wang, Xueru Zhang and Yinglin Song, Nonlinear Optical Properties Tuning in *Meso*-Tetraphenylporphyrin Derivatives Substituted with Donor/Acceptor Groups in Picosecond and Nanosecond Regimes, *Molecules*, 2015.
- [¹¹] Li F, Zheng QG, Yang G, Dai NL, Lu. PX, Optical limiting properties of two phthalocyanines using 1064-nm laser in solution, *Materials Letters*, 2008.

-
- [¹²] M. Hanack, D. Dini, M. Barthel, S. Vagin, Conjugated Macrocycles as Active Materials in Nonlinear Optical Processes: Optical Limiting Effect with Phthalocyanines and Related Compounds, Chem. Record, 2002.
- [¹³] Boudebs. G, Besse. V, Cassagne. C, Leblond. H, De Araújo C. B, Nonlinear characterization of materials using the $D4\sigma$ method inside a Z-scan 4f-system. Opt. Lett, 2013.
- [¹⁴] Hongzhen Wang, Christophe Cassagne, Hervé Leblond, Georges Boudebs, Dark-field Z-scan imaging technique, Optics Communications, 2016.
- [¹⁵] C. B. de Araújo, A. S. L. Gomes and G. Boudebs, Techniques for nonlinear optical characterization of materials: a review, Rep. Prog. Phys. (IF: 17), 2016.
- [¹⁶] Kamil FEDUS, Développement des méthodes de mesures des non linéarités optiques du troisième ordre, thèse de l'Université d'Angers, 2011.
- [¹⁷] M. Sheik-bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, High-sensitivity, single-beam n_2 measurements, Optics Letters, 1989.
- [¹⁸] G. Boudebs, V. Besse, C. Cassagne, H. Leblond and C. B. De Araujo, Nonlinear characterization of materials using the $D4\sigma$ method inside a Z-scan 4f-system. Opt. Lett, 2013.
- [¹⁹] R. Boyd, Nonlinear optics, Academic press, INC, 2007.
- [²⁰] R. Sutherland, Handbook of Nonlinear Optics, 2nd Edition, Marcel Dekker, 2003.
- [²¹] Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, Wiley Interscience, 1984.
- [²²] Thomas Schneider, Nonlinear Optics in Telecommunications, 2004.
- [²³] Christophe Humbert, Développement d'une nouvelle spectroscopie optique non linéaire utilisant la génération de fréquence somme doublement résonnante Application à l'étude de couplage vibrationnelles et électroniques aux interfaces films minces-métaux, Thèse de l'université de Bruxelles, 2003.
- [²⁴] Fabrice Raineri, Optique non linéaire dans les cristaux photoniques en semi-conducteurs III-V, thèse de l'Université Paris Sud, 2004.
- [²⁵] M. Sheik-Bahae, A. Said, T.-H. Wei, D. Hagan, and E. W. Van Stryland, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam, IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990.

[²⁶] Eric W. Van Stryland and Mansoor Sheik-Bahae, Z-Scan Measurements of Optical Nonlinearities, Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials, M. G. Kuzyk and C. W. Dirk, Eds., , Marcel Dekker, Inc, 1998.

[²⁷] Xinyu Yang Weidong Xiang Haijun Zhao, Xiyan Zhang, Xiaojuan Liang , Shixun Dai , Feifei Chen, Third-order nonlinear optical properties of Bi₂S₃ nanocrystals doped in sodium borosilicate glass studied with Z-scan technique, Materials Research Bulletin, 2011.

[²⁸] S. Pramodini, Deepika, Sandhya, AshokRao, P.Poornesh, Studies on thermally induced third-order optical nonlinearity and optical power limiting response of Azure Bunder CW He-Ne laser excitation, Optics & Laser Technology, 2014.

[²⁹] T. Cassano, R. Tommasi, M. Ferrara, F. Babudri, G.M. Farinola, F. Naso, Substituent dependence of the optical nonlinearities in poly (2,5-dialkoxy-p-phenylenevinylene) polymers investigated by the Z-scan technique, Chem. Phys, 2001.

[³⁰] George I. Stegeman, Mansoor Sheik-Bahae, Eric Van Stryland, and Gaetano Assanto, Large nonlinear phase shifts in second-order nonlinear-optical processes, Optics Letters, 1993.

[³¹] J.G. Tian, C. Zhang, G. Zhang, and J. Li, Position dispersion and optical limiting resulting from thermally induced nonlinearities in Chinese tea, Appl. Opt, 1993.

[³²] M. Falconieri, Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetition-rate lasers, J. Opt. A-Pure Appl. Opt, 1999.

[³³] M. Falconieri and G. Salvetti, Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS₂, Appl. Phys, 1999.

[³⁴] Gomes, A. S. L., de Araújo, C. B., Rativa, D., & de Araujo, R. E, Thermally managed eclipse Z-scan. Optics express, 2007.

[³⁵] Georges Boudebs, Hongzhen Wang, Christophe Cassagne, Hervé Leblond, C. B. de Araújo, Investigations on the nonlinear optical response and losses of toluene at 532 nm and 1064 nm in the picosecond regime, Applied Physics B: Lasers and Optics, 2016.

[³⁶], W. Kaiser and C. G. B. Garrett, Two Photon Excitation in CaF₂: Eu²⁺, Phy Rev Lett, 1961.

[³⁷] Carl Simonsson, A study of formulation effects and haptent targets in skin using two photon fluorescence microscopy, thèse de l'Université of Gothenburg, 2011.

[³⁸] Pawlicki, M., Collins, H. A., Denning, R. G., & Anderson, H. L, Two-photon absorption and the design of two-photon dyes, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009.

[³⁹] J. E. Ehrlich, X. L. Wu, I.-Y. S. Lee, Z.-Y. Hu, H. Röckel, S. R. Marde and J. W. Perry, J., Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes *Opt. Lett*, 1997.

[⁴⁰] He, G. S., Gvishi, R., Prasad, P. N., & Reinhardt, B. A, Two-photon absorption based optical limiting and stabilization in organic molecule-doped solid materials. *Optics communications*, 1995.

[⁴¹] Sun, H. B., Matsuo, S., & Misawa, H, Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin, *Applied Physics Letters*, 1999.

[⁴²] Cumpston, B. H., Ananthavel, S. P., Barlow, S., Dyer, D. L., Ehrlich, J. E., Erskine, L. L, & Qin, J, Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication, *Nature*, 1999.

[⁴³] Satoshi Kawata, Hong-Bo Sun, Tomokazu Tanaka, Kenji Takada, *Nature*, 2001.

[⁴⁴] Dong-Yol Yang, Sang Hu Park Tae Woo Lim, Hong-Jin Kon, Shin Wook Yi, Hyun Kwan Yang, and Kwang-Sup Lee; Ultraprecise microreproduction of a three-dimensional artistic sculpture by multipath scanning method in two-photon photopolymerization, *Appl. Phys. Lett* , 2007.

[⁴⁵] Vincent CHALEIX, Synthèse et caractérisation de nouvelles porphyrines glucosylées peptidiques à motif RGD en vue de leur application en photothérapie dynamique, thèse de l'Université DE LIMOGES, 2003.

[⁴⁶] Tutt, L. W., & Boggess, T. F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials. *Progress in quantum electronics*, 1993.

[⁴⁷] J.M. Ralston and K.R. Chang, *Optical Limiting in Semiconductors*, *Appl. Phys. Lett*, 1969.

[⁴⁸] Pierre-Antoine Bouit, Synthèse de chromophores absorbant dans le proche infrarouge : applications à l'optique non-linéaire aux fréquences des télécommunications, thèse de l'université de Lyon , 2008.

Chapitre II

Description des méthodes expérimentales

Table des matières du chapitre II

I. Caractérisation linéaire : absorption de la lumière.....	30
II. La méthode Z-scan.....	31
II.1. Principe.....	31
II.2. Traitement des données.....	33
II.2.a. Matériaux sans absorption non linéaire.....	35
II.2.b. Matériaux avec absorption non linéaire.....	36
III. Méthode D4 σ -Z-scan.....	37
III.1. Dispositif expérimental.....	37
III.2. Traitement des données.....	39
IV. Conclusion.....	43
Références bibliographiques.....	44

Le premier chapitre nous a permis de décrire les notions de bases de l'ONL et de définir les paramètres NL capable de caractériser la réfraction non linéaire (RNL) et l'absorption non linéaire (ANL). Le but poursuivi dans ce manuscrit est de mesurer ces paramètres. Cela permettra d'aboutir aux informations sur l'origine de la non linéarité optique produite au sein d'un matériau. De nombreuses techniques sont mises en pratique pour mesurer ces paramètres telles que le mélange à 4 ondes (M4O) [1], Z-scan [2] et l'interférométrie NL [3]. Ce chapitre a pour but de présenter en détail la méthode Z-scan en rapportant les études expérimentales et théoriques trouvées dans la littérature, ainsi que notre propre montage utilisant la méthode dérivée D4σ-Z-scan. Le mélange 4 ondes ne sera pas détaillé ici parce que son principal inconvénient, mise à part la complexité du montage, est de ne donner qu'une valeur du module de la susceptibilité NL d'ordre 3 alors que Z-scan et ses dérivées permettent d'obtenir la valeur complexe de cette grandeur. Toutefois, le lecteur intéressé par le M4O pourra se référer aux détails théoriques dans les références [1, 4].

I. Caractérisation linéaire : absorption de la lumière

Avant de présenter les méthodes expérimentales, il faut définir l'absorption linéaire qui joue un rôle important dans notre étude. La connaissance du spectre d'absorption est la base pour la caractérisation linéaire des matériaux.

La loi de Beer-Lambert-Bouguer est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse. Cette loi établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution. Cette relation a été découverte par Pierre Bouguer en 1729 et a été précisée par Jean-Henri Lambert en 1760. August Beer, en 1852, y a introduit la concentration, lui donnant la forme sous laquelle elle est le plus souvent utilisée.

L'intensité d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ traversant un milieu subit une diminution exponentielle en fonction de la nature chimique du milieu traversé et de la longueur du chemin optique parcouru dans ce milieu :

$$I = I_0 e^{-\alpha L} = I_0 e^{-\varepsilon CL} \quad (\text{II. 1})$$

où I_0 est l'intensité incidente de la lumière et I l'intensité après la traversée de l'échantillon.

L'absorbance du composé est définie pour chaque longueur d'onde par :

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) = \epsilon.C.L \quad (\text{II. 2})$$

- T désigne la transmittance de la solution (sans unité) ;
- α désigne le coefficient d'absorption linéaire du milieu (usuellement donné en cm^{-1}) ;
- A : absorbance ou densité optique (DO) (sans unité) ;
- ϵ : coefficient d'extinction molaire exprimé en $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ou en $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour une longueur d'onde λ et une transmittance T données ;
- L : longueur de la cuve en mm (fixée à 1 mm) ;
- C : concentration molaire de l'espèce en solution en mol L^{-1} .

La première étape de la caractérisation des solutions consiste à déterminer le domaine d'absorption des composés étudiés. Le tracé de l'absorbance (ou la transmittance) en fonction de la longueur d'onde (nm) est en règle générale un spectre ultraviolet-visible (UV-Vis).

II. La méthode Z-scan

II.1. Principe

La technique Z-scan est une méthode fiable qui permet de déterminer la valeur et le signe de l'indice de RNL d'un milieu n_2 ainsi que le coefficient d'ANL β . Cette méthode est une technique à un seul faisceau développée par Sheik-Bahae et al. en 1990 [2, 5, 6]. Elle est basée sur l'évolution des distorsions lors de la propagation du faisceau laser dans le matériau NL. Le principe de base de la méthode de Z-scan est de déplacer longitudinalement un échantillon à faces parallèles le long de l'axe optique d'un faisceau focalisé à l'aide d'une lentille convergente (voir figure II-1). Ce balayage va induire un changement de l'intensité du faisceau incident dépendant de la position et donc une variation de l'indice de réfraction de l'échantillon. Cette variation de l'indice induira une focalisation (ou une défocalisation) du faisceau dépendante de la position de l'échantillon. Une lame séparatrice (BS) prélève une partie du faisceau incident sur une première photodiode (D1) pour synchroniser l'acquisition et contrôler les fluctuations énergétiques du laser d'un tir à l'autre. L'effet NL observé dépend du profil spatial du faisceau et de l'intensité du faisceau laser donc de la position de l'échantillon (d'épaisseur généralement égale à 1 mm) par rapport au foyer de la lentille.

Un diaphragme (ouverture) placé en champ lointain devant une photodiode (D_2) permet de quantifier la variation de l'énergie du faisceau en fonction de la position de l'échantillon. Le

signal consiste à mesurer l'énergie captée par D_2 (voir figure II-1) et normalisé par rapport à l'énergie mesurée lorsque l'échantillon se trouve loin du plan focal (régime linéaire).

En l'absence d'effets NL dans l'échantillon, le signal transmis reste constant. En présence d'effets NL, on s'intéresse à l'évolution de la transmission en fonction de la position longitudinale de l'échantillon z sur l'axe optique du faisceau.

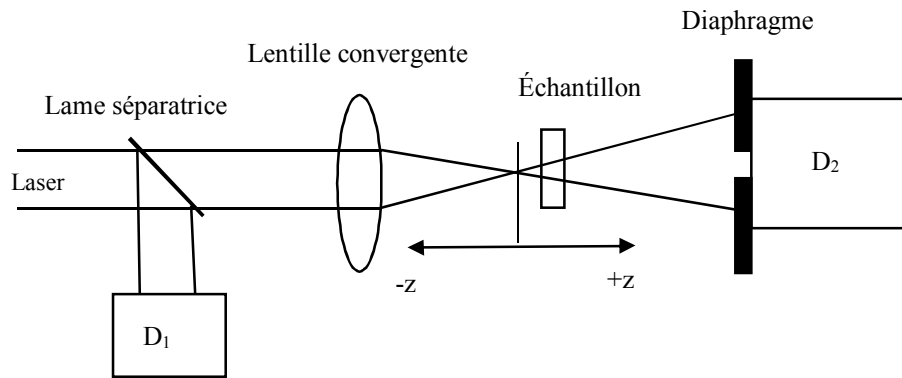


Figure II- 1 (d'après [2]): Montage de Z-scan dans lequel le rapport de transmission D_2 / D_1 est enregistré en fonction de la position de l'échantillon z .

Pour expliquer plus précisément le principe de cette technique, prenons l'exemple d'un milieu NL ayant un indice $n_2 < 0$ (fig II- 2.a) (auto-défocalisation) et qui est déplacé de part et d'autre du plan focal de la lentille en allant des $z < 0$ vers les $z > 0$. Dans un premier temps l'intensité du faisceau est faible, par conséquent la transmittance détectée du milieu NL reste inchangée (n'est pas fonction de z). Au fur et à mesure de son déplacement vers le plan focal, le milieu NL va focaliser le faisceau dans l'ouverture du diaphragme. La transmittance détectée va augmenter jusqu'à atteindre un maximum. Ensuite, l'intensité décroît et le faisceau va voir sa divergence augmenter suite à l'effet de défocalisation induit par le milieu NL (diminution de la transmittance détectée). L'intensité du faisceau va diminuer jusqu'à ce que la transmittance redevienne de nouveau indépendante de z . Dans le cas de $n_2 > 0$ (fig II- 2.b) (auto-focalisation), on obtient le cas contraire c'est-à-dire un minimum suivi d'un maximum.

Deux cas peuvent se présenter selon que l'indice de RNL n_2 est négatif ou positif. L'allure de la transmission normalisée en fonction de la position de l'échantillon présente, soit une configuration « sommet-vallée » lorsque le milieu se comporte comme une lentille divergente ($n_2 < 0$), ou bien une configuration « vallée-sommet » lorsque le milieu se comporte comme une lentille convergente ($n_2 > 0$).

L'allure des courbes de transmission normalisée est représentée sur la figure II- 2 :

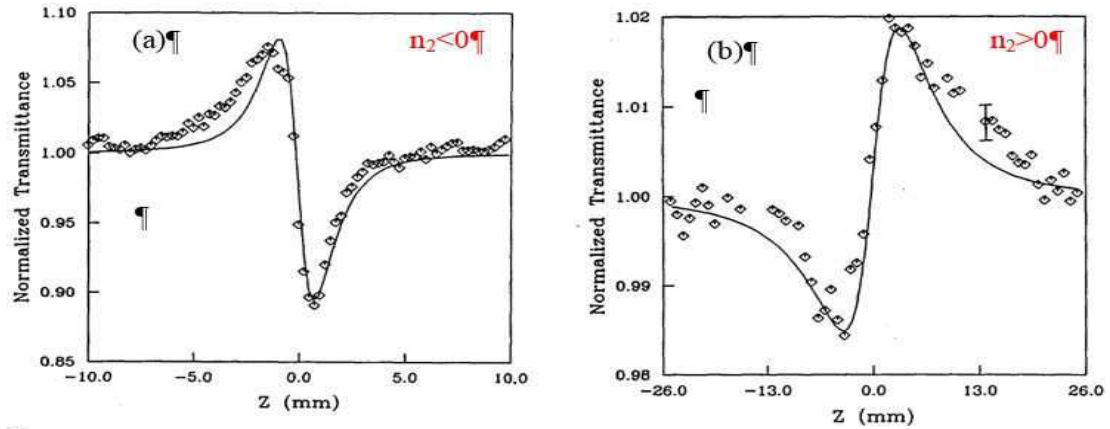


Figure II- 2 (d'après [2]): Les deux configurations possibles pour la transmission normalisée en fonction de z pour n_2 positif et n_2 négatif avec un diaphragme.

Cette méthode permet aussi de déterminer l'ANL, en mesurant la transmission normalisée en fonction de z sans diaphragme (qu'on appelle Open aperture (OA)). Deux cas aussi peuvent se présenter, une absorption saturable inversé (valley), lorsque l'échantillon transmet moins au point focal et une absorption saturable (peak) lorsque le matériau transmet plus au point focal.

La figure II- 3 montre ces deux configurations :

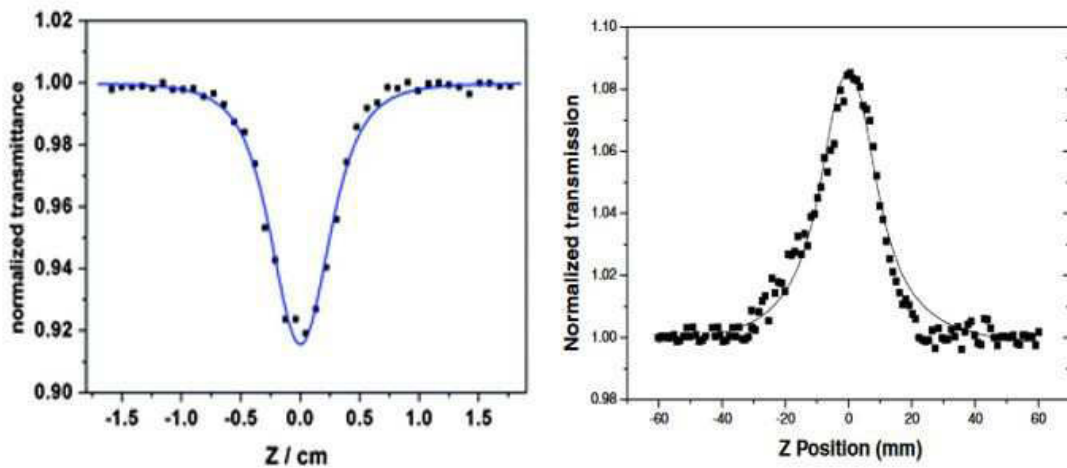


Figure II- 3 (d'après [7, 8]): Les deux configurations possibles pour la transmission normalisée en fonction de z pour β positif (à droite) et β négatif (à gauche) sans diaphragme.

II.2. Traitement des données

Un faisceau gaussien qui se propage le long de l'axe z (figure II- 4), admet une amplitude du champ électrique donnée par la relation suivante [5, 9] :

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\phi(z,t)} \quad (\text{II. 3})$$

avec $\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)$; $R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right)$; $z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2}$ et $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

où $\omega(z)$ désigne le rayon du faisceau à la position z et ω_0 le plus petit rayon du faisceau au point focal de la lentille (beam-waist). $R(z)$ est le rayon de courbure du front d'onde à la position z . $E_0(t)$ représente le champ électrique du rayonnement au foyer et contient l'enveloppe temporelle de l'impulsion laser. Le terme $e^{-i\phi(z,t)}$ comprend toutes les variations radiales uniformes de phase.

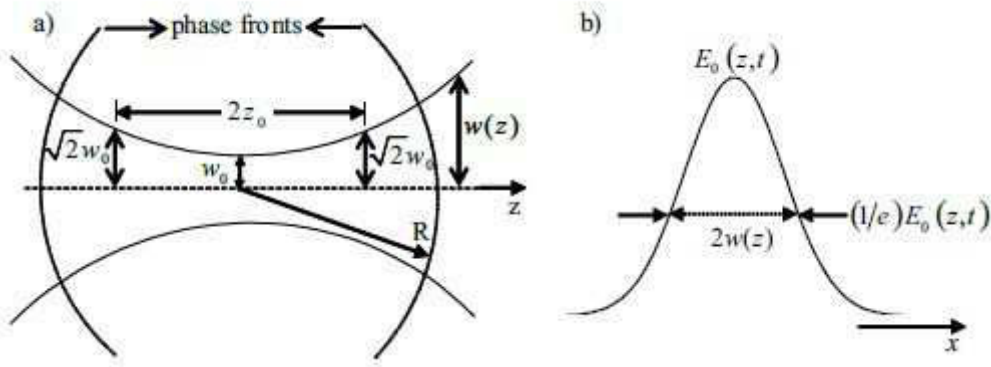


Figure II- 4 (d'après [10]): (a) Profil de propagation du faisceau Gaussien. (b) Coupe transversale du faisceau Gaussien.

La propagation du faisceau dans le milieu NL est donnée, dans l'approximation des enveloppes lentement variables, par les relations suivantes [5] :

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = k\Delta n(I) \quad (\text{II. 4})$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (\text{II. 5})$$

où z' désigne la distance de propagation dans le matériau (à ne pas confondre avec la position de l'échantillon z) et $\Delta\phi$ la variation de phase (déphasage). En général, $\alpha(I)$ contient le terme d'absorption linéaire et NL. L'indice de réfraction et le coefficient d'absorption dans le matériau s'écrivent :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (\text{II. 6})$$

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I \quad (\text{II. 7})$$

où n_2 désigne le coefficient à mesurer expérimentalement (l'indice de RNL exprimé en m^2 / W). Deux cas se présentent lors de l'étude de la transmission normalisée des matériaux NL, $\beta = 0$ ou $\beta \neq 0$.

II.2.a. Matériaux sans absorption non linéaire

Considérons l'hypothèse d'un échantillon qui présente un indice de RNL négatif et d'épaisseur L négligeable devant la distance de Rayleigh ($L \ll z_0$).

Dans le cas de la non linéarité d'ordre trois et le cas où l'ANL est négligeable, le déphasage $\Delta\Phi$, provoqué par la variation d'indice NL, s'écrit sous la forme suivante dans le cas d'un faisceau gaussien [5] :

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (\text{II. 8})$$

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\phi_0(t)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad (\text{II. 9})$$

$\Delta\phi_0(t)$ est le déphasage NL au centre et, à la focale ($z = 0$ et $r = 0$), et il est défini par :

$$\Delta\phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{\text{eff}} \quad (\text{II. 10})$$

avec $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha L)) / \alpha$ est la longueur effective en tenant compte de l'absorption linéaire α et $I_0(t)$ est l'intensité au centre du faisceau et à la focale ($z = 0$ et $r = 0$).

D'après [5, 11, 12], la différence de transmission normalisée, notée ΔT_{p-v} , entre la transmission normalisée maximale (peak) et minimale (valley) est proportionnelle au déphasage NL selon la relation établie numériquement :

$$\Delta T_{p-v} \approx 0,406(1-S)^{0,25} |\Delta\phi_0|, \text{ avec } S = 1 - e^{-\frac{2r_a^2}{\omega_a}} \quad (\text{II. 11})$$

où S désigne la transmission linéaire du diaphragme de rayon r_a et ω_a est le rayon du faisceau (*beam-waist*) dans le plan du diaphragme.

La sensibilité est définie comme le coefficient reliant le déphasage NL à la variation de transmission NL. Dans le cas de Z-scan classique, le maximum de sensibilité est atteint lorsque

$S \ll 1$, c'est-à-dire quand le diamètre du diaphragme est faible devant la taille du faisceau. La sensibilité dans ce cas est de 0,406.

La résolution de l'équation II. 4 donnant l'expression de la variation de phase au foyer de la lentille ($z = 0$) et au centre du faisceau ($r = 0$) conduit à la relation suivante:

$$\Delta\phi_0 = k\Delta n_0 L_{\text{eff}} = kn_2 I_0 L_{\text{eff}} \quad (\text{II. 12})$$

où Δn_0 désigne la variation d'indice NL sur l'axe optique.

II.2.b. Matériaux avec absorption non linéaire

Dans le cas des matériaux avec absorption non linéaire, la répartition de l'intensité et du déphasage NL à la sortie de l'échantillon est donnée par les relations [5, 13] :

$$I_s(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha L}}{1 + q(z, r, t)} \quad (\text{II. 13})$$

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{k\gamma}{\beta} \ln(1 + q(z, r, t)) \quad (\text{II. 14})$$

avec $q(z, r, t) = \beta I(z, r, t) L_{\text{eff}}$; sur l'axe optique, ce paramètre s'écrit sous la forme

$$q_0(z) = \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad (\text{II. 15})$$

Afin de déterminer sans ambiguïté l'indice de RNL, il convient tout d'abord de réaliser une acquisition sans diaphragme pour $S = 1$ (configuration *Open aperture Z-scan*) qui permet de déduire la valeur de β grâce à la relation de la transmission NL donnée au foyer de la lentille ($z = 0$) par la relation suivante :

$$T_{(z=0)} = e^{-\alpha L} \frac{\ln(1 + q_{0(z=0)})}{q_{0(z=0)}} \quad (\text{II. 16})$$

Une fois la valeur β déterminée, une acquisition avec diaphragme en configuration « Closed Z-scan » est réalisée pour en déduire la valeur de l'indice de RNL par l'expression donnant la variation de phase au foyer de la lentille ($z = 0$) et au centre du faisceau ($r = 0$) :

$$\Delta\phi_0 = \frac{kn_2}{\beta} \ln(1 + q_{0(z=0)}) \quad (\text{II. 17})$$

Deux conditions doivent être satisfaites pour la mesure des coefficients NL avec la méthode Z-scan : $|q_0| \leq 1$ et $\beta \leq 2kn_2$. La première condition peut facilement être obtenue en ajustant l'intensité du faisceau incident. La seconde condition est une propriété intrinsèque du milieu qui implique que la contribution de la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire doit être inférieure à celle de la partie réelle.

La méthode Z-scan est une méthode à faisceau unique. Elle permet de déterminer à la fois le signe et les valeurs des différents paramètres NL mais cependant son inconvénient réside dans la difficulté de focalisation du faisceau laser.

Nous allons maintenant aborder la technique utilisée pour caractériser nos échantillons utilisant la méthode D4 σ -Z-scan [14] intégré dans un système imageur composé de deux lentilles.

III. Méthode D4 σ -Z-scan

III.1. Dispositif expérimental

En 1996, G. Boudebs [15] a développé un montage Z-scan en l'intégrant dans un système imageur 4f afin d'améliorer la sensibilité, de réduire le rapport signal sur bruit et de fournir une meilleure précision des mesures. Ce montage permet de décrire le profil de l'intensité dans le plan image du système 4f après propagation dans un milieu NL situé dans le plan de Fourier de ce montage [16] alors que la technique Z-scan est basée uniquement sur la mesure de la transmission. Plus récemment, la méthode D4 σ -Z-scan [14] a encore amélioré la précision et simplifié la procédure en mesurant directement la variation du diamètre du faisceau à la sortie du montage. Le trait commun et principal de ces méthodes de mesure des coefficients NL consiste à comparer les données expérimentales avec la simulation numérique en modifiant les paramètres pour trouver le jeu optimal des coefficients qui réduit l'écart entre les deux signaux.

Le dispositif expérimental du système 4f utilisé est illustré sur la figure II- 5. L'échantillon est placé sur une platine de translation le long de l'axe z de propagation du faisceau. Il est déplacé de part et d'autre du foyer de la lentille L_1 . Le processus est contrôlé par un ordinateur de telle sorte que, pour chaque position du matériau, l'image du faisceau transmis est acquise par une caméra CCD. Aussi, un faisceau de référence incident passant par la lentille L_3 positionné dans une petite zone de l'image sur le CCD permet de calibrer la fluctuation en énergie du faisceau laser.

L'avantage du montage 4f par rapport au Z-scan classique est de pouvoir faire l'image réelle du profil du faisceau en entrée. Cela permet par transformation de Fourier de retrouver l'intensité effective échantillonnée dans le plan focal. Un programme a été développé dans ce sens pour connaître de façon absolue l'intensité pic au centre du faisceau, à $z = 0$, en mesurant l'énergie à l'aide d'un joule-mètre. Dans le montage utilisé fréquemment, un objet circulaire est placé dans le plan objet de la lentille L_1 . Un faisceau de forme « top-hat » d'un diamètre défini pour chaque longueur d'onde de mesure est nécessaire pour obtenir une largeur de Rayleigh supérieure à l'épaisseur de l'échantillon et inférieure à la plage maximale du déplacement moteur. Le déphasage et/ou l'ANL provoquent une modification du diamètre du col du faisceau dans le plan image lors du déplacement du milieu autour du foyer en régime NL. Notons que la lentille L_2 contribue à obtenir une bonne caractérisation du plan de l'objet en régime linéaire pour connaître le profil exact du faisceau en entrée ce qui est un paramètre très important pour caractériser l'intensité incidente.

La source lumineuse est un laser Nd : Yag qui délivre des impulsions polarisées linéairement avec une fréquence de répétition de l'ordre de 10 Hz à $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$. La largeur moyenne des impulsions a été mesurée en utilisant la méthode du Kerr Shutter [17] obtenant 17 ps de largeur totale à mi-hauteur à 1064 nm, 12 ps à 532 nm et 10 ps à 355 nm. Pour l'acquisition des images, nous avons utilisé une caméra CCD 1038 x 1388 pixels avec un gain linéaire fixe. Afin d'éviter le bruit électronique, la caméra peut être refroidie à 0°C. Chaque pixel de dimension $6,45 \times 6,45 \mu\text{m}^2$ présente 256 niveaux de gris. L'intensité en entrée peut être modifiée à l'aide d'une lame demi-onde et d'un polariseur placés à l'entrée du montage. Des filtres neutres sont placés devant la caméra pour optimiser la luminosité des images sans jamais saturer les pixels. Pour chaque scan sur z , deux séries d'acquisitions sont effectuées. La première est dans le régime NL en choisissant l'intensité voulue et la seconde en régime linéaire en baissant celle-ci afin de ne plus avoir d'effet NL. Les acquisitions linéaires sont nécessaires pour éliminer les contributions de la diffraction, de la diffusion et des effets d'imperfections dues à l'inhomogénéité de l'échantillon. La sensibilité de ce montage dépend de différents paramètres tels que la longueur d'onde ou le profil réel de l'objet, celui-ci étant calculé pour chaque acquisition. Les mesures peuvent aussi être réalisées avec un étalonnage de l'intensité basée sur un matériau de référence : 1 mm de CS_2 . La valeur de n_2 que l'on considère dans ce cas est $3 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$. Par ailleurs, les distances focales de L_1 et L_2 sont $f_1 = f_2 = 20 \text{ cm}$. Le rayon du faisceau laser dans le plan de l'objet est 2,1 mm dans l'IR, 1,3 mm dans le vert et 1.1 mm dans

l'UV. Ces valeurs correspondent aux longueurs Rayleigh de 3,6 mm , 4,8 mm et 4,7 mm , respectivement.

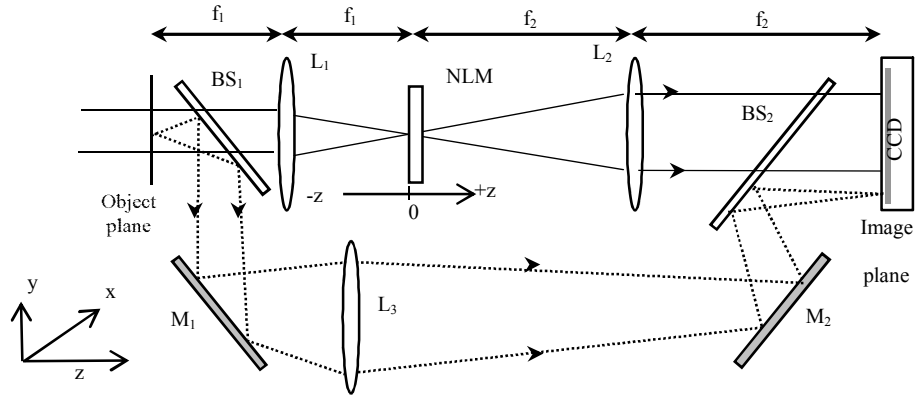


Figure II- 5 : Schéma du système imageur 4f. L'échantillon (NLM) est scanné le long de la direction du faisceau autour du point focal à $z=0$. Lentilles ($L1$, $L2$ et $L3$), Lames séparatrices ($BS1$ et $BS2$), Miroirs ($M1$ et $M2$).

III.2. Traitement des données

Supposons que le champ électrique défini dans le plan objet soit gaussien. Il s'écrit alors sous la forme [15, 10] :

$$E(x, y) = E_0 \exp[-(x^2 + y^2)/\omega_e^2] \quad (\text{II. 18})$$

où ω_e est la largeur du faisceau à l'entrée du montage, x et y sont les coordonnées spatiales et E_0 est l'amplitude du champ.

Le spectre spatial de Fourier du champ électrique s'écrit :

$$S(u, v) = \mathcal{F}[E(x, y)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} E(x, y) \exp[-2i\pi(ux + vy)] dx dy \quad (\text{II. 19})$$

Où \mathcal{F} est l'opérateur de transformée de Fourier, $u = \frac{x}{\lambda f}$ et $v = \frac{y}{\lambda f}$ sont les fréquences spatiales normalisées, f est la distance focale de la lentille et λ est la longueur d'onde du faisceau incident. Pour faire propager l'onde dans le vide entre les différents éléments optiques, au lieu de travailler dans l'espace direct (en x, y), nous passons dans l'espace inverse (en u, v) pour accélérer le calcul lors de la simulation. Aussi, à la place de l'équation d'Helmholtz, nous utilisons la fonction de transfert associée [18, 19] :

$$H(u, v) = \exp \left[ikz' \sqrt{1 - (\lambda u)^2 - (\lambda v)^2} \right] \quad (\text{II. 20})$$

Pour retrouver le champ en amplitude, on applique la transformée inverse :

$$E(x, y, z') = \mathcal{F}^{-1} [S(u, v)H(u, v)] \quad (\text{II. 21})$$

Pour calculer le champ à la sortie de la lentille L_1 , on applique la transformation de phase liée à l'épaisseur de la lentille [18]:

$$t_1(x, y) = \exp \left[\frac{i\pi(x^2 + y^2)}{\lambda f_1} \right] \quad (\text{II. 22})$$

En résumé, il faut procéder à quatre propagations dans l'espace libre depuis l'objet jusqu'au plan image et deux transformations de phases dues aux lentilles. La première propagation se fait sur une distance $z' = f_1$ du plan objet jusqu'à la lentille L_1 . Ensuite, on applique une transformation de phase. On continue la propagation jusqu'au milieu non linéaire qui se trouve à la position f_1+z , pour cela on applique la fonction de transfert optique avec $z' = f_1 + z$. Pour obtenir l'amplitude du faisceau $U(x, y)$ dans le plan image, on propage le champ sur $z' = -z + f_2$ et $z' = f_2$ et on tient compte de la transformation de phase induite par la lentille L_2 et de la réponse NL de l'échantillon explicitée ci-dessous.

Nous supposons que le milieu NL est mince (de faible épaisseur L de telle sorte qu'il n'y ait pas d'auto-focalisation de la lumière à l'intérieur du milieu) et qu'il présente :

- un indice non linéaire n_2 (m^2 / W) ;
- un coefficient d'absorption linéaire α (m^{-1}) ;
- un coefficient d'absorption non linéaire β (m / W).

La transmittance du milieu s'écrit [2]:

$$T(u, v, z) = \left\{ e^{\alpha d} [1 + q(u, v, z)] \right\}^{-1/2} \exp \left[j\Delta\phi_{\text{NL}}^{\text{eff}}(u, v, z) \right] \quad (\text{II. 23})$$

avec

$$q(u, v, z) = \beta L_{\text{eff}} I(u, v, z), \quad L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha \quad (\text{II. 24})$$

$I(u, v, z)$ est l'intensité du faisceau laser à l'intérieur de l'échantillon. Le déphasage NL effectif tenant compte de l'absorption s'écrit :

$$\Delta\phi_{\text{NL}}^{\text{eff}}(u, v, z) = 2\pi n_2 L_{\text{eff}} I_{\text{eff}}(u, v, z) / \lambda \quad (\text{II. 25})$$

où on définit l'intensité effective suivant :

$$I_{\text{eff}}(u, v, z) = I(u, v, z) \ln [1 + q(u, v, z)] / q(u, v, z) \quad (\text{II. 26})$$

Cette expression de l'intensité est définie en tenant compte de l'absorption linéaire et NL (ln désigne le logarithme népérien).

L'absorption NL et le déphasage NL pics dans le plan focal à $z = 0$ et sur l'axe de propagation $u = 0, v = 0$ s'écrivent :

$$q_0 = \beta L_{\text{eff}} I_0 \quad (\text{II. 27})$$

$$\varphi_{\text{NL0}}^{\text{eff}} = \Delta\phi_{\text{NL}}^{\text{eff}}(0, 0, 0) \quad (\text{II. 28})$$

Où I_0 est l'intensité pic à $z = 0$ et sur l'axe de propagation. Comme pour Z-scan classique, il faut toujours considérer les deux conditions de validité de notre approche avec des non linéarités relativement faibles: $\varphi_{\text{NL0}}^{\text{eff}} < 1$ et $q_0 < 1$.

La figure II- 6 montre la différence entre la mesure de l'indice de RNL avec la méthode Z-scan classique (transmission normalisée) et la technique $D4\sigma$ (Beam Waist Relative Variation) pour un matériau possédant un n_2 positif.

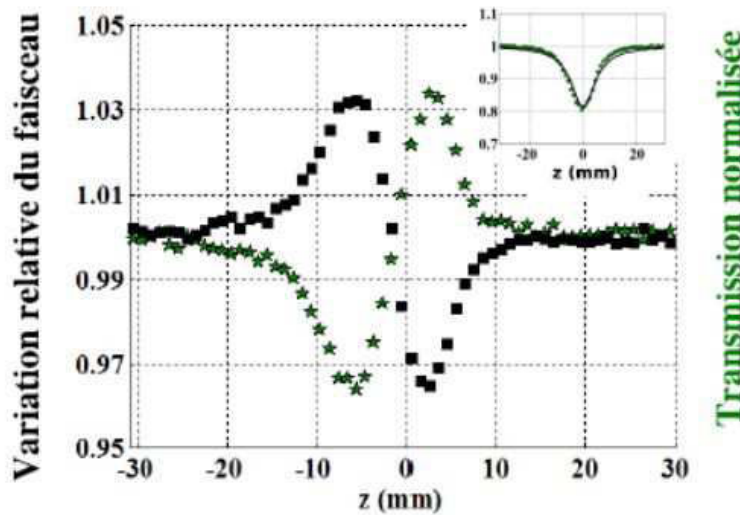


Figure II- 6 (d'après [14]): Comparaison entre la transmission normalisée (méthode Z-scan) et la variation relative de la taille du faisceau (méthode $D4\sigma$ -Z-scan) (mesures obtenues pour une caractérisation du As_2Se_3 à 1064 nm, la figure à l'intérieur montre l'allure de la transmission pour la méthode Open aperture Z-scan représentant l'absorption non linéaire.

Le nom de la méthode vient du fait que l'on calcule l'écart-type σ de la distribution marginale du profil d'intensité suivant l'axe x ou suivant l'axe y. Pour obtenir le diamètre on multiplie cet écart type par 4. Le diamètre (**D**) est égal à **4** fois l'écart-type (**σ**).

Si on considère un faisceau dont la distribution spatiale de l'intensité est $I(x, y)$, Cette distribution est obtenue expérimentalement grâce à une caméra. On utilise la définition ISO

standard du rayon du faisceau. On définit alors le rayon du faisceau suivant l'axe x comme étant

$$\omega_x(z) = 2 \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) (x - \bar{x}(z))^2 dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dx dy}} \quad (\text{II. 29})$$

et le rayon suivant l'axe des y est

$$\omega_y(z) = 2 \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) (y - \bar{y}(z))^2 dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dx dy}} \quad (\text{II. 30})$$

Et pour un faisceau légèrement de section elliptique, on définit

$$\omega(z) = \frac{\omega_x(z) + \omega_y(z)}{2} \quad (\text{II. 31})$$

Ici, $\bar{x}(z)$ et $\bar{y}(z)$ sont les coordonnées du centre de gravité du faisceau :

$$\bar{x}(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) x dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dx dy} \quad (\text{II. 32})$$

$$\bar{y}(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) y dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dx dy} \quad (\text{II. 33})$$

La méthode D4 σ consiste à mesurer la variation relative du rayon du faisceau (BWRV) pour chaque position du balayage (figure II- 5) [14].

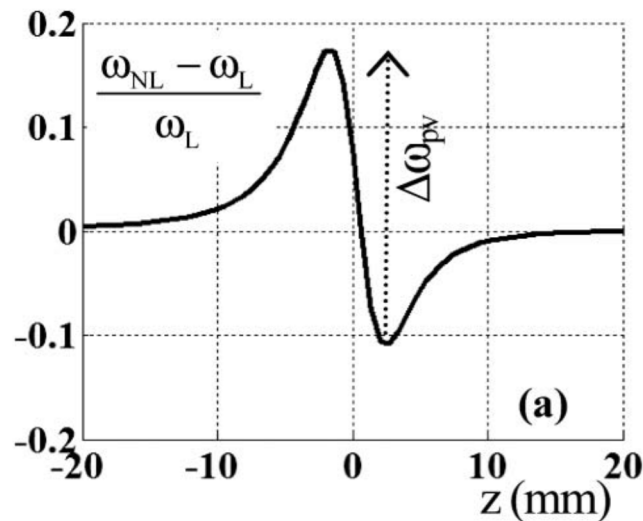


Figure II- 7 (d'après [14]) : Courbe de variation relative du rayon du faisceau (BWRV) en fonction de la position z de l'échantillon avec $\varphi_{NL0}^{eff} = 0,8$ et $q_0 = 0,58$.

$\Delta\omega_{pv}$ correspond à la variation entre le maximum (pic) et le minimum (vallée) de la courbe.

Selon les deux acquisitions, la mesure du rayon du faisceau à chaque position z (Beam Waist Relative Variation : BWRV :) s'écrit sous la forme :

$$\Delta\omega = \frac{\omega_{NL} - \omega_L}{\omega_L} \quad (\text{II. 34})$$

Numériquement, il a été démontré que la variation entre le maximum et le minimum du BWRV de la courbe $\Delta\omega_{pv}$ est une fonction linéaire du déphasage effectif φ_{NL0}^{eff} [14]:

$$\Delta\omega_{pv} = 0,34 \times \varphi_{NL0}^{eff} \quad (\text{II. 35})$$

Les avantages de cette méthode se résument à : i) un meilleur rapport signal sur bruit puisque l'on intègre sur l'ensemble des pixels de la camera, contrairement aux autres méthodes où une partie du faisceau (transmis par le diaphragme) contribue à l'information pour la mesure ; ii) il n'est pas nécessaire de faire la division de l'Open aperture par celui du Closed aperture pour obtenir la réponse sur la réfraction NL de l'échantillon.

IV. Conclusion

Afin d'avoir une étude complète sur les propriétés optiques des matériaux qui seront caractérisées lors de ce travail, il était nécessaire de présenter les principales techniques permettant d'aboutir aux différentes caractéristiques de ces échantillons.

Ce chapitre a permis de présenter de façon détaillée les méthodes de caractérisation des propriétés optiques linéaire et NL en s'appuyant à la fois sur les études expérimentales et théoriques dans la littérature, ainsi que sur l'expérience acquise dans le laboratoire d'accueil.

Le but poursuivi dans cette étude et développé dans ce qui suit, est la détermination des propriétés optiques NL des porphyrines en tenant compte des mécanismes issus des propriétés optiques linéaires tels que l'absorption linéaire qui joue ici un rôle très important. Ces structures ont été caractérisées sous trois longueurs d'ondes à 1064 nm, 532 nm et 355 nm à l'aide de la méthode qui nous apparaît être la plus efficace à ce jour : D4 σ -Z-scan.

Références bibliographiques

- [¹] R. Boyd, Nonlinear optics, Academic press, INC, 2007.
- [²] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, High-sensitivity, single-beam n_2 measurements, Optics Letters, 1989.
- [³] G. Boudebs, M. Chis, X. Nguyen Phu, Third-order susceptibility measurement by a new Mach-Zehnder interferometry technique, J. Opt. Soc. Am. B, 2001.
- [⁴] Shen, Y. R. Principles of nonlinear optics, Wiley Interscience, 1984.
- [⁵] M. Sheik-Bahae, A. Said, T.-H. Wei, D. Hagan, and E. W. Van Stryland, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam, IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990.
- [⁶] M. Sheik -Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, Y.Y. Wu, D.J. Hagan, M.J. Soileau, and E.W. Van Stryland, z -scan: A simple and sensitive technique for nonlinear refraction measurements, Proc. SPIE, Nonlinear Optical Properties of Materials, 1989.
- [⁷] Gao, Y., Zhang, X., Li, Y., Liu, H., Wang, Y., Chang, Q, & Song, Y, Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles, Optics communications, 2005.
- [⁸] Fan, Y., Ding, D., & Zhao, D, Two-and three-photon absorption and excitation phosphorescence of oligofluorene-substituted Ir (ppy) 3, Chemical Communications, 2015.
- [⁹] Jian-Guo Tian, Wei-Ping Zang, Guangyin Zhang, Two modified Z-scan methods for determination of nonlinear-optical index with enhanced sensitivity, Optics Communications, 1994.
- [¹⁰] Kamil FEDUS, Développement des méthodes de mesures des non linéarités optiques du troisième ordre, thèse de l'Université d'Angers, 2011.
- [¹¹] S.J. Mathews , S. Chaitanya Kumar , L. Giribabu , S. Venugopal Rao, Nonlinear optical and optical limiting properties of phthalocyanines in solution and thin films of PMMA at 633 nm studied using a cw laser, Materials Letters, 2007.
- [¹²] T.C. Wen , I.D. Lian, Nanosecond measurements of nonlinear absorption and refraction in solutions of bis-phthalocyanines at 532 nm, Synthetic Metals, 1996.

-
- [¹³] A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young, and E. W. Van Stryland, Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992.
- [¹⁴] G. Boudebs, V. Besse, C. Cassagne, H. Leblond, C. B. De Araújo, Nonlinear characterization of materials using the $D4\sigma$ method inside a Z-scan 4f-system, *Opt. Lett*, 2013.
- [¹⁵] G. Boudebs, M. Chis and J. P. Bourdin, Third-order susceptibility measurements by nonlinear image processing, *JOSA B*, 1996.
- [¹⁶] Fedus, K; Boudebs, G. Experimental techniques using 4f coherent imaging system for measuring nonlinear refraction, *Opt. Commun*, 2013
- [¹⁷] G. Boudebs and K. Fedus, Absolute measurement of the nonlinear refractive indices of reference materials, *Journal of Applied Physics*, 2009.
- [¹⁸] Goodman J, *Introduction to Fourier optics*, New York: Mc Graw Hill, 1996.
- [¹⁹] G. Boudebs, K. Fedus, C. Cassagne, H. Leblond, Degenerate multi-wave mixing using Z-scan technique, *Appl. Phys*, 2008.

Chapitre III

Les matériaux organiques et l'état de l'art des caractérisations des porphyrines en ONL

Table des matières du chapitre III

I. Les matériaux organiques en optique non linéaire.....	48
II. Porphyrines.....	49
II.1. Définition et applications.....	49
II.2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	51
III. Les porphyrines en ONL.....	52
IV. Conclusion	56
Références bibliographiques.....	61

Dans cette partie, nous décrivons d'une façon générale les matériaux organiques et leur intérêt pour l'optique non linéaire, en particulier, nous présentons les porphyrines (Pphs) et les différentes mesures déjà présentes dans la littérature.

I. Les matériaux organiques en optique non linéaire

Depuis déjà des années, de nombreuses recherches en optique non linéaire se sont concentrées sur les matériaux organiques. Ceux-ci s'avèrent être des composés intéressants et leur étude ouvre la voie à de nouvelles synthèses. Ce sont des candidats prometteurs pour des applications potentielles en ONL, photonique et optoélectronique telles que le traitement tout optique du signal, les communications optiques, l'optique intégrée et les systèmes pour la limitation optique [1, 2, 3, 4, 5]. Par ailleurs ces matériaux ont été explorés pour leurs diverses applications dans des dispositifs optoélectroniques, dispositifs de stockage optiques, limiteurs optiques, et de futures applications dans les sciences biologiques et médicale [6, 7, 8]. Une attention particulière a été portée aux porphyrines dont la structure aromatique est susceptible de se lier avec des atomes métalliques.

Par exemple, dans la référence [8] il a été démontré que des nano particules d'or peuvent être utilisées comme agents de contraste lumineux à l'aide de la luminescence à deux photons (L2P) pour obtenir une image tridimensionnelle à 75 μm de profondeur dans un tissu de cellules cancéreuses. L'intensité de la L2P à partir de ces cellules est trois ordres de grandeur plus brillante que celle provenant de l'autofluorescence de cellules cancéreuses non marquées à 760 nm en régime femtoseconde. Le signal fort, la résistance au photoblanchiment, la stabilité chimique, la facilité de synthèse, la simplicité de la chimie de conjugaison, et la biocompatibilité font de l'or un agent de contraste attrayant pour l'imagerie à deux photons d'un cancer épithélial. Il en est de même pour certains colorants organiques à base de cyanine, squaraine, phtalocyanine et de porphyrine pour l'imagerie et le ciblage des cellules cancéreuses dans le proche infrarouge [9].

Une autre application concerne la limitation optique pour protéger les instruments optiques délicats de la détérioration par des faisceaux lasers intenses. Jusqu'à maintenant il existe un grand nombre de matériaux organiques qui possèdent ces propriétés, comme par exemple, les phtalocyanines et les porphyrines.

Accessoirement, l'origine de notre intérêt sur les porphyrines se trouvait aussi dans la synthèse de nouveaux composés. Nous avons pu acquérir des nouveaux composés. Hélas, ils se sont

révélés par la suite être non reproductibles au niveau de la fabrication. Notre recherche bibliographique dans le domaine nous a aussi conduit à constater la dispersion des valeurs mesurées que l'on trouve dans la littérature à propos de ces molécules. Les valeurs pouvaient y être différentes d'un ordre de grandeur pour les mêmes composés et dans les mêmes conditions expérimentales. En réalité, le problème est complexe puisque les mesures dépendent de beaucoup de paramètres. On peut noter pour commencer : la longueur d'onde, la durée d'impulsion, le mode opératoire (Z-scan ou mélange 4 ondes, qui peuvent être de surcroît mal appliqués), les métaux, la concentration, l'intensité du laser, l'interaction avec le solvant, la durée de vie des états excités...

Devant la complexité du problème, nous avons choisi de simplifier et nous fixer sur des produits standards que l'on trouve dans le commerce et qui ne dépendent pas du mode opératoire de fabrication. C'est pourquoi nous avons choisi les porphyrines de base avec deux sortes de métaux (Zinc et Cobalt).

II. Porphyrines

II.1. Définition et applications

La découverte des porphyrines est liée aux travaux menés sur la chlorophylle. La figure III- 1 montre la structure de base d'une porphyrine.

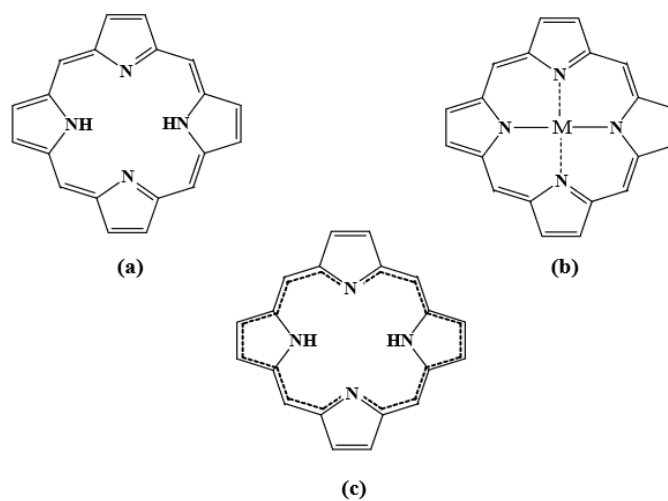


Figure III- 1 (d'après [10]): (a) Porphyrine base libre, (b) Porphyrine base métallée, (c) Représentation du système de 18 électrons π aromatiques.

Les Pphs, macrocycles tétrapyrroliques aromatiques, sont des molécules très largement représentées dans les milieux vivants. Elles participent, sous forme métallée, à de nombreux processus biologiques. Ainsi, l'hémoglobine, qui est à la base d'une porphyrine de Fer, assure le transport et le stockage de l'oxygène moléculaire. Les Pphs existent à l'état naturel (chlorophylle, hémoglobine...) et leurs propriétés physico-chimiques (UV-visible, fluorescence...) les rendent particulièrement attractives dans de très nombreux domaines déjà cités dans le paragraphe précédent auxquelles vient se rajouter la spectroscopie [11, 12, 13].

Ces dernières années, avec l'avènement du graphène, les Pphs, métalloporphyrines et autres dérivés se sont révélés être d'excellents candidats pour la conception de dispositifs moléculaires photoniques [14, 15]. Dans ce domaine, le champ d'application des macrocycles tétrapyrroliques est vaste : élaboration de cristaux liquides, exploitation des propriétés ONL de matériaux résultant de l'assemblage de Pphs pour le développement de composants optoélectroniques [16, 17].

Les Pphs sont des macromolécules biologiques qui jouent un rôle essentiel dans divers processus naturels tels que le transport de l'oxygène dans les cellules au cours du processus de photosynthèse. Elles ont également de nombreuses applications, depuis certains dispositifs photovoltaïques solaires [18, 19, 20], jusqu'à la thérapie photodynamique (PDT) du cancer [21, 22, 23, 24]. Il a été montré que l'absorption à deux photons (A2P) dans les composés tétrapyrroliques, qui sont les photosensibilisateurs primaires utilisés dans la PDT, peut être appliquée pour augmenter la profondeur de la pénétration dans le tissu ; elle améliore ainsi de manière significative l'efficacité du traitement contre le cancer [25, 26, 27]. Les Pphs sont souvent utilisés en tant que marqueurs pour des investigations par détection de fluorescence. Via la microscopie confocale à balayage laser, il a aussi été établi que des Pphs pouvaient être utilisées comme un indicateur fluorescent pour l'imagerie de cellules et également pour l'ablation de la tumeur dans le traitement du cancer [28, 29, 30, 31].

Tous les Pphs ont des structures π -conjugué. Généralement, elles possèdent une forte ANL [32, 33] et un grand indice de réfraction NL. En particulier, en raison de la grande réponse NL, les métalloporphyrines ont été proposés pour la limitation optique et la commutation optique [34, 35, 36] dans différents régimes optiques. En effet, en plus de leur structure fortement conjuguée, le transfert de charge métal-ligand ou ligand-métal conduit à une délocalisation intramoléculaire d'électron qui augmente l'hyperpolarisabilité de la molécule [37]. Il est reconnu que les métalloporphyrines sont particulièrement sensibles au centre métallique qui peut induire des changements dans la configuration, dans l'état d'oxydation et dans l'état de spin électronique

de la molécule [38]. Le métal a donc une grande influence sur les propriétés photophysiques des Pphs.

II.2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les porphyrines présentent des spectres d'absorption particuliers. Ce sont des chromophores, c'est à dire qu'elles absorbent la lumière visible, mais elles sont également capables d'absorber dans le proche UV. Elles possèdent donc des bandes d'absorption, dues à des transitions $\pi-\pi^*$, situées dans ce large domaine d'absorbance.

Il y a deux types de transition :

- la bande de Soret ou bande B(0,0) : elle est localisée entre 380 et 420 nm, soit à la frontière du domaine du proche UV et du visible. Elle correspond à une transition permise de l'état fondamental vers le deuxième état excité singulet. Le coefficient d'extinction molaire ϵ pour cette transition est de l'ordre de $10^5 \text{ M}^{-1}/\text{cm}$.
- les bandes Q : elles sont situées dans le visible, entre 500 nm et 700 nm et sont responsables de la coloration intense de ces molécules. Elles correspondent à une transition permise de l'état fondamental vers le premier état excité singulet. Leur coefficient d'extinction molaire ϵ , propre à chacune des bandes, est de l'ordre de $10^4 \text{ M}^{-1}/\text{cm}$. Ces bandes Q sont donc moins intenses que la bande de Soret.

Les structures qui seront étudiées dans cette thèse sont des Pphs, une libre et les autres à base de zinc et de cobalt. Ces composés sont

5,10,15,20-Tetraphenyl- 21H,23H-porphine (**TPP**) ;

5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine zinc(II) (**ZnTPP**) ;

5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II) (**CoTPP**) ;

5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) (**MCoTPP**).

Nous nous sommes procuré ces composés chez Sigma Aldrich.

La figure III- 2 qui suit donne la structure chimique de ces quatre composés :

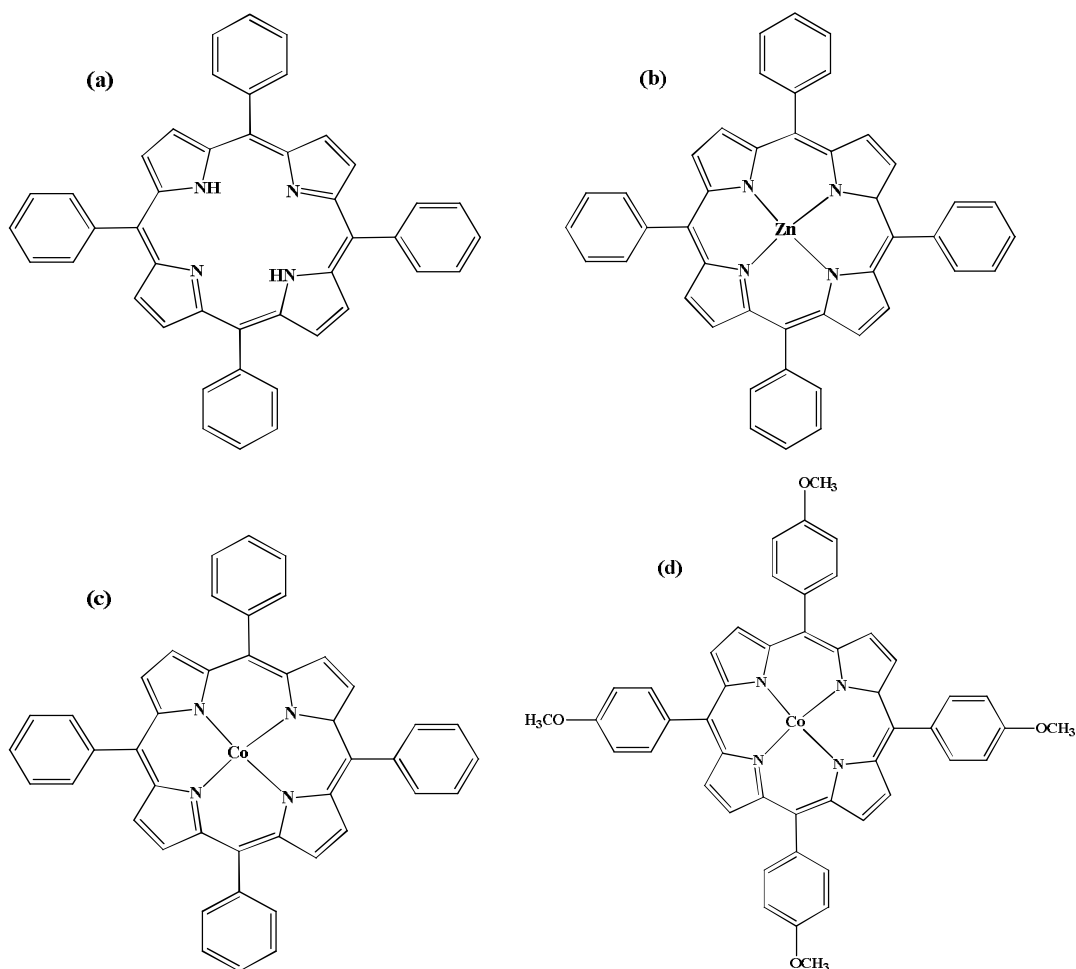


Figure III- 2 : Structures chimiques : (a) TPP ; (b) ZnTPP, (c) CoTPP, (d) MCoTPP.

La structure de base est une porphyrine libre où on a incorporé deux métaux (zinc et cobalt) afin d'évaluer l'effet des deux métaux différents en nombre d'électrons dans la couche de valence. Un groupement donneur de méthoxy (-OCH₃) est substitué à chaque benzène de la structure CoTPP pour améliorer la délocalisation électronique dans la porphyrine.

III. Les porphyrines en ONL

La recherche actuelle vise à développer des matériaux ayant des propriétés optiques non linéaires améliorées et optimisées. Parmi ces matériaux, les porphyrines et les métalloporphyrines sont des chromophores très intéressants, largement étudiés en optique non linéaire. L'étude de la réponse non linéaire des porphyrines a suscité un grand intérêt, car il a été constaté que les porphyrines peuvent présenter une forte absorption saturable inverse (RSA).

Le phénomène RSA des porphyrines a été pour la première fois signalé par Blau et al. en 1985 [39], en utilisant un laser pulsé, en régime 80 ps et à 532nm. Blau a étudié les tétraphénylporphyrines/Toluène (TPP, ZnTPP et CoTPP) en se basant sur un modèle théorique décrit par celui de Jablonski [40] et en mesurant la transmission en fonction de l'intensité. Il a montré que la section efficace d'absorption des états excités singulet σ_S et triplet σ_T est plus grande que la section efficace d'absorption de l'état fondamental σ_0 (voir paragraphe suivant pour le diagramme d'énergie).

Afin de comprendre la réponse NL des différents matériaux tel que les porphyrines, nous nous fonderons sur le diagramme d'énergie conforme au modèle de Jablonski [40, 41, 42, 43, 44] :

❖ Diagramme d'énergie

En général, l'absorption NL peut être classée en deux types : (i) la transmission augmente avec l'augmentation de l'intensité optique. Ceci est connu par l'absorption saturable (AS), (ii) la transmission diminue avec l'augmentation de l'intensité optique, y compris A2P, l'absorption multiphoton et l'absorption saturable inverse (RSA).

La réponse NL est décrite par plusieurs auteurs [44] en utilisant un modèle à cinq niveaux avec S_0, S_1, S_n, T_1, T_n représentant les états singulets [39, 41, 42, 43] et les états triplets, respectivement. Chaque niveau singulet ou triplet est une variété de niveaux de vibration. À chaque niveau électronique est associé un grand nombre d'états vibroniques de la molécule. Ces états vibroniques associés à des états électroniques sont proches en énergie et se recouvrent partiellement. Afin de décrire les propriétés optiques permettant d'expliquer les propriétés photophysiques des porphyrines, une représentation simplifiée est illustrée en figure III- 3 :

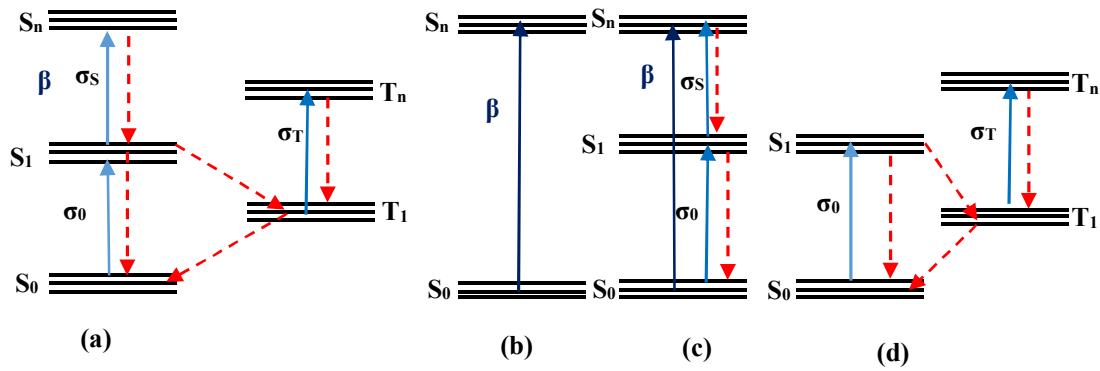


Figure III- 3 : (a) Modèle à cinq niveaux, (b) diagramme simplifié pour l'A2P, (c) A2P et AIP qui provoque l'absorption des états excités ESA singulet, (d) AIP qui provoque l'absorption des états excités ESA triplets.

Le modèle à cinq niveaux implique (provoque) l'ESA à partir des états singulet et triplets ainsi que l'A2P entre les états singulets. Le processus photodynamique peut être décrit comme suit : le laser excite la molécule de l'état fondamental S_0 (dans les états de vibration et de rotation) jusqu'aux états excités singulets S_1 et S_n basés sur l'A1P et A2P (équiprobable), respectivement. Une relaxation rapide se produit (de l'ordre de la picoseconde).

Les électrons dans l'état S_1 peuvent se relaxer à S_0 par une transition radiative ou non radiative, ou par le croisement intersystème (intersystem crossing, le croisement intersystème est une transition non radiative entre deux niveaux vibrationnels impliquant des états électroniques de multiplicités différentes) à l'état triplet le plus faible, ou par absorption d'un autre photon à un état excité singulet supérieur S_n .

Par conséquent, le processus d'absorption non linéaire dans ce système produit le processus de transition comme suit : de S_0 vers S_1 par A1P, ou de S_0 vers S_n par absorption simultanée de deux photons (A2P), ou de S_0 vers S_1 puis vers S_n par A2P en deux étapes et de T_1 vers T_n par l'absorption des états excités (ESA). Le phénomène RSA est observé si la section efficace d'absorption σ_s ou σ_T est supérieure à la section efficace de l'état fondamental σ_0 [39].

Les électrons dans l'état T_1 peuvent se relaxer vers S_0 à l'aide d'un processus de phosphorescences ou par absorption d'un autre photon à un état triplet supérieur T_n . Pour les relaxations nous avons : une relaxation non radiative de S_2 vers S_1 , une fluorescence de S_1 vers S_0 et une phosphorescence de T_1 vers S_0 . Toutes ces transitions dépendent des durées de vie des états excités des molécules, de la section efficace d'absorption non linéaire et de la durée d'impulsion du laser. Ce phénomène sera aussi exploité selon les conditions expérimentales dans la partie consacrée aux résultats.

Depuis la découverte de Blau, beaucoup d'intérêt et d'études ont été apportés pour améliorer la propriété RSA des porphyrines et des métalloporphyrines. Un très grand nombre de porphyrines a pu être synthétisé, les porphyrines sont très variées dans leurs structures de base, ce qui leur permet de pouvoir substituer différents périphériques et d'incorporer différents métaux. Cette variation dans les substituants périphériques n'a pas d'effets sur les spectres d'absorption UV-VIS. En revanche, les propriétés d'absorption non linéaire peuvent changer en incorporant différents groupes sur la structure de base ainsi que des métaux.

Beddard [45], Kenneth [46] et leurs collaborateurs respectifs ont étudié une large série des porphyrines. Ils ont montré que les porphyrines associées avec un métal dont la configuration électronique est complète (closed Shell métal ; exemple du $_{30}\text{Zinc}$: $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$) possèdent des durées de vie des états excités relativement plus longues. Au contraire les porphyrines associées avec un métal dont la configuration électronique est incomplète (open Shell métal ; exemple du $_{27}\text{Cobalt}$: $[\text{Ar}] 3d^74s^2$) possèdent généralement des durées de vie des états excités très courts en raison du transfert de charge rapide des porphyrines excitées à l'atome de métal.

Kenneth et al [46] ont étudié des structures de métalloporphyrines à base de Zinc [Zn^{II} -meso tetrakis (4-(2-(trimethylsilyl) ethynyl) porphyrine, TPP(4-CCTMS)-Zn)] et d'autres métaux dans le régime nanoseconde, en ajoutant des groupes de trimethylsilyl dans chaque phényle afin de comparer les résultats à ceux de ZnTPP. Ils ont confirmés le comportement RSA de ZnTPP avec une légère variation dans les valeurs des sections efficaces d'absorptions des états excités singulet.

Par ailleurs, différentes structures des trétabenzporphyrines [47, 48, 49], tétratolyporphyrins [50] et des complexes de tetraarylethynyl porphyrines [51] ont été largement étudiés, à 532 nm dans le régime picoseconde en confirmant le comportement RSA. Il a été trouvé des valeurs de susceptibilité de l'ordre $\chi^{(3)} \approx 10^{-12} \sim 10^{-13}$ esu et $\chi^{(3)} \approx 10^{-8}$ esu pour quelques benzoporphyrines [47].

M. O. Senge et le groupe de Fazekas Jun-Hong Chou ont fait un résumé de toutes les valeurs $\chi^{(3)}$ trouvées sur les porphyrines [52, 53, 54] et les phthalocyanines, montrant que ces matériaux présentent des valeurs de susceptibilité de troisième ordre de l'ordre de $\chi^{(3)} \approx 10^{-12} \sim 10^{-14}$ esu avec différentes techniques et à différents régimes.

Pour bien mettre en évidence nos résultats et pouvoir les comparer, nous avons regroupé dans un tableau (tableau III- 1) les mesures faites par les autres groupes selon les méthodes, la durée d'impulsions, le solvant et les longueurs d'ondes d'excitation.

Dans ce tableau, nous avons juste regroupé les différents paramètres non linéaires de quelques porphyrines de base libre et ses complexes. Pour uniformiser les unités nous avons utilisé les deux équations déjà présentées au chapitre I (Eq I. 15 et I. 18) :

$$n_2(\text{esu}) = \frac{c n_0}{40 \pi} n_2(\text{m}^2 / \text{W})$$

$$\chi^{(3)}(\text{m}^2 / \text{V}^2) = 1.4 \times 10^{-8} \chi^{(3)}(\text{esu})$$

IV. Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire l'état de l'art de caractérisation ONL sur les porphyrines ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

Nous avons présenté le modèle de Jablonski à 5 niveaux qui permet de comprendre la réponse non linéaire des porphyrines.

Nous avons regroupé les réponses non linéaires des différentes porphyrines qui sont apparentées à nos structures et qui seront étudiées dans les chapitres qui suivent afin de présenter les ordres de grandeurs de leurs paramètres non linéaires.

Matériaux	Méthode	λ (nm)	τ	solvant	$n_2(m^2/W)$	$\beta(cm/GW)$	Rel($\chi^{(3)}$)(esu)	Im($\chi^{(3)}$)(esu)	γ (10^{-30} esu)	$\chi^{(3)}$ (esu)	Réf
5-p-carboxyphenyl) 10,15,20triphenyl]por-phyrin, H ₂ CPTTP	Z-scan	532	ns	dimethylfor mamide (DMF)	-9.9x10 ⁻¹⁸	11	-70.6 x10 ⁻¹³	31,3 x10 ⁻¹³			[⁵⁵]
H ₂ TPP ZnTPP CoTPP	DFWM	532	ps	Toluene						2 x10 ⁻¹¹ 1.4 x10 ⁻¹¹ 0.7 x10 ⁻¹¹	[⁵⁶]
TetraTolylPorphyrin,TTP ZnTTP CoTTP	DFWM	532	ps	chloroforme					1.240 0.44 1.43		[⁵⁷]
5,10,15,20-Tetra- Phenylporphyrin, H ₂ TPP	Z-scan	784	fs	Toluene					8.5		[⁵⁸]
Tetra PhenylPorphyrin TPP Tetra 4-Methoxy PhenylPorphyrin (R=OCH ₃), MethoxyTPP Tetra 4 Hydroxy PhenylPorphyrin R=OH, HydroxyTPP Tetra 4 Nitro Phenyl Porphyrin, R=NO, NitroTPP	DFWM	532	ns	Toluene Toluene Ethanol Toluene						23.27x10 ⁻¹³ 16.11x10 ⁻¹³ 2.40x10 ⁻¹³ 3.12x10 ⁻¹³	[⁵⁹]

TPP MethoxyTPP HydroxyTPP NitroTPP	Open Z-scan			MMA(methylmethacrylate) MMA Ethanol MMA	8.62 x10 ² 4.62 x10 ² 2.31 x10 ² 6.87 x10 ²		1.4 x10 ⁻⁸ 7.4 x10 ⁻⁹ 3.4 x10 ⁻⁹ 1.1 x10 ⁻⁸			
TPP TPP NiTPP	Open Z-scan Close Z-scan	532 1064	ps	1,2-dichloroethane	 0.7 x10 ⁻¹⁸ 1.02 x10 ⁻¹⁸	2.69	 6.4 x10 ⁻¹³ 8.07 x10 ⁻¹³			[60]
meso-tetrakis(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N,N-trimethyl-4-aniliniumyl) porphyrin (libre) Libre+Co Libre+Zn	Z-scan	532	ns	Diméthylsulfoxyde	-6.6 x 10 ⁻¹⁶ -8.8 x 10 ⁻¹⁶ -6.2 x 10 ⁻¹⁶	41 51 99	-2.79 x10 ⁻¹¹ -3.32 x10 ⁻¹¹ -2.72 x10 ⁻¹¹	1.33 x10 ⁻¹¹ 1.69 x10 ⁻¹¹ 2.40 x10 ⁻¹¹		[61]
octamethoxyporphyrin (H ₂ OMP)	Z-scan	800	ps	chloroforme	2.90 x10 ⁻²⁰	2.85 x10 ⁻²	1.52 x10 ⁻¹⁴	0.95 x10 ⁻¹⁴	1.8 x10 ⁻¹⁴	[62]

Zn(II)-derivative (ZnOMP) 3,8,13,18-tetrachloro- 2,7,12,17-tetramethoxyphorphy- rin (H ₂ TCTMP) ZnTCTMP NiTCTMP					1.20 x10 ⁻²⁰ 1.10 x10 ⁻²⁰ 1.25 x10 ⁻²⁰ 0.80 x10 ⁻²⁰	4.20 x10 ⁻² 1.85 x10 ⁻² 2.50 x10 ⁻² 5.20 x10 ⁻²	0.63 x10 ⁻¹⁴ 0.57 x10 ⁻¹⁴ 0.65 x10 ⁻¹⁴ 0.41 x10 ⁻¹⁴	1.4 x10 ⁻¹⁴ 0.61 x10 ⁻¹⁴ 0.83 x10 ⁻¹⁴ 1.74 x10 ⁻¹⁴		1.52 x10 ⁻¹⁴ 0.85 x10 ⁻¹⁴ 1.06 x10 ⁻¹⁴ 1.8 x10 ⁻¹⁴	
Tetraphenylporphyrin H ₂ TPP 5-(p-hydroxyphenyl) - 10,15,20-triphenyl porphyrin, H ₂ MHTPP	Z-scan	532	ns	DMF							[63]
					1.6 x10 ⁻¹⁷	22					
					3.9 x10 ⁻¹⁷	23					
tetraphenylporphyrins (TPP)	Z-scan	532	ns	Chloroform Pyridine chloroform + 50% pyridine		0.6 0.5 0.3					[64]
Mesotetraphenylporphyrin, TPP meso-tetra kis(4- cyanophenyl)porphyrin, [TPP(CN) ₄] meso-tetra kis(4- methoxyphenyl)porphyrin, [TPP(OMe) ₄]	Z-scan	532	ps	Dichlorome- -thane	-1.9 x10 ⁻¹⁹ -3,2 x10 ⁻¹⁹ -9,6 x10 ⁻¹⁹	0,65 1,0 4,0		1,4 x10 ⁻¹³ 2,2 x10 ⁻¹³ 8,7 x10 ⁻¹³	1.1 1.7 5.8		[65, 66]

TPP			ns		$-1,3 \times 10^{-16}$	100		$107,2 \times 10^{-13}$	441	
TPP(CN) ₄					$-1,7 \times 10^{-16}$	150		$160,9 \times 10^{-13}$	585	
TPP(OMe) ₄					-4.6×10^{-16}	360		$386,1 \times 10^{-13}$	1563	
zinc tetraphenyl porphyrin	Closed Z-scan	632.8	CW laser	Toluene	-1.4×10^{-11}					[67]
meso-tetrakis p-sulfonatophenyl.porphyrin TPPS ₄ , pour pH=4	Z-scan	532	ps	Milli-Q quality water	$<-0,1 \times 10^{-18}$	0.7				[68]
meso-tetrakis p-sulfonatophenyl.porphyrin TPPS ₄ , pour pH=7					$<-0,1 \times 10^{-18}$	0.61				

Références bibliographiques

- [¹] A.A. Said , C. Wamsley , D.J. Hagan , E.W. Van Stryland , Bruce A. Reinhardt , Paul Roderer , Ann G. Dillard, Third- and fifth-order optical nonlinearities in organic materials, *Chemic Physics Letters*, 1994.
- [²] P. Sudheesh, N.K. Siji Narendran, K. Chandrasekharan, Third-order nonlinear optical responses in derivatives of phenylhydrazone by Z-scan and optical limiting studies-influence of noble metal nanoparticles, *Optical Materials*, 2013.
- [³] Jia-Tao Miao , Xing-Zhi Wu , Ru Sun , Ying-Lin Song , Jian-Feng Ge, The third-order nonlinear optical properties of charge flowable trimethine cyanine with quinolone groups, *Dyes and Pigments*, 2014.
- [⁴] Heyan Huang, Gouwei Deng, Jialei Liu, Jieyun Wu, Peng Si, Huanju Xu, Shului Bo, Ling Qui, Zhen Zhen, Xinhou Liu, A nunchaku-like nonlinear optical chromophore for improved temporal stability of guest-host electro-optic materials, *Deys and pigments*, 2013.
- [⁵] Tutt, L. W., & Boggess, T. F, A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials, *Progress in quantum electronics*, 1993.
- [⁶] Denk, W., Strickler, J. H., & Webb, W, Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 1990.
- [⁷] S. Pramodini , Deepika , Sandhya , AshokRao , P.Poornesh, Studies on thermally induced third-order optical nonlinearity and optical power limiting response of Azure B under CW He–Ne laser excitation, *Optics & Laser Technology*, 2014.
- [⁸] Durr, N. J., Larson, T., Smith, D. K., Korgel, B. A., Sokolov, K., & Ben-Yakar, A, Two-photon luminescence imaging of cancer cells using molecularly targeted gold nanorods. *Nano letters*, 2007.
- [⁹] Luo, S., Zhang, E., Su, Y., Cheng, T., & Shi, C, A review of NIR dyes in cancer targeting and imaging. *Biomaterials*, 2011.
- [¹⁰] Vincent Chaleix, Synthèse et caractérisation de nouvelles porphyrines glucosylées peptidiques à motif RGD en vue de leur application en photothérapie dynamique, thèse de l'université DE LIMOGES, 2003.

-
- [¹¹] Valicsek, Z; Horváth, O, Application of the electronic spectra of porphyrins for analytical purposes: The effects of metal ions and structural distortions, *Microchem. J*, 2013.
- [¹²] Goncalves, P. J; Correa, D; Franzen, S. P. L; Boni, L. De; Almeida, L. M; Mendonca, C. R; Borissevitch, I. E; Zilio, S. C. Effect of interaction with micelles on the excited-state optical properties of zinc porphyrins and J-aggregates formation. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013.
- [¹³] Kadish, K. M., Smith, K. M., & Guillard, R. (Eds.). *The Porphyrin Handbook: Inorganic, organometallic and coordination chemistry*, Elsevier, 2000.
- [¹⁴] Yamuna, R; Ramakrishnan, S; Dhara, K; Devi, R; Kothurkar, N. K; Kirubha, E; Palanisamy, P. K. Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of graphene oxide functionalized with tetra-amino Porphyrin. *J. Nanopart. Res*, 2013.
- [¹⁵] De La Torre, G. E. M. A., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., & Torres, T, Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications, *Journal of Materials Chemistry*, 1998.
- [¹⁶] Wagner, R. W., Lindsey, J. S., Seth, J., Palaniappan, V., & Bocian, D. F, Molecular optoelectronic gates, *Journal of the American Chemical Society*, 1996.
- [¹⁷] Liu, H., Xu, J., Li, Y., & Li, Y, Aggregate nanostructures of organic molecular materials, *Accounts of chemical research*, 2010.
- [¹⁸] Imahori, H; Fukuzumi, S. Porphyrin and Fullerene-Based Molecular Photovoltaic Device. *Adv. Funct. Mater.* 2004
- [¹⁹] Yella, A., Lee, H. W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., ... & Grätzel, M, Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency, *science*, 2011.
- [²⁰] Yella, A., Lee, H. W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., ... & Grätzel, M, Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency, *science*, 2011.
- [²¹] Bonnett. R, Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy, *Chemical Society Reviews*, 1995.

[²²] Castano, A. P., Demidova, T. N., & Hamblin, M. R, Mechanisms in photodynamic therapy: part one—photosensitizers, photochemistry and cellular localization. Photodiagnosis and photodynamic therapy, 2004.

[²³] Castano, A. P., Demidova, T. N., & Hamblin, M. R, Mechanisms in photodynamic therapy: part one—photosensitizers, photochemistry and cellular localization. Photodiagnosis and photodynamic therapy, 2004.

[²⁴] Bown, S. G., Tralau, C. J., Smith, P. D., Akdemir, D., & Wieman, T. J. Photodynamic therapy with porphyrin and phthalocyanine sensitisation: quantitative studies in normal rat liver, British journal of cancer, 1986.

[²⁵] Sternberg, E. D., Dolphin, D., & Brückner, C, Porphyrin-based photosensitizers for use in photodynamic therapy, Tetrahedron, 1998.

[²⁶] Nyman, E. S., & Hynninen, P. H, Research advances in the use of tetrapyrrolic photosensitizers for photodynamic therapy. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2004.

[²⁷] Schmitt, F., Govindaswamy, P., Süß-Fink, G., Ang, W. H., Dyson, P. J., Juillerat-Jeanneret, L., & Therrien, B, Ruthenium porphyrin compounds for photodynamic therapy of cancer. Journal of medicinal chemistry, 2008.

[²⁸] Xiaolong Liang, Xiaoda Li, Xiuli Yue, and Zhifei Dai, Conjugation of Porphyrin to Nanohybrid Cerasomes for Photodynamic Diagnosis and Therapy of Cancer, Angew. Chem. Int. Ed, 2011.

[²⁹] Jing-jing chen, Li-jing gao and Tian-jun liu, Photodynamic therapy with a novel porphyrin-based photosensitizer against human gastric cancer, Oncology letters, 2016.

[³⁰] Nidal Muhanna, Cheng S Jin, Elizabeth Huynh, Harley Chan, Yi Qiu, Wenlei Jiang, Liyang Cui, Laura Burgess, Margarete K Akens, Juan Chen, Jonathan C Irish , Gang Zheng, Phototheranostic Porphyrin Nanoparticles Enable Visualization and Targeted Treatment of Head and Neck Cancer in Clinically Relevant Models, Theranostics, 2015.

[³¹] Manivannan Ethirajan, Yihui Chen, Penny Joshi and Ravindra K. Pandey, The role of porphyrin chemistry in tumor imaging and photodynamic therapy, Chem. Soc. Rev, 2011.

-
- [³²] Rao, S. V., Srinivas, N. N., Rao, D. N., Giribabu, L., Maiya, B. G., Philip, R., & Kumar, G. R, Studies of third-order optical nonlinearity and nonlinear absorption in tetra tolyl porphyrins using degenerate four wave mixing and Z-scan. *Optics Communications*, 2000.
- [³³] Yamuna, R; Ramakrishnan, S; Dhara, K; Devi, R; Kothurkar, N. K; Kirubha, E; Palanisamy, P. K. Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of graphene oxide functionalized with tetra-amino Porphyrin. *J. Nanopart. Res*, 2013.
- [³⁴] Nalwa, H. S., & Miyata, S, *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*. CRC press, 1996.
- [³⁵] Mathews, S. J., Kumar, S. C., Giribabu, L., & Rao, S. V, Nonlinear optical and optical limiting properties of phthalocyanines in solution and thin films of PMMA at 633 nm studied using a cw laser, *Materials Letters*, 2007.
- [³⁶] Oneil, Michaelp, Niemczyk, Markp, Svec, Waltera, et al, Picosecond optical switching based on biphotonic excitation of an electron donor-acceptor-donor molecule, *Science*, 1992.
- [³⁷] Guo, W. F; Sun, X. B; Wang, X. Q; Zhang, G. H; Wang, Y. L; Xu, D. Third-order non-linear optical properties of tetra-n-propylammonium bis (4,5-dithiolato-1,3-dithiole-2-thione) nickel (III). *Physica B*, 2007.
- [³⁸] Senge, M. O; Fazekas, M.; Notaras, E. G. A.; Blau, W. J.; Zawadzka, M.; Locos, O. B, Mhuircheartaigh, E. M. N. *Nonlinear Optical Properties of Porphyrins*. *Adv. Mater*, 2007.
- [³⁹] Blau, W; Byrne, H; Dennis, W. M. Reverse Saturable Absorption in Tetraphenyl Porphyrins, *Opt. Commun*, 1985.
- [⁴⁰] A. Penzkofer and W. Blau, *Opt. Quant. Electr*, 1983.
- [⁴¹] R. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, 2nd Edition, Marcel Dekker, 2003.
- [⁴²] Bing Gu, Kai Lou, Jing Chen, Yongnan Li, Hui-Tian Wang, and Wei Ji, *Excited-state enhancement of third-order optical nonlinearities: photodynamics and characterization*, Optical Society of America, 2010.
- [⁴³] T. H. Wei, D. J. Hagan, M. J. Sence, E. W. V. Stryland, J. W. Perry and D. R. Coulter, Direct measurements of nonlinear absorption and refraction in solutions of phthalocyanines, *App. Phys. B, Photophys. Laser Chem*, 1992.

[⁴⁴] P. P. Kiran, D. R. Reddy, B. G. Maiya, A. K. Dharmadhikari, G. R. Kumar and N. R. Desai, Enhanced optical limiting and nonlinear absorption properties of azoarene appended phosphorus (V) tetratolylporphyrins, *Appl. Opt.*, 2002.

[⁴⁵] M. P. Irvine, R. J. Harrison, M. A. Strahand, and G. S. Beddard, *Picosecond Spectroscopy and Kinetics of Metalloporphyrins*, *Phys. Chem.*, 1985.

[⁴⁶] Kenneth McEwan, Keith Lewis, Guo-Yin Yang, Leng-leng Chng, Yiew-Wang Lee and Kig-Seng Lai, *Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical study of Metalloporphyrins*, *Advanced Functional Materials*, 2003.

[⁴⁷] D. V. G. L. N. Rao and Francisco J. Aranda, Third order, nonlinear optical interactions of some benzporphyrines, *Appl. Phys. Lett.*, 1991.

[⁴⁸] Gary L. Wood, Mary J. Miller, and Andrew G. Mott, Investigation of tetrabenzporphyrin by the Z-scan technique, *Optics letters*, 1995.

[⁴⁹] N. Ono a, S. Ito a, C.H. Wu b, C.H. Chen b, T.C. Wen, Nonlinear light absorption in meso-substitute tetrabenzoporphyrin and tetraarylporphyrin solutions, *Chemical Physics* 262 2000.

[⁵⁰] S. Venugopal Rao, N.K.M. Naga Srinivas , D. Narayana Rao , L. Giribabu , Bhaskar G. Maiya , Reji Philip c, G. Ravindra Kumar, Studies of third-order optical nonlinearity and nonlinear absorption in tetra tolyl porphyrins using degenerate four wave mixing and Z-scan, *Optics Communications*, 2000.

[⁵¹] Fryad Z. Henari a, Werner J. Blau a Lionel R. Milgrom b, Gokhan Yahioglu b, David Phillips c Jackie A. Lacey, Third-order optical non-linearity in Zn(II) complexes of 5,10,15,20-tetraarylethynyl-substituted porphyrins, *Chemical Physics Letters*, 1997.

[⁵²] By Mathias O. Senge, Marijana Fazekas, Eleni G. A. Notaras, Werner J. Blau, Monika Zawadzka, Oliver B. Locos, and Eimhin M. Ni Mhuircheartaigh, *Nonlinear Optical Properties of Porphyrins*, *Adv. Mater.*, 2007.

[⁵³] Jun-Hong Chou, Margaret E. Kosal, Hari Singh Nalwa, Neal A. Rakow, and Kenneth S. Suslick, *Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Materials Chemistry*, from *The Porphyrin Handbook*, Urbana, 2000.

[⁵⁴] Gema de la Torre, Purificacion Vazquez, F. Agullo-Lopez, and Tomas Torres, Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds, *Chem. Rev.*, 2004.

[⁵⁵] PEI Song-Hao, ZHAO Da-Peng, ZHANG Wei, ZHENG Wen-Qi WANG Xing-Qiao, PENG Wei-Xian, SHI Guang, SONG Ying-Lin, Third-Order Optical Nonlinearity in Novel Porphyrin Dimers, CHIN.PHYS.LETT, 2008.

[⁵⁶] C. MALONEY , H. BYRNE, W.M. DENNIS , W. BLAU, Picosecond optical phase conjugation using conjugated organic molecules, Chemical Physics, 1988.

[⁵⁷] S. Venugopal Rao, N.K.M. Naga Srinivas , D. Narayana Rao , L. Giribabu , Bhaskar G. Maiya, Reji Philip , G. Ravindra Kumar, Studies of third-order optical nonlinearity and nonlinear absorption in tetra tolyl porphyrins using degenerate four wave mixing and Z-scan, Optics Communications, 2000.

[⁵⁸] K. Kandasamy, Shankar J. Shetty, P. N. Puntambekar, T. S. Srivastava, T. Kundua and Bhanu. Singh, Non-resonant third-order optical non-linearity of porphyrin derivatives, Chem. Commun, 1997.

[⁵⁹] Binoy Paul, Investigations of nonlinear optical properties of certain organic photonic materials using Z-Scan and DFWM techniques Ph. D. Thesis in the field of Photonic Materials, Cochin University of Science & Technology Cochin, India, 2004.

[⁶⁰] Zhen Li, Yali Hu & Tingbin Li, Crystal Structure and Third-Order Nonlinear Optical Properties Study of Tetraphenylporphyrin and Its Nickel Complex at Wavelength 532 nm and 1064 nm, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2014.

[⁶¹] N.K. Siji Narendran , Rahul Soman , Pranitha Sankar , Chellaiah Arunkumar, K. Chandrasekharan, Ultrafast and short pulse optical nonlinearities of meso-tetrakis-(2,3,5,6-tetrafluoro-N,N,N-trimethyl-4-aniliniumyl) porphyrin and its metal complexes, Optical Materials, 2015.

[⁶²] Debasis Swain, Anup Ran, Pradeept K. Pandaa, S. Venugopal Rao, Strong two-photon absorption properties and ultrafast pump-probestudies of novel porphyrin derivatives, Chemical Physics Letters, 2014.

[⁶³] Xinguo Li, Songhao Pei, Xiaowei Zou, Yanling Liu, Weixian Peng, Studies on the Third-order Optical Nonlinearities of a Series of Hydroxylphenyl Porphyrin, paper.edu.cn, 2005.

[⁶⁴] Yong-Liang Liua, Hui-Lan Liu, Zhi-Bo Liu, Wei-Ping Zang, Jian-Guo Tian, Effects of solvent on nonlinear absorption properties of tetraphenylporphyrin compounds in the nanosecond regime, Optik, 2012.

[⁶⁵] Guanghong Ao, Zhengguo Xiao, Xuemin Qian, Zhongguo Li, Yuxiao Wang, Xueru Zhang and Yinglin Song, Nonlinear Optical Properties Tuning in Meso-Tetraphenylporphyrin Derivatives Substituted with Donor/Acceptor Groups in Picosecond and Nanosecond Regimes, *Molecules*, 2015.

[⁶⁶] Guanghong Ao, Xuemin Qian, Zhengguo Xiao, Zhongguo Li, Zhongquan Nie, Yuxiao Wang, Xueru Zhang and Yinglin Song, Modulation of internal conversion rate and nonlinear absorption in meso-tetraphenylporphyrins by donor/acceptor substitutes, *Optical Materials*, 2015.

[⁶⁷] Kaladevi Sendhil, C. Vijayan, M.P. Kothiyal, Low-threshold optical power limiting of cw laser illumination based on nonlinear refraction in zinc tetraphenyl porphyrin, *Optics & Laser Technology*, 2006.

[⁶⁸] A.G. Bezerra Jr, I.E. Borissevitch, R.E. de Araujo, A.S.L. Gomes , Cid B. de Araujo, Investigation of picosecond optical nonlinearity in porphyrin metal complexes derivatives, *Chemical Physics Letters*, 2000.

Chapitre IV

Caractérisation non linéaire de porphyrines à base de Zn

Table des matières du chapitre IV

I. Absorption UV-Vis-IR	70
II. Propriétés optiques non linéaires : résultats et interprétations	73
II.1. Calibration : réponse du CS ₂	73
II.2. Réponse du chlorobenzène	74
II.3. Réponse non linéaire des composés de tétraphénylporphyrines (TPP and ZnTPP)	75
II.3.a. Mesure à 1064 nm	75
II.3.b. Mesure à 532 nm	76
II.3.c. Mesure à 355 nm	79
II.3.d. Dépendance de α et interprétation	82
III. Conclusion.....	85
Références bibliographiques	86

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation et à l'étude des propriétés physico-chimiques et ONL du troisième ordre de 10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrine (TPP) et 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H- porphyrine zinc (ZnTPP) en utilisant la technique D4 σ -Z-scan [1] à l'aide d'un laser délivrant des impulsions dans le régime picoseconde à une fréquence de répétition de 10 Hz. Les mesures sont faites pour trois longueurs d'onde : 1064 nm, 532 nm et à 355 nm. Quatre concentrations ont été préparées pour chaque composé afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur l'ANL et la RNL. On considère dans ce chapitre que la mesure est faite à une intensité relativement faible, juste suffisante pour avoir un signal bien distinct du bruit. La dépendance des paramètres NL vis-à-vis de l'intensité est étudiée plus loin au chapitre V.

I. Absorption UV-Vis-IR

Avant d'étudier les réponses NL des deux composés, il faut connaître quelques propriétés optiques linéaires telles que le domaine d'absorption et la valeur de α pour chacune des longueurs d'onde d'excitation.

La structure chimique des matériaux utilisés apparaît à la 1ère colonne de la figure IV-1. Ces matériaux sont des composés hétérocycliques, ce sont des poudres de couleur pourpre foncée qui se dissolvent dans des solvants organiques non polaires tels que le chlorobenzène, le chloroforme et le benzène. Ils sont centrosymétriques (présence d'un centre d'inversion). Par suite, ces matériaux ne présentent pas de réponse NL du deuxième ordre : $\chi^{(2)}=0$. Nous nous sommes procuré ces matériaux chez Sigma Aldrich. Nous avons préparé quatre concentrations pour chaque composé. Le solvant utilisé est le chlorobenzène. Une concentration mère de l'ordre de 10^{-3} M est préparée à partir de la pesée d'une quantité à peu près égale à 6 mg du produit dilué dans 10 ml de chlorobenzène.

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre de type Perkin Elmer Lambda 19 UV/VIS/NIR et mesurés en solution dans une cuvette de 1 mm. Les propriétés d'absorption électronique de ces deux composés ont été étudiées dans la gamme spectrale entre 300 nm et 1100 nm à une température ambiante. Les spectres d'absorption ($\epsilon(\lambda)$) présentés dans la figure IV- 1 (colonne de droite) montrent une grande absorption qui se localise autour de 420 nm pour le TPP ($\approx 2,96$ eV) et 426 nm pour le ZnTPP ($\approx 2,91$ eV), cette forte bande

d'absorption est appelé la bande Soret (ou bande B). Ces spectres ont été réalisés pour une concentration $C \approx 10^{-4}M$ afin de ne pas saturer la forte absorption présente dans la bande B.

Ces spectres montrent aussi une absorption moins intense que la bande de Soret dans la région de ≈ 500 nm à ≈ 700 nm. Ces bandes, nommées les bandes Q, sont au nombre de 4 pour le TPP (porphyrine libre) et de 2 pour le ZnTPP (porphyrine métallée). Pour bien visualiser ces bandes, on a effectué l'enregistrement du spectre avec une concentration plus forte $C = 10^{-3}M$. Les lignes verticales présentées indiquent les longueurs d'ondes d'excitations utilisées dans nos expériences que l'on considère comme monochromatiques. Ces bandes sont attribuées à des transitions associées au système π - π conjugué et qui permettent aux deux composés de présenter une forte délocalisation électronique responsable de leurs réponses ONL. Les propriétés physico-chimiques telles que la longueur d'onde associée à l'absorption maximale λ_{max} et les coefficients d'extinctions molaires pour les deux concentrations de ces deux composés sont illustrées dans le tableau IV- 1.

Matériaux	M [g.mol ⁻¹]	Concentration: $10^{-3} M$		Concentration: $0.12 \times 10^{-3} M$	
		$\lambda_{max, Q}$ [nm]	ϵ_{max} [$\times 10^4$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]	$\lambda_{max, S}$ [nm]	ϵ_{max} [$\times 10^4$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]
TPP	614.74	514	1.84	420	4.4
		550	0.80		
		592	0.53		
		646	0.36		
ZnTPP	678.11	550	2	426	5.5
		514	0.34		

Tableau IV- 1 : M, Masse molaire. λ_{max} , désigne les longueurs d'ondes correspondant aux coefficients d'extinctions maximaux ϵ_{max} des bandes S et Q.

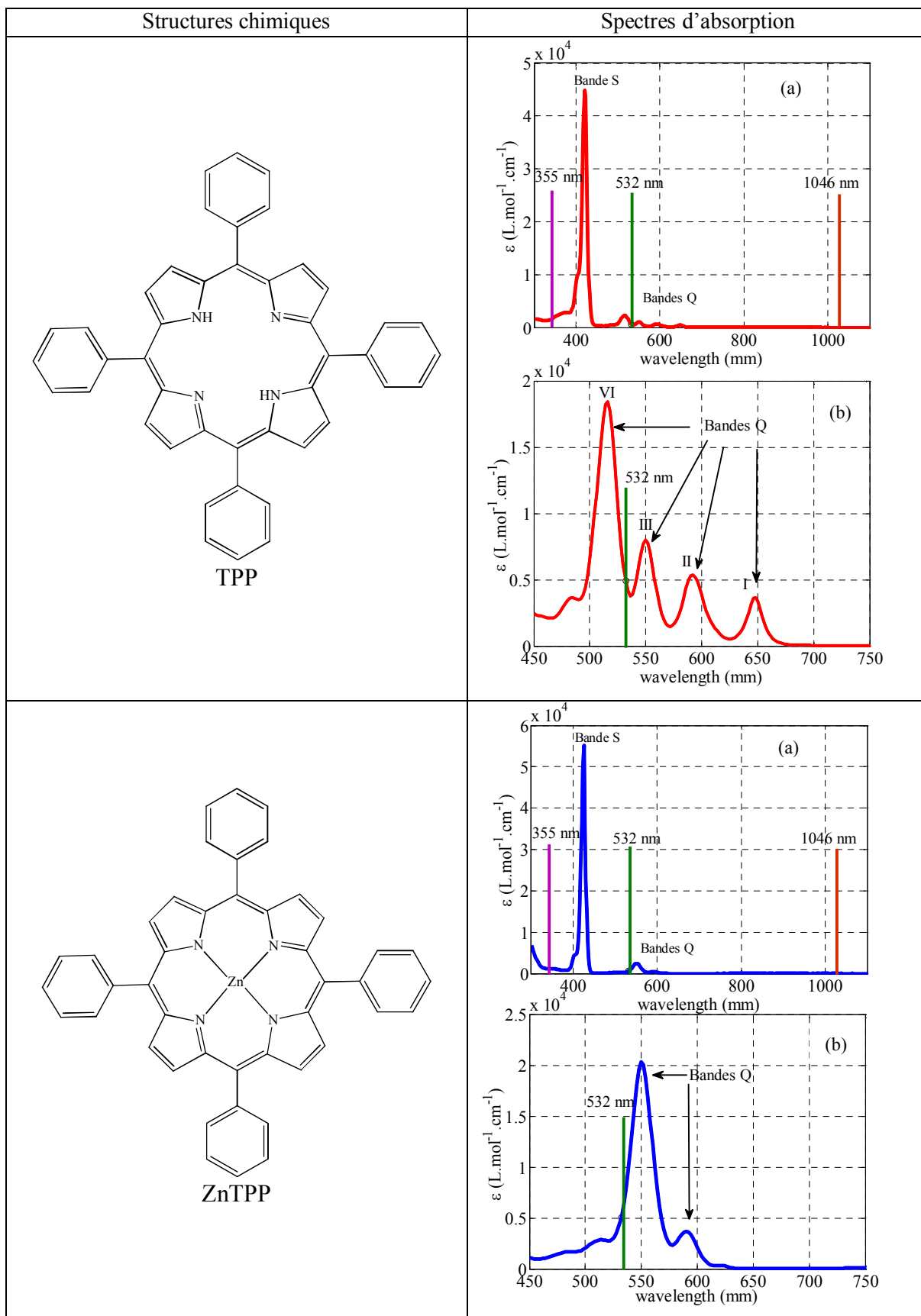


Figure IV- 1: Structures chimiques du TPP, du ZnTPP et leurs spectres d'absorption ; (a) : $C \approx 10^{-4}M$; (b) : $C = 10^{-3}M$; les lignes verticales représentent les longueurs d'onde d'excitation.

Les intensités relatives des bandes Q sont dues à la nature et à la position des substituants sur le noyau cyclique. Par conséquent, les amplitudes relatives des bandes Q sont différentes pour les TPP et pour le ZnTPP. Le décalage des bandes est dus à la structure de la molécule.

Le coefficient d'extinction molaire $\varepsilon(\lambda)$ est une caractéristique de la substance étudiée. Plus ε est grand, plus la solution est absorbante. Ce coefficient est aussi un signe de la force d'électronégativité liée à la délocalisation des électrons au sein de la molécule. Ce coefficient est fonction de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

Les spectres d'absorption ont été aussi enregistrés pour les autres concentrations afin de déterminer les différents coefficients de l'absorption linéaire α . Ces coefficients sont donnés dans la partie « étude des propriétés ONL » qui suit immédiatement.

II. Propriétés optiques non linéaires : résultats et interprétations

La réponse NL de chacune des quatre concentrations de chaque composé est mesurée par la technique D4 σ -Z-scan. Le principe de cette méthode a été déjà présenté au chapitre 2. Les images sont enregistrées à l'aide d'une caméra CCD refroidie. Pour chaque mesure, deux balayages Z-scan sont nécessaires. Le premier scan est fait en régime NL. Le second est fait en régime linéaire. On utilisera les données acquises durant le second balayage pour corriger les effets de diffraction, diffusion et/ou les imperfections du milieu étudié. Pour modifier l'intensité I_0 à l'entrée on utilise une lame demi-onde. La mesure de l'énergie est faite à l'aide d'un joulemètre.

Les solutions sont introduites dans une cuve d'une épaisseur de 1 mm. Nous avons effectué un balayage de 60 mm autour du plan focal de la lentille L_1 avec une image acquise tous les millimètres. La zone de balayage est ajustée de façon à ce que son centre coïncide avec la position du plan focal de la lentille qui focalise la lumière dans la cuve. Les mesures NL ont été faites à 1046 nm, 532 nm et à 355 nm. Toutes les mesures sont basées sur l'ajustement (en anglais, le « *fit* ») des données expérimentales à l'aide de l'équation II. 23 du chapitre 2.

II.1. Calibration : réponse du CS₂

La calibration avec un matériau de référence n'est pas nécessaire puisque la possibilité existe d'obtenir des valeurs absolues au niveau de la mesure [2]. Mais, afin de s'assurer du bon fonctionnement du montage expérimental, on utilise le disulfure de carbone (CS₂) comme

matériau de référence et on vérifie qu'on obtient les caractéristiques NL usuelles de ce liquide. Le CS₂ est transparent à 1064 nm et à 532 nm et il présente une forte absorption linéaire entre 200 et 355 nm. La figure IV- 2 illustre, dans le cas du CS₂, la variation relative du rayon du faisceau (BWRV) en fonction de z à 532 nm.

Ce liquide possède un indice de RNL particulièrement élevé, d'environ $10^{-18} \text{m}^2/\text{W}$ à 1064 nm. Dans ce liquide, le comportement NL provient principalement du mécanisme de réorientation moléculaire, la molécule de CS₂ étant particulièrement polaire. Le CS₂ ne présente pas une A2P à ces longueurs d'onde et possède une valeur NL n_2 positive qui dépend de λ .

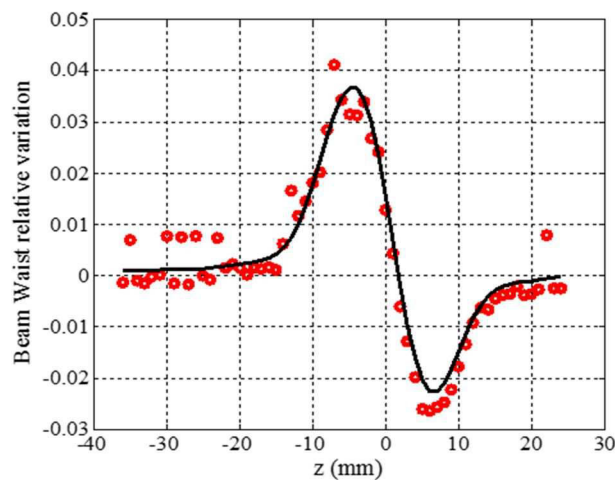


Figure IV- 2: BWRV (cercles) en fonction de z du CS₂ remplissant une cuve de 1 mm à $\lambda = 532 \text{ nm}$ avec $I_0 = 2 \text{ GW/cm}^2$, $n_2 = (0,96 \pm 0,18) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ et $\beta < 0,09 \text{ cm/GW}$. La ligne noire présente le fit théorique.

II.2. Réponse du chlorobenzène

Pour bien vérifier que la réponse NL de nos matériaux ne vient pas du solvant et montrer que ce dernier n'influe pas sur les mesures, des acquisitions expérimentales à des intensités convenables donnant un signal suffisant (rapport signal sur bruit supérieur à 3) ont été effectuées sur le chlorobenzène seul ; ce solvant présente une réponse NL faible. Les résultats des mesures sont donnés ici en fonction des trois longueurs d'onde utilisées.

À $\lambda = 355 \text{ nm}$ et pour une intensité $I_0 = 7,6 \text{ GW/cm}^2$, ce solvant possède un indice de réfraction NL $n_2 = (0,48 \pm 0,07) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ et un coefficient d'A2P $\beta = 0,3 \pm 0,15 \text{ cm/GW}$. À $\lambda = 532 \text{ nm}$ et pour $I_0 = 4,1 \text{ GW/cm}^2$, il présente un $n_2 = (0,34 \pm 0,05) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ et un coefficient d'A2P négligeable. Cette valeur de n_2 est donnée par une limite supérieure déterminée par les

différentes incertitudes sur la mesure de L , de α et de I_0 , mais aussi par les fluctuations de la courbe en régime linéaire (pour les points se trouvant sur les ailes de la transmittance lorsque l'échantillon est relativement éloigné du plan focal). La valeur est calculée automatiquement par le programme et, pour les acquisitions effectuées à 532 nm, nous obtenons :

$$\beta < 0.04 \text{ cm/GW} .$$

De même à $\lambda = 1064 \text{ nm}$ et à une intensité plus élevée, $I_0 = 15,1 \text{ GW/cm}^2$, l'indice de réfraction trouvé est $n_2 = (0,15 \pm 0,04) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ avec un coefficient $\beta < 0.02 \text{ cm/GW}$. Les valeurs mesurées de n_2 montrent un comportement de dispersion normal de l'indice NL à ces longueurs d'onde. Ces résultats suggèrent une haute fiabilité des valeurs absolues de n_2 déterminées par les mesures de BWRV [1, 2]. En effet, pour les liquides NL classiques qui sont transparents dans le visible et proche IR et loin de toute bande d'absorption, il est prévu que n_2 devrait décroître en fonction de λ , ce qui est le cas ici [3].

II.3. Réponses non linéaires des composés de tétraphénylporphyrines (TPP et ZnTPP)

On considère dans cette partie que l'émission du laser est monochromatique. Nous allons aborder les mesures en fonction de la longueur d'onde et en considérant une absorption calculée à la longueur d'onde nominale du laser, la valeur calculée à partir du spectre d'absorption UV-VIS- IR effectué sur chaque concentration.

II.3.a. Mesure à 1064 nm

Les mesures ont été faites avec un laser Nd : YAG en régime picoseconde à 1064 nm (17 ps) et à une fréquence de répétition de 10 Hz en polarisation rectiligne. Notons d'abord que ces matériaux sont transparents à 1064 nm selon le spectre d'absorption (figure IV- 1). Les solutions du TPP et ZnTPP ne montrent aucune réponse NL, même pour des concentrations élevées de l'ordre 10^{-3}M . La figure IV. 3 montre la réponse des deux composés ainsi que la réponse du chlorobenzène seul placés dans une cuve de 1 mm d'épaisseur.

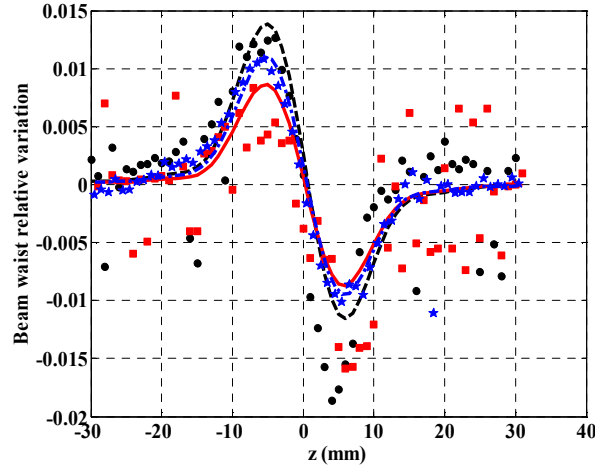


Figure IV- 3 : BWRV en fonction de z. Cercles noirs : chlorobenzène à $I_0 = 15.1 \text{ GW/cm}^2$; carrés rouges : TPP à $I_0 = 13.7 \text{ GW/cm}^2$; étoiles bleues : ZnTPP à $I_0 = 13.8 \text{ GW/cm}^2$.

Alors que les expériences ont été effectuées à des intensités presque égales (15 GW/cm^2), nous constatons que la réfraction NL mesurée pour les solutions Pphs est approximativement égale à celle du chlorobenzène pur.

Plus précisément, le TPP présente des coefficients NL : $n_2 = (0,15 \pm 0,02) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, $\beta < 0.02 \text{ cm/GW}$ et le ZnTPP : $n_2 = (0,16 \pm 0,03) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, $\beta < 0.01 \text{ cm/GW}$. On rappelle les valeurs NL du chlorobenzène pur sont : $n_2 = (0,15 \pm 0,04) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ avec un coefficient $\beta < 0.02 \text{ cm/GW}$. Compte tenu des erreurs de mesures, ces résultats montrent clairement et sans ambiguïté que la réponse de la solution est seulement due au solvant.

II.3.b. Mesure à 532 nm

Les mesures ont été faites pour 4 différentes concentrations avec un laser Nd : YAG en régime picoseconde à 532 nm (12 ps) et à une fréquence de répétition de 10 Hz en polarisation rectiligne.

Le tracé BWRV en fonction de z montre que le TPP présente un indice de RNL négatif avec effet d'auto-défocalisation à 532 nm et un coefficient d'absorption NL positif. Alors que le ZnTPP présente un indice de réfraction positif donc un effet d'auto-focalisation à la même longueur d'onde d'excitation. Les deux composés possèdent une ANL positive.

La figure IV- 4 illustre la réponse NL de ces deux composés à différentes intensités pour une concentration de 10^{-3} M , pour le TPP (caractérisé par une absorption $\alpha = 1126 \text{ m}^{-1}$) et le ZnTPP ($\alpha = 1048 \text{ m}^{-1}$).

Les résultats de la figure IV- 4 (a) et 4 (b) montrent bien le changement de signe en incorporant le métal zinc au cœur de porphyrine libre. Il est important de rappeler que l'allure de BMRV en fonction de z présente une symétrie inverse en comparaison avec la méthode Z-scan classique.

Les figures IV- 4 (c) et 4 (d) présentent le comportement de l'absorption NL (transmission normalisée en fonction de z) des deux composés dans les mêmes conditions expérimentales. Par exemple pour une intensité $I_0 = 2.1 \text{ GW/cm}^2$, le fit donne un coefficient d'absorption non linéaire $\beta = (5.5 \pm 0.8) \text{ cm/GW}$ pour le TPP et un coefficient $\beta = (7.8 \pm 1.0) \text{ cm/GW}$ pour le ZnTPP. On observe ainsi que le ZnTPP est le matériau le plus absorbant.

L'incorporation d'un métal au sein de la molécule modifie la structure électronique de la molécule et améliore les propriétés ONL des porphyrines [4, 5, 6, 7, 8].

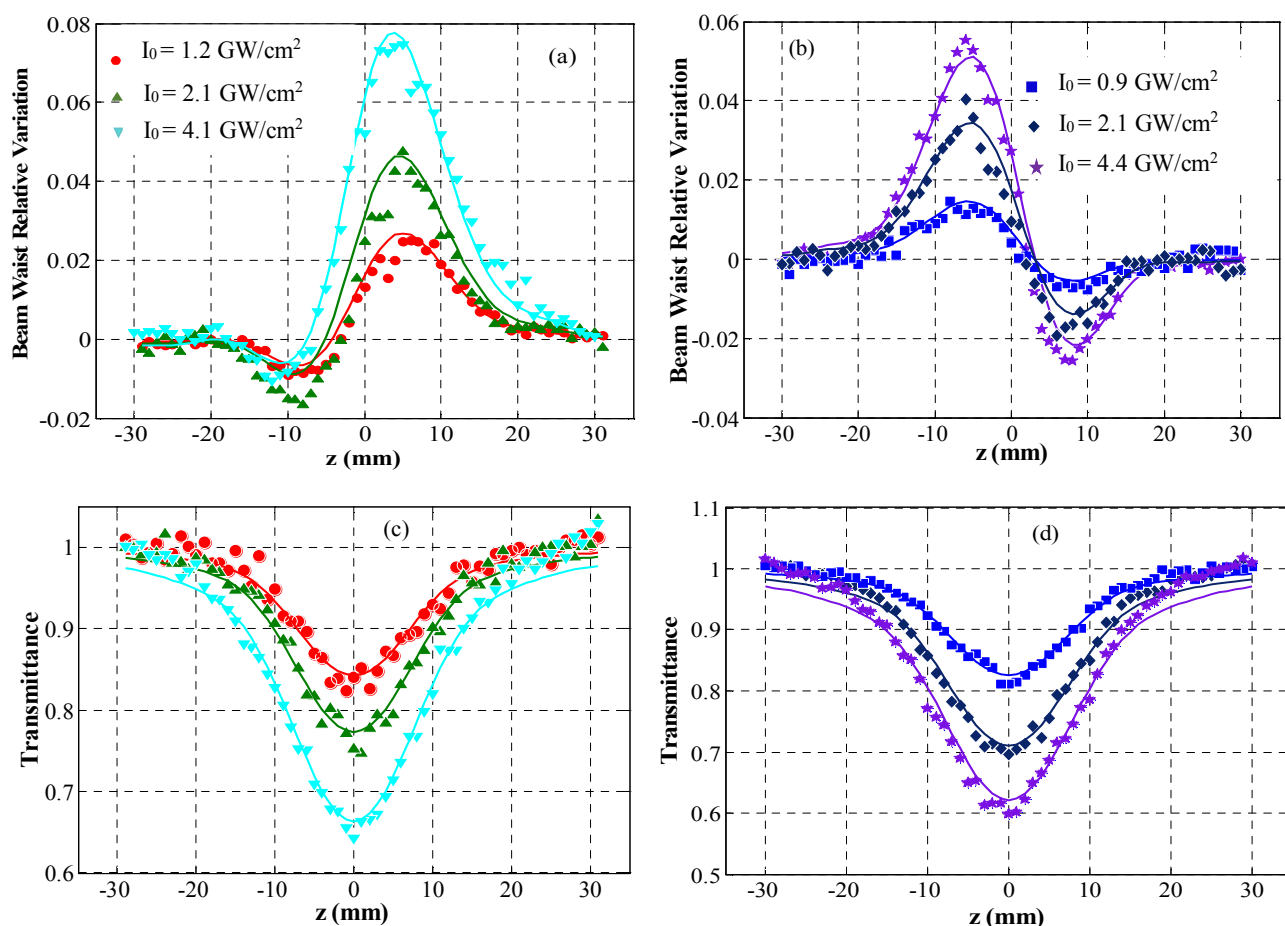


Figure IV- 4 : BWRV en fonction de z pour le TPP (a) et pour le ZnTPP (b) à différentes intensités. Le tracé Z-scan (OA) caractérisant l'ANL pour le TPP (c) et pour le ZnTPP (d). Les lignes correspondent au fit théorique utilisant l'équation II. 23.

Le tableau IV- 2 illustre les différents paramètres linéaires et NL des deux composés et ce pour les 4 concentrations. La section efficace d'absorption de l'état fondamental σ_0 est calculée avec $\sigma_0 (\text{cm}^2) = \frac{\alpha}{N}$ où N est le nombre d'atomes par cm^3 , la section efficace d'absorption à deux photons σ_2 est donnée en GM, nous rappelons que ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1}$).

	Concentration ($\times 10^{-3} \text{M}$)	α_{532} (cm^{-1})	σ_0 (10^{-17} cm^2)	I_0 (GW/cm^2)	$n_2 \times 10^{-18}$ (m^2/W)	β (cm/GW)	σ_2 (GM)
TPP	1	11.2	1.8	2.1	-2.7 ± 0.5	5.5 ± 0.8	3.4×10^5
	0.48	5.45	1.8		-0.9 ± 0.3	2.8 ± 0.4	3.6×10^5
	0.24	2.7	1.8		-0.26 ± 0.4	1.3 ± 0.3	3.4×10^5
	0.12	1.4	1.9		0.19 ± 0.1	0.7 ± 0.2	3.6×10^5
ZnTPP	0.94	10.4	1.8	2.1	1.7 ± 0.3	7.8 ± 0.1	5.1×10^5
	0.47	5.3	1.8		0.9 ± 0.2	4.0 ± 0.5	5.3×10^5
	0.23	2.7	1.9		0.6 ± 0.1	2.0 ± 0.3	5.4×10^5
	0.11	1.1	1.6		0.5 ± 0.1	1.0 ± 0.1	5.6×10^5

Tableau IV- 2 : Mesures des paramètres linéaires et NL du TPP et du ZnTPP (pour différentes concentrations) à 532 nm. α_{532} est le coefficient d'absorption linéaire, n_2 est l'indice de réfraction NL, β est le coefficient d'ANL, I_0 est l'intensité incidente et σ_2 est la section efficace d'A2P en GM.

La section efficace d'absorption à deux photons est calculée à partir de coefficient d'absorption à deux photons en utilisant la relation $\sigma_2 (\text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}) = 10^3 h\nu\beta/N_A C$, où N_A est le nombre d'Avogadro, C est la concentration des porphyrines, h est la constante de Planck et ν est la fréquence du faisceau incident. On constate bien que ce coefficient est indépendant de la concentration puisque c 'est une caractéristique du matériau.

D'après Blau et al. [9], la section efficace σ_2 de ces deux matériaux est donnée théoriquement autour de 10^{-17} cm^2 . Plus précisément, en considérant les mêmes composés dissous dans le toluène, il a été trouvé $\sigma_2(\text{TPP})_{\text{Toluène}} = 6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ et $\sigma_2(\text{ZnTPP})_{\text{Toluène}} = 7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ dans le régime picoseconde. Si on compare ces valeurs avec les valeurs de $\sigma_0(\text{TPP}) = 1.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ et $\sigma_0(\text{ZnTPP}) = 2.7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, on vérifie bien qu'il y a un phénomène d'absorption saturable inverse (RSA) (voir chapitre 3, paragraphe III). Par ailleurs, les mêmes valeurs ont été mesurées

par Liu et al. [10] avec un solvant différent (chloroforme), où il a été trouvé que $\sigma_2(\text{TPP})_{\text{chloroforme}} = 2,9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ce qui est supérieur à $\sigma_0(\text{TPP})_{\text{chloroforme}} = 2,63 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, ce qui prouve encore une fois le comportement RSA d'un de ces composés. Il est donc fort probable que, dans notre cas, le même phénomène soit à l'origine de l'ANL.

Notons que dans le tableau IV- 2, le TPP avec une concentration $C = 0.12 \times 10^{-3} \text{ M}$ présente un n_2 positif presque égal à la valeur de n_2 du solvant. Cette réponse est due à la faible quantité de TPP dissoute dans le chlorobenzène.

Pour comprendre l'inversion de signe du n_2 lorsque l'on compare le TPP et le ZnTPP à 532 nm il faut se souvenir que le TPP est complètement symétrique dans le plan conjugué. De plus, les métalloporphyrines présentent un atome central métallique qui peut sortir du plan lors de l'excitation lumineuse ce qui crée un moment dipolaire perpendiculaire à ce plan. Ce comportement a été vérifié pour FeTPP et MnTPP dans des expériences effectuées à 532 nm à 70 ps [11]. Un comportement similaire pourrait se produire dans le ZnTPP avec une grande influence de la réorientation qui pourrait contribuer à un indice de réfraction NL de signe positif. Une autre explication du changement de signe de n_2 pourrait être due à l'énergie du photon incident comparée à l'énergie du band gap d'une transition proche de la résonance. On remarque (voir figure IV-1) que la longueur d'onde d'excitation (532 nm) est située dans le côté anti-Stokes de la bande Q tandis que pour le TPP la longueur d'excitation est sur le côté Stokes de la bande la plus intense de Q.

Il est évident que la porphyrine métallée possède une valeur d'indice de RNL supérieure ce qui pourrait être attribué à la présence de l'ion métallique dans le noyau. Des études ont suggéré que la présence d'un atome lourd dans le noyau améliore la non linéarité [12]. Les propriétés optiques NL, se modifient selon la nature du cation, le changement de l'arrangement de la structure donne un intérêt à l'étude et à l'utilisation de ces types de matériaux dans les applications photoniques. Nous avons étudié ensuite la réponse NL de ces deux composés porphyriniques à 355 nm pour étudier la différence de leurs réponses par rapport à 532 nm, ainsi que leur dépendance par rapport au coefficient d'absorption linéaire α .

II.3.c. Mesure à 355 nm

Dans les mêmes conditions expérimentales qu'à 532 nm, les composés ont été exposés à un faisceau incident en régime picoseconde (10 ps FWHM (full widths at half maximum)) à une

fréquence de répétition de 10 Hz. Les solutions ont été versées dans une cuve de 1 mm, cette dernière pouvant être déplacée sur une distance totale de 60 mm. Un scan en régime linéaire puis un autre en régime NL ont été effectués pour les quatre concentrations de TPP et de ZnTPP. En raison de la valeur très importante du coefficient linéaire ($\alpha = 4221 \text{ m}^{-1}$) de la solution de TPP à la concentration de 10^{-3} M , les acquisitions en régimes linéaire, donc à faible intensité, n'ont pu être réalisées. En augmentant l'intensité pour détecter un signal à la caméra CCD on passe en régime NL. On constate une forte absorption NL même en régime linéaire à cette concentration élevée. Les acquisitions ont seulement été possibles à partir de la concentration $C_2 \approx 0.48 \times 10^{-3} \text{ M}$ avec une intensité incidente $I_0 = 4 \text{ GW/cm}^2$.

Le BWRV montre bien que les deux solutions présentent un indice de réfraction NL positif (effet d'auto-focalisation) contrairement à ce qui a été trouvé à 532 nm. Ainsi les solutions présentent toujours une forte ANL ce qui leur permet d'être utilisées dans différentes applications en limitation optique [13].

La figure IV-5 illustre la réponse NL des deux composés pour une concentration $C_4 = 0.11 \times 10^{-3} \text{ M}$. On remarque qu'à 355 nm le TPP présente la réponse NL la plus importante, cette forte réponse par rapport au ZnTPP est certainement liée au coefficient d'absorption linéaire α qui a aussi une valeur plus élevée que celle correspondant au ZnTPP.

Les courbes en trait plein dans la Figure IV-5 (a) et (b) représentent le meilleur fit pour le TPP avec un indice de réfraction $n_2 = (0.8 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ m}^2 / \text{W}$ et un coefficient d'absorption NL $\beta = (1.7 \pm 0.2) \text{ cm} / \text{GW}$ alors que pour le ZnTPP présenté dans la figure IV- 5 (a) et (b) on trouve un $n_2 = (0.4 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ m}^2 / \text{W}$ et un $\beta = (1.2 \pm 0.2) \text{ cm} / \text{GW}$.

Le tableau IV- 3 illustre les différents paramètres linéaires et NL des différentes concentrations des deux composés qui nous permettent de suivre la variation de l'indice de réfraction NL et du coefficient d'ANL en fonction de α .

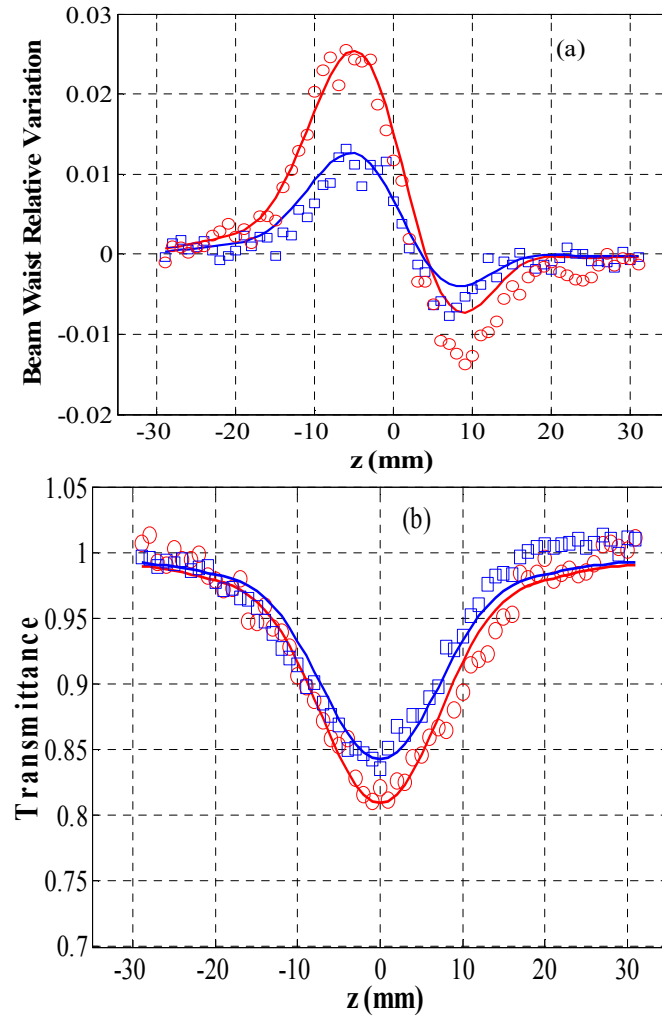


Figure IV- 5 : (a) BWRV en fonction de z ; carrés vides bleus : ZnTPP ; cercles vides rouges : TPP. (b) OA Z-scan caractérisant l'ANL. Les lignes correspondent au fit théorique utilisant l'équation II. 23.

Ce tableau montre aussi les valeurs des sections efficaces d'absorption de l'état fondamental et de l'absorption à deux photons.

Les grandeurs des sections efficaces d'absorptions à deux photons restent toujours élevées.

Les deux tableaux IV- (2) et (3) montrent bien une augmentation du coefficient d'ANL β en fonction de l'absorption linéaire α ainsi que pour la RNL.

	Concentration (x10 ⁻³ M)	α_{355} (cm ⁻¹)	σ_0 (10 ⁻¹⁷ cm ²)	I_0 (GW/cm ²)	$n_2 \times 10^{-18}$ (m ² /W)	β (cm/GW)	σ_2 (GM)
TPP	1	42.2	7	4.0	x	x	x
	0.48	20.4	7.05		2.6 ± 0.6	5.5 ± 0.8	1.2 x10 ⁶
	0.24	10.2	7.05		1.4 ± 0.2	3.5 ± 0.3	1.3 x10 ⁶
	0.12	5.2	7.1		0.8 ± 0.1	1.7 ± 0.2	1.3 x10 ⁶
ZnTPP	0.94	18.9	3.3	4.0	1.0 ± 0.2	7.3 ± 1	0.7 x10 ⁶
	0.47	9.4	3.3		0.6 ± 0.1	3.4 ± 0.5	0.7 x10 ⁶
	0.23	4.6	3.3		0.5 ± 0.1	1.8 ± 0.3	0.7 x10 ⁶
	0.11	2.2	3.3		0.4 ± 0.1	1.2 ± 0.2	1.0 x10 ⁶

Tableau IV- 3 : Les paramètres linéaires et NL du TPP et ZnTPP (pour les différentes concentrations), à 355 nm. α_{355} est le coefficient d'absorption linéaire, n_2 est l'indice de réfraction NL effectif, β est le coefficient d'ANL, I_0 est l'intensité incidente, σ_0 est la section efficace de l'absorption de l'état sol et σ_2 est la section efficace d'absorption à deux photons donnée en unité GM.

II.3.d. Dépendance de α et interprétation

Cette étude est faite afin de voir la variation du coefficient linéaire α sur les différents paramètres NL. La figure IV- 6 (a) décrit la variation de n_2 en fonction de α pour le ZnTPP (en couleur bleu), les carrés remplis sont les mesures à 532 nm et les carrés vides sont à 355 nm. De même pour le TPP (en couleur rouge), les cercles remplis sont à 532 nm et les cercles vides sont à 355 nm.

Les droites en traits pleins présentent les fits linéaires des valeurs des coefficients NL en fonction de α , donnant $n_2 = (-2.9 \times 10^{-21} \alpha + 6.0 \times 10^{-19}) \text{ m}^2 / \text{W}$ pour le TPP et $n_2 = (1.3 \times 10^{-21} \alpha + 3.7 \times 10^{-19}) \text{ m}^2 / \text{W}$ pour le ZnTPP à 532 nm. A 355 nm nous obtenons $n_2 = (0.3 \times 10^{-21} \alpha + 4 \times 10^{-19}) \text{ m}^2 / \text{W}$ pour ZnTPP et $n_2 = (1.1 \times 10^{-21} \alpha + 2.5 \times 10^{-19}) \text{ m}^2 / \text{W}$ pour le TPP. A noter que pour les valeurs de α faibles, l'intersection de la ligne de fit avec l'axe des y donne des valeurs positives de n_2 . Ces valeurs correspondent aux valeurs de l'indice de réfraction NL du chlorobenzène tenant compte des erreurs sur les mesures.

La figure IV- 6 (b) montre la variation de β en fonction de α , de même les carrés bleus remplis sont pour le ZnTPP à 532 nm, les carrés bleus vides pour le ZnTPP à 355 nm, les cercles rouges remplis sont pour le TPP à 532 nm et les cercles rouges vides sont pour le TPP à 355 nm.

Relevons également l'intersection de la ligne du fit linéaire avec l'axe des y qui donne les valeurs de β du chlorobenzène pur.

Les fits linéaires donnent : $\beta = (4.9 \times 10^{-14} \alpha) \text{ m/W}$ pour TPP à 532 nm, $\beta = (7.4 \times 10^{-14} \alpha) \text{ m/W}$ pour ZnTPP at 532 nm, $\beta = (3.8 \times 10^{-14} \alpha + 1.3 \times 10^{-12}) \text{ m/W}$ pour ZnTPP à 355nm et un $\beta = (3.1 \times 10^{-14} \alpha + 1.7 \times 10^{-12}) \text{ m/W}$ pour TPP at 355 nm.

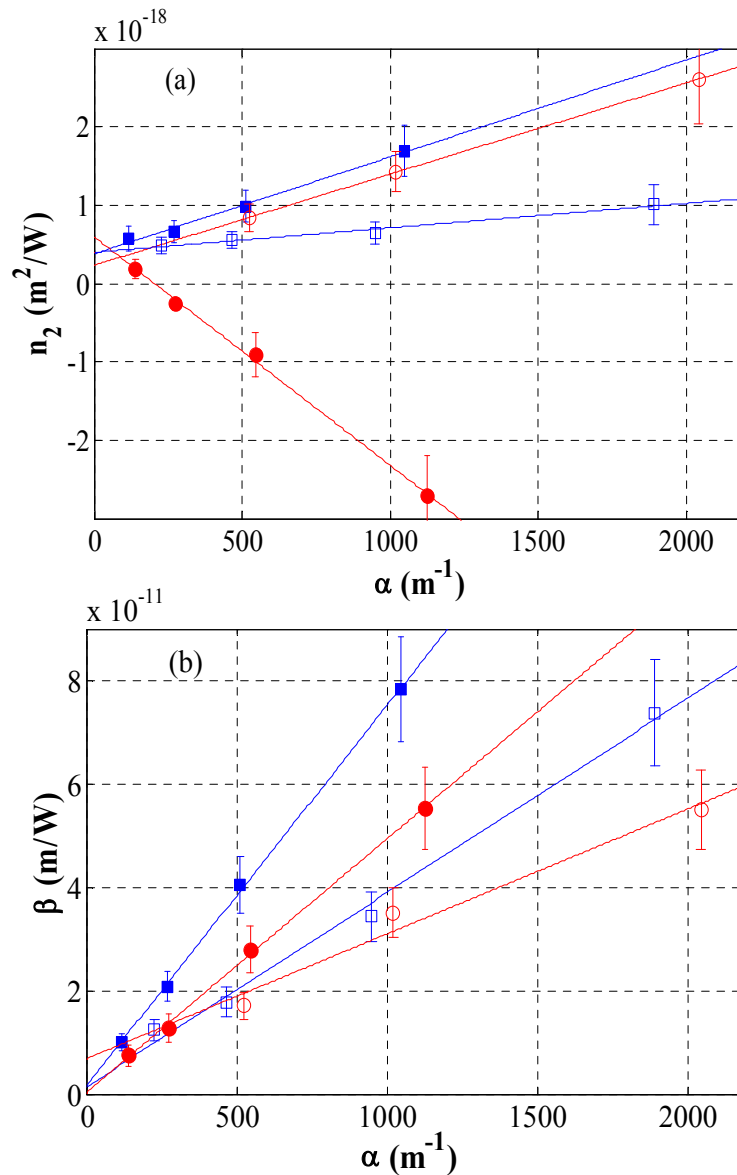


Figure IV- 6: Dépendance de l'indice de réfraction non linéaire n_2 (a) et du coefficient d'ANL β (b) en fonction de α (proportionnel à la concentration) à 532 nm et à 355 nm. Les carrés en bleu correspondent au ZnTPP, les cercles rouges au TPP ; les pleins correspondent à 532nm et les vides à 355nm.

On constate une variation linéaire des deux paramètres NL en fonction du coefficient α . Ce qui est tout fait logique puisque la concentration est proportionnelle à α et la non linéarité augmente avec le nombre de molécules rencontrées par la lumière lors de son passage dans la solution. Par ailleurs, on remarque que l'efficacité maximale pour la limitation optique est obtenue à 532 nm comme cela est indiqué par la pente effective des ajustements linéaires. En effet, pour une valeur α donnée, l'ANL est supérieure à 532 nm pour les deux composés caractérisés (les points pleins sur la figure IV-6). Ce même comportement de linéarité a été observé et a été référencé dans quelques articles comme par exemples [14, 15, 16, 17]. Cette non linéarité indique un grand potentiel d'applications pour ces molécules de porphyrines car la limitation optique nécessite entre autres de fortes réponses NL.

Pour comprendre la réponse NL de nos composés, on rappelle que les porphyrines ont été décrites par plusieurs auteurs en utilisant un modèle à 5 niveaux, ce modèle est déjà détaillé dans le chapitre III (paragraphe III, Figure III- 3) [9, 18, 19, 20, 21].

Dans notre cas, la durée d'impulsion d'excitation est de l'ordre de 12 ps à 532 nm et 10 ps à 355 nm. Il est bien démontré que pour le régime picoseconde, l'ANL est négligeable pour la transition triplet [19, 20, 22, 23, 24], où le temps de relaxation du croisement intersystème ($S_1 \rightarrow T_1$) est beaucoup plus long que la durée de l'impulsion ; l'état triplet est très lentement peuplé par rapport à la durée de l'impulsion d'excitation [4, 9, 25]. Un modèle à 3 niveaux peut donc suffire à décrire le comportement de nos échantillons. Une étude similaire a été effectuée par l'équipe de E. V. Stryland au CREOL [19] qui a montré théoriquement et expérimentalement qu'en utilisant une énergie à l'entrée fixe avec deux largeurs d'impulsions différentes (29 ps et 61 ps), les tracés Z-scan d'ANL et de réfraction NL restaient identiques indiquant que l'absorption des états excités est prédominante. En revanche pour l'A2P, elle dépendrait de la largeur de l'impulsion étant donné que l'intensité incidente serait accrue pour une impulsion plus courte avec la même énergie. Pour interpréter nos résultats, nous suivons la même démarche en se basant sur les résultats de Blau et al [9] qui a étudié théoriquement et expérimentalement les sections efficaces d'absorption de ces types de porphyrines. De même les résultats des références [4, 19, 20], étudiant la réponse NL de certaines porphyrines et phthalocyanines, ont montré que la susceptibilité effective dominante du 3^{ème} ordre est due à un processus en cascade $\chi^{(1)} : \chi^{(1)}$ agissant comme une susceptibilité effective du troisième ordre ($\chi_{\text{eff}}^{(3)} \propto \chi^{(1)} : \chi^{(1)}$). Dans ce processus, le premier $\chi^{(1)}$ est principalement lié à l'absorption de l'état fondamental et le second $\chi^{(1)}$ est principalement influencé par la réfraction des états excités (ESR) [19, 26]. La

première étape d'excitation est due aux électrons liés aux molécules de porphyrines se trouvant à l'état singlet S_0 . La seconde étape est due à un changement dans l'indice de réfraction, conduisant à une absorption à un photon qui induit la réfraction des états excités (ESR). Finalement, la redistribution importante de la population des niveaux produit un changement dans l'indice de réfraction.

La population des états S_1 reste toujours faible en raison de leurs temps de relaxation rapide [9, 19, 20, 25, 26]. Les valeurs des coefficients NL des composés étudiés restent très importantes par rapport aux réponses des différents matériaux organiques [27, 28, 29].

On va s'intéresser par la suite à la dépendance à la largeur spectrale du laser incident, compte tenu de la forte dépendance de $\chi^{(3)}$ par rapport à α . Les variations des coefficients NL en fonction de l'intensité seront également étudiées dans le chapitre suivant.

III. Conclusion

Les propriétés optiques NL du troisième ordre du TPP et du ZnTPP ont été étudiées en utilisant la technique D4 σ -Z-scan dans le régime ps à 355 nm, 532 nm et 1064 nm. A 532nm, nous avons constaté un changement de signe de l'indice de réfraction NL en raison de la présence d'un atome central de Zn. Les coefficients d'ANL se révèlent être très importants pour ces deux composés.

Le comportement NL observé indique le grand potentiel des molécules de Pphs pour des applications de limitation optique en raison de leurs grandes sections efficaces d'A2P. La réponse NL est attribuée à une susceptibilité effective $\chi_{\text{eff}}^{(3)} \propto \chi^{(1)} : \chi^{(1)}$ dominée par un processus en cascade.

Références bibliographiques

- [¹] Boudebs. G, Besse. V, Cassagne. C, Leblond, H, De Araújo, C. B, Nonlinear characterization of materials using the D4 σ method inside a Z-scan 4f-system, Opt. Lett, 2013.
- [²] G. Boudebs and K. Fedus, Absolute measurement of the nonlinear refractive indices of reference materials, Journal of Applied Physics, 2009.
- [³] Sheik-Bahae, M., Hagan, D. J, & Van Stryland, E. W, Dispersion and band-gap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption, Physical review letters, 1990.
- [⁴] Calvete, M, Yang, G. Y, & Hanack, M, Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting, Synthetic Metals, 2004.
- [⁵] By Kenneth McEwan, Keith Lewis, Guo-Yin Yang, Leng-leng Chng, Yiew-Wang Lee and Kig-Seng Lai, Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical study of Metalloporphyrins, Advanced Functional Materials, 2003.
- [⁶] Su, W, Cooper, T. M., & Brant, M. C, Investigation of reverse-saturable absorption in brominated porphyrins. Chemistry of materials, 1998.
- [⁷] Perry, J. W, Alvarez, D., Choong, I, Mansour, K, Marder, S. R., & Perry, K. J, Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines, Optics letters, 1994.
- [⁸] Perry, J. W., Mansour, K., Lee, I. S., Wu, X. L, Bedworth, P. V., Chen, C. T.& Tian, M, Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response, SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON, 1996.
- [⁹] Blau, W; Byrne, H; Dennis, W. M. Reverse Saturable Absorption in Tetraphenyl Porphyrins, Opt. Commun. 1985.
- [¹⁰] Z. B. Liu, Y. Zhu, Y. Z. Zhu, J. G. Tian and J. Y. Zheng, Study on nonlinear spectroscopy of tetraphenylporphyrin and dithiaporphyrin diacids, J. Phys. Chem. B, 2007
- [¹¹] Bezerra, A. G; Borissevitch, Jr. I. E; De Araujo, R. E; Gomes, A. S. L; De Araujo, C. B. Investigation of picosecond optical nonlinearity in porphyrin metal complexes derivatives, Chem. Phys. Lett. 2000.

-
- [¹²] N. Venkatram , D. Narayana Rao , L. Giribabu, S. Venugopal Rao, Femtosecond nonlinear optical properties of alkoxy phthalocyanines at 800 nm studied using Z-Scan technique, *Chemical Physics Letters*, 2008
- [¹³] Harapriya Rath, Jeyaraman Sankar, Viswanathan PrabhuRaja, Tavarekere K. Chandrashekar, Amit Nag, and Debabrata Goswami, Core-Modified Expanded Porphyrins with Large Third-Order Nonlinear Optical Response, *J. AM. CHEM. SOC.* 2005.
- [¹⁴] K. Sanusi, E. Antunes and T. Nyokong, Optical nonlinearities in non-peripherally substituted pyridyloxy phthalocyanines: A combined effect of symmetry, ring-strain and demetallation, *Dalton Trans*, 2014.
- [¹⁵] P. K. Hegde, A. V. Adhikari, M. G. Manjunatha, P. Poornesh and G. Umesh, Third order nonlinear optical susceptibilities of new copolymers containing alternate 3,4-dialkoxythiophene and (1,3,4-oxadiazolyl)pyridine moieties, *Opt. Mater.* 2009.
- [¹⁶] S. Couris, E. Koudoumas, F. Dong and S. Leach, Sub-picosecond studies of the third order optical nonlinearities of toluene solutions, *J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys*, 1999.
- [¹⁷] A. J. Kiran, N. S. Rai, D. Udayakumar, K. Chandrasekharan, B. Kalluraya, R. Philip, H. D. Shashikala and A. V. Adhikari, Nonlinear optical properties of p-(N,N dimethylamino)dibenzylideneacetone doped polymer, *Mater. Res. Bull*, 2008.
- [¹⁸] J. Arnbjerg, A. Jimenez-Banzo, M. J. Paterson, S. Nonell, J. I. Borrell, O. Christiansen and P. R. Ogilby, Two-photon absorption in tetraphenylporphycenes: Are porphycenes better candidates than porphyrins for providing optimal optical properties for two photon photodynamic therapy?, *J. Am. Chem. Soc*, 2007.
- [¹⁹] T. H. Wei, D. J. Hagan, M. J. Sence, E. W. V. Stryland, J. W. Perry and D. R. Coulter, Direct measurements of nonlinear absorption and refraction in solutions of phthalocyanines, *App. Phys. B, Photophys. Laser Chem*, 1992.
- [²⁰] P. P. Kiran, D. R. Reddy, B. G. Maiya, A. K. Dharmadhikari, G. R. Kumar and N. R. Desai, Enhanced optical limiting and nonlinear absorption properties of azoarene appended phosphorus (V) tetratolylporphyrins, *Appl. Opt*, 2002.
- [²¹] Yu-Jin Zhang, Yu-Ping Sun, and Chuan-Kui Wang, Optical limiting and dynamical two-photon absorption of porphyrin with ruthenium outlying complexes for a picosecond pulse train, *Eur. Phys. J. D*, 2016.

[²²] Kalyanasundaram, K. Photochemistry of water-soluble porphyrins: comparative study of isomeric tetrapyrrolyl- and tetrakis (N-methylpyridiniumyl) porphyrins, *Inorganic Chemistry*, 1984.

[²³] Neto, N. M. B., Boni, L. D., Rodrigues Jr, J. J., Misoguti, L., Mendonça, C. R., Dinelli, L. R., & Zilio, S. C. Dynamic saturable optical nonlinearities in free base tetrapyrrolylporphyrin, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2003.

[²⁴] Debasis Swain, Anup Ran, Pradeept K. Pandaa, S. Venugopal Rao, Strong two-photon absorption properties and ultrafast pump-probe studies of novel porphyrin derivatives, *Chemical Physics Letters*, 2014

[²⁵] R. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, 2nd Edition, Marcel Dekker, 2003.

[²⁶] Bing Gu, Kai Lou, Jing Chen, Yongnan Li, Hui-Tian Wang, and Wei Ji, Excited-state enhancement of third-order optical nonlinearities: photodynamics and characterization, *Optical Society of America*, 2010.

[²⁷] Belfield, K. D; Hagan, D. J; Van Stryland, E. W; Schafer, K. J; Negres, R. A. New Two-Photon Absorbing Fluorene Derivatives: Synthesis and Nonlinear Optical Characterization, *Organic Lett*, 1999.

[²⁸] De Boni, L; Andrade, A.A; Yamaki, S.B; Misoguti, L; Zilio S.C; Atvars.Teresa, D.Z; Mendonca, C.R, Two-photon absorption spectrum in diazoaromatic compounds, *Chem. Phys. Lett*, 2008.

[²⁹] Zhao, M., Tan, J., Su, J., Zhang, J., Zhang, S., Wu, J., & Tian, Y, Syntheses, crystal structures and third-order nonlinear optical properties of two series of Zn (II) complexes using the thiophene-based terpyridine ligands, *Dyes and Pigments*, 2016.

Chapitre V

**Influence de la largeur spectrale du laser
et estimation des paramètres non linéaires
des porphyrines à base de cobalt**

Table des matières du chapitre V

I. Dépendance de la largeur spectrale du laser sur les paramètres non linéaires du TPP et du ZnTPP	91
I.1. Spectre d'absorption linéaire et spectre d'intensité du laser	91
II. Traitement des mesures NL	94
II.1. Influence de $\langle \alpha \rangle$	94
II.2. Effet de l'intensité incidente	95
III. Dark-field Z-scan: résultats et interprétations	98
IV. Réponse des composés à base de cobalt	101
IV.1. Spectre d'absorption linéaire	101
IV.2. Les résultats en régime picoseconde	103
V. Conclusion	107
Références bibliographiques	109

Dans ce chapitre, nous allons présenter deux corrections aux valeurs caractérisant la réponse NL des différents matériaux et corriger en conséquence les valeurs précédentes en tenant compte de : i) l'influence de la largeur spectrale de la raie laser en calculant $\langle \alpha \rangle$, la valeur moyenne de l'absorption dans ce cas ii) la variation des coefficients NL en fonction de I, l'intensité incidente. Ceci permet d'extrapoler ces paramètres afin d'obtenir les valeurs plus correctes obtenues à l'origine des intensités. Par ailleurs et dans une deuxième partie de ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de deux nouveaux composés à base de cobalt (à 532 nm) qui ont été caractérisés en tenant compte de ces deux corrections. Finalement, une comparaison est établie entre les quatre composés.

I. Dépendance de la largeur spectrale du laser sur les paramètres non linéaires du TPP et du ZnTPP

I.1. Spectre d'absorption linéaire et spectre d'intensité du laser

Le spectre du laser incident a été pris en compte afin d'évaluer l'influence de la largeur spectrale sur les valeurs d'absorption linéaires mesurées, ce qui n'avait jamais été abordé auparavant. Nous montrons que les valeurs de α ainsi corrigées influencent grandement les valeurs des coefficients NL. En outre, la variation des coefficients NL en fonction de l'intensité présente un comportement linéaire. L'extrapolation du fit à une intensité nulle permet la détermination des valeurs plus fiables.

Comme cela a été évoqué dans le chapitre IV, les spectres des quatre solutions du TPP et du ZnTPP ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis (Lambda 19 Perkin-Elmer).

Le spectre du faisceau laser pulsé montre que ce dernier n'est pas exactement monochromatique. Sa largeur spectrale à mi-hauteur peut être d'environ 40 nm (voir Fig. V-1). L'absorption linéaire α est mesurée en fonction de la valeur moyenne calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\int \alpha(\lambda) \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{V. 1})$$

où $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption donnée par le spectromètre et $I(\lambda)$ est l'intensité du spectre de la raie laser.

La figure V- 1 présente les spectres d'absorption du TPP et du ZnTPP dissous dans le chlorobenzène. L'axe des ordonnées présente les valeurs des coefficients d'extinction molaire. Le spectre du faisceau laser est donné en unité arbitraire pour les trois longueurs d'ondes utilisées : 355 nm, 532 nm et 1064 nm.

Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) de ces spectres laser (les courbes en pointillées) sont égales à 32 nm, 38 nm et 28 nm à 355 nm, 532 nm et 1064 nm, respectivement. Il est évident que le spectre du laser pulsé en picoseconde n'est pas parfaitement monochromatique. Cela influe sur les valeurs calculées pour α qui intervient dans le calcul des coefficients d'ANL et de RNL. Comme cela a déjà été signalé, on rappelle que les porphyrines montrent une forte absorption à un photon dans la bande de Soret (350-480 nm). En outre pour les deux composés, la transition à un photon se produit dans la région Q entre 500 nm et 700 nm.

Il faut noter que le spectre de la raie laser couvre une large partie du spectre d'absorption à 532 nm ou à 355 nm alors que dans l'IR à 1064 nm l'absorption est négligeable. Dans la partie qui suit, on corrigera donc la réponse NL en considérant la valeur moyenne de α , notée $\langle \alpha \rangle$. L'équation (V. 1) va modifier les valeurs déjà présentées dans les tableaux 2 et 3 du chapitre IV.

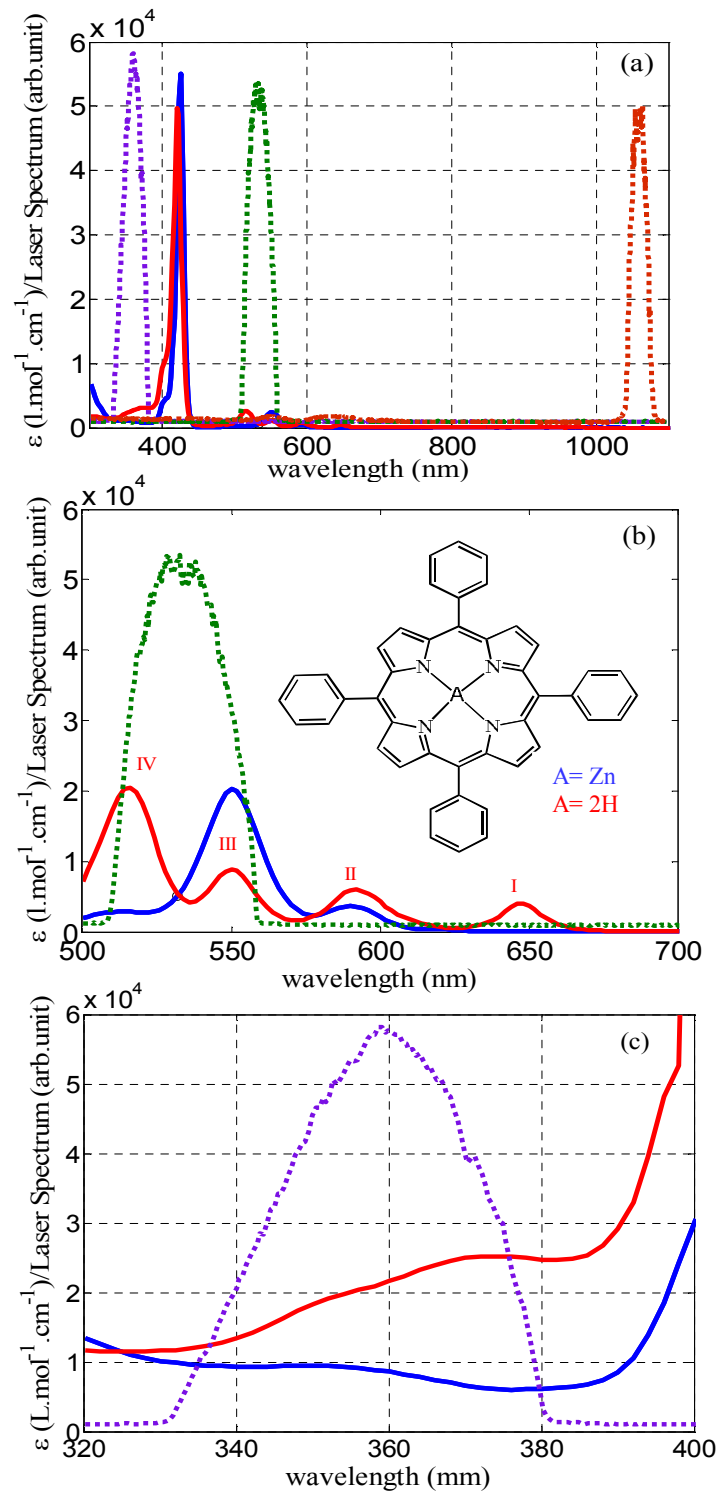


Figure V- 1: (a) Spectres d'absorption UV-Vis pour le TPP (ligne rouge) et le ZnTPP (ligne bleue) dissous dans le chlorobenzène (10^{-4} M) à température ambiante et spectres du laser aux trois longueurs d'ondes utilisées : 1064 nm, 532 nm et 355 nm (courbes en pointillés ; unité arbitraire), (b) et (c) présentent une vue étalée de (a) avec $C = 10^{-3}$ M. Les structures chimiques sont présentées à l'intérieur de la figure b.

II. Traitement des mesures NL

II.1. Influence de $\langle \alpha \rangle$

Pour les 4 solutions de chaque composé (TPP et ZnTPP), les valeurs de $\langle \alpha \rangle$ et les paramètres NL correspondants sont donnés dans le tableau V- 1 et le tableau V- 2 aux deux longueurs d'ondes 532 nm et 355 nm, respectivement. Les valeurs des sections efficaces d'absorption à deux photons sont aussi présentées dans ces tableaux.

Nous observons que les valeurs de σ_2 ne dépendent pas de la concentration des Pphs à 532 nm comme attendu. Cependant, les mesures dans l'UV sont plus difficiles à réaliser en raison de l'absorption linéaire relativement forte. Ceci provoque une fluctuation dans les valeurs mesurées de σ_2 en gardant toujours le même ordre de grandeur. Les valeurs moyennes peuvent être comparées : à 355 nm nous avons obtenu 19.3×10^5 GM pour le TPP et 9.1×10^5 GM pour le ZnTPP. A 532 nm les valeurs moyennes sont : 4.6×10^5 GM pour le TPP et 7.2×10^5 GM pour le ZnTPP. La section efficace σ_2 est toujours supérieure à 355 nm quel que soit le composé, sachant que le TPP présente tout de même la valeur la plus élevée de σ_2 dans l'UV. Nos résultats montrent aussi que même si le coefficient d'A2P est plus faible à 355 nm qu'à 532 nm, la valeur de σ_2 est plus élevée à 355 nm. Ceci s'explique par l'apport d'énergie lumineuse par photon qui est relativement plus important dans l'UV que dans l'IR. Notons aussi que ces résultats doivent être également corrélés avec une absorption linéaire plus élevée du TPP dans l'UV (voir Figure. V- 1c).

Matériaux	C (x10 ⁻³ M)	⟨α⟩ (cm ⁻¹)	n ₂ x10 ⁻¹⁸ (m ² /W)	β (cm/GW)	σ ₂ x10 ⁵ (GM)
TPP	1	8.89	-2.1	6.9	4.2
	0.48	4.31	-0.7	3.5	4.5
	0.24	2.16	-0.2	1.8	4.6
	0.12	1.11	0.04	1	5.1
ZnTPP	0.94	7.1	1.4	10	6.1
	0.47	3.53	0.8	5.6	7.3
	0.23	1.83	0.5	2.7	7.2
	0.11	0.83	0.4	1.5	8.4

Tableau V- 1: Les paramètres optiques non linéaire extrapolés à une intensité faible et mesurés pour différentes concentrations à 532 nm. ⟨α⟩ est la valeur moyenne du coefficient d'absorption linéaire, n₂ est l'indice de réfraction non linéaire effective, β est le coefficient d'ANL et σ₂ est la section efficace d'A2P donné toujours en GM.

$$1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$$

Matériaux	C (x10 ⁻³ M)	⟨α⟩ (cm ⁻¹)	n ₂ x10 ⁻¹⁸ (m ² /W)	β (cm/GW)	σ ₂ x 10 ⁵ (GM)
TPP	1	18.22	X	X	X
	0.48	8.8	1.8	5.8	11.2
	0.24	4.4	1.3	5.6	21.7
	0.12	2.2	0.7	3.2	25.0
ZnTPP	0.94	7.6	0.3	7.4	7.3
	0.47	3.8	0.5	2.8	5.5
	0.23	1.8	0.2	2.3	9.3
	0.11	0.9	0.2	1.7	14.3

Tableau V- 2 : Les paramètres optiques linéaires et non linéaires extrapolés à une intensité nulle à 355 nm.

II.2. Effet de l'intensité incidente

Nous avons également étudié la dépendance des paramètres NL avec l'intensité incidente I₀. La figure V- 2 montre la variation de β en fonction de I₀ en (a) et n₂ en fonction de I₀ en (b). Nous constatons que β diminue en fonction de l'intensité. C'est aussi le comportement de n₂, sauf

lorsqu'il est négatif. Le fit linéaire des données nous donne les valeurs extrapolées à une intensité nulle, ce qui représente une valeur plus fiable pour caractériser la non linéarité d'ordre 3 qui est ici l'objet de notre étude. Ces valeurs sont présentées dans les tableaux V- 1 et 2 ci-dessus. Dans la figure V- 2 nous représentons la variation des coefficients NL avec I_0 pour les concentrations 10^{-3} M à 532 nm et 0.11×10^{-3} M à 355 nm.

Généralement, l'ANL est causée par l'absorption multiphotonique directe, l'absorption des porteurs libre, l'absorption des états excités et l'absorption à deux photons. Si le mécanisme NL observé est simplement dû à une A2P, β devrait être une constante indépendante de l'intensité I_0 . Dans le cas où nous avons un phénomène d'ESA ou d'absorption à trois photons, la valeur mesurée du coefficient d'ANL β ne devrait pas rester constante avec l'intensité incidente [1, 2]. La figure V- 2 (a) montre que β diminue avec l'augmentation de I_0 . Cette diminution de β est probablement due au RSA [1, 2, 3, 4, 5], ce dernier phénomène est le résultat d'une combinaison de plusieurs absorptions d'ordre un avec saturation du premier niveau excité S_1 . Il a été observé à 532 nm en ps pour le TPP et le ZnTPP pour la première fois par Blau et al. [6]. Nos résultats confirment la présence de ce phénomène à 532 nm et, pour la première fois, nous observons une manifestation semblable à 355 nm.

Ce comportement pourrait indiquer la présence d'une réponse en $\chi^{(5)}$ mais l'interprétation donnée par ailleurs sur des composés proches (telles que le phthalocyanines [7]) évoque plutôt un effet en cascade, une combinaison de $\chi^{(3)}$ et $\chi^{(1)}$ qui se comporte finalement comme un $\chi^{(5)}$. Il est très difficile de donner avec certitude une explication physique de cette variation parce qu'il faudrait faire des mesures avec des lasers ayant des durées d'impulsion variables. En effet, les effets en cascade sont dépendants de la fluence du faisceau (densité d'énergie par unité de surface) alors que les effets non linéaires d'ordre cinq sont dépendants uniquement de l'intensité du faisceau. Des tracés Z-scan en régime femtoseconde avec la même énergie totale

incidente (donc forcément une intensité différente) que celle utilisée ici pourraient éclairer davantage sur ce processus. Malheureusement nous ne disposons pas encore d'un tel laser. Par ailleurs des manip pompe-sonde résolues en temps (type Kerr-Shutter [8]) pourraient fournir des indications sur le temps de réponse caractéristique correspondant aux transitions des niveaux d'énergies. Notre laser fonctionnant dans le régime picoseconde, il n'a pas la résolution temporelle suffisante pour obtenir des résultats significatifs. Un laser femtoseconde est nécessaire dans ce cas pour observer des signaux issus des transitions électroniques.

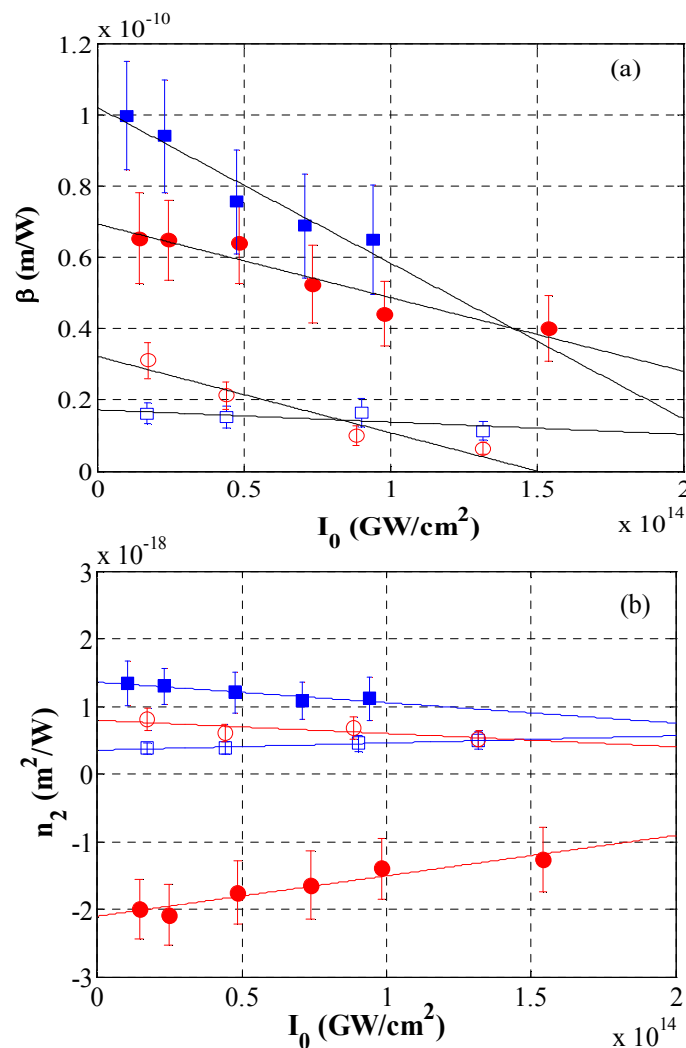


Figure V- 2: La variation des coefficients NL en fonction de l'intensité laser, (a) β en fonction de I_0 et (b) n_2 en fonction de I_0 . Les points carrés bleus pour le ZnTPP, circulaires rouges pour le TPP. Les points remplis sont à 532 nm (avec $C \approx 10^{-3}M$), ceux vides sont à 355 nm ($C \approx 0.11 \times 10^{-3}M$). Les lignes droites présentent le fit linéaire qui permet d'obtenir les valeurs des coefficients NL par extrapolation.

III. Dark-field Z-scan: résultats et interprétations

La technique d'imagerie dans le montage Z-scan en champ sombre (DFZ-scan) est une nouvelle méthode qui associe les bénéfices de la technique Z-scan classique avec ceux de la microscopie en champ sombre. Le résultat de leur combinaison sera étiqueté comme DFZ-scan [9, 10].

La nouvelle méthode d'imagerie Dark-field Z-scan (DFZ-scan) est appliquée ici pour démontrer sa capacité à mesurer l'indice de réfraction non linéaire en présence d'une absorption non linéaire relativement forte. Nous présentons les résultats expérimentaux pour deux composés de molécules de porphyrine, le TPP et le ZnTPP, connus pour avoir une ANL relativement élevé dans le régime picoseconde, à 532 nm, permettant de tester les deux cas de réfraction non linéaire positif et négatif.

La configuration utilisée pour mettre en œuvre le DFZ-scan est présentée dans la figure. V- 3. Ce système optique est composé de deux sous-systèmes : le premier avec une lentille L_1 (20 cm de distance focale) est utilisé pour focaliser un objet $O(x,y)$ sous forme d'anneau dans l'échantillon situé à la position z dans le plan focal. Le second sous-système est utilisé pour obtenir une image agrandie sur une caméra CCD. Ce système imageur est composé d'une lentille L_2 (10 cm de distance focale) positionnée de telle sorte qu'elle permet d'obtenir un agrandissement de 5,4x : en ajustant la distance d entre le plan focal de L_1 et L_2 à 12 cm et la distance D entre L_2 et le CCD à 65 cm (Fig. V- 3). Fixée à L_2 , nous avons inséré une ouverture circulaire (C_2) telle que son diamètre bloque les rayons directs provenant de l'éclairage annulaire (Fig. V- 3).

L'échantillon non linéaire (NLM) est placé sur une platine en translation et déplacé le long de la direction du faisceau (axe z) autour du foyer. Pour chaque pas du moteur (1 mm), une image est enregistrée par la caméra. Un deuxième bras sert à contrôler les fluctuations d'énergie des impulsions laser (à l'aide de la lentille L_3). Lors du déplacement de l'échantillon l'auto-diffraction sur la figure du déphasage NL induit (et/ou de l'absorption induite) génère une modification de la transmission du faisceau incident. Une partie de ce faisceau (en traits pointillés dans la Fig. V- 3) passe à travers le diaphragme centré sur L_2 : C_2 , qui agit comme un filtre spatial bloquant la lumière directe (traits rouge dans (Fig. V- 3) et empêchant les rayons non diffractés d'atteindre le CCD. Ainsi nous obtenons une image relativement sombre en l'absence de non linéarités.

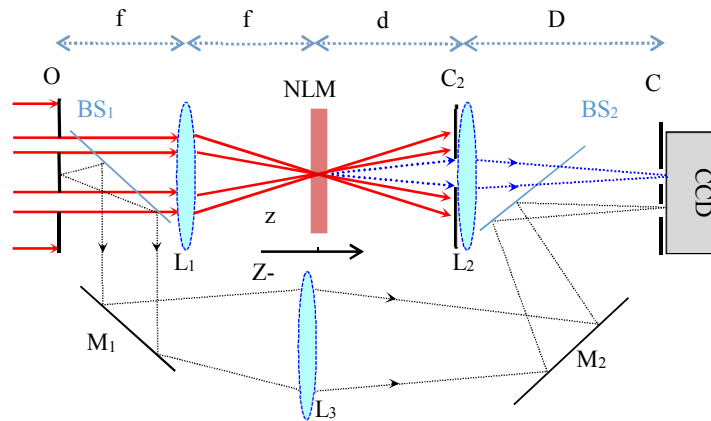


Figure V- 3: Système imageur DF-Z-scan. L'échantillon (NLM) est scanné le long de la direction du faisceau autour du plan focal ($z = 0$). Les légendes correspondent à: éclairage annulaire(O), ouverture circulaire(C et C_2), lentilles (L_1 , L_2 et L_3), lames séparatrices (BS_1 et BS_2) et miroirs (M_1 et M_2).

Dans notre expérience, l'échantillon est déplacé afin de faire varier l'intensité dans le matériau. Lorsque l'intensité est suffisamment élevée, l'auto-diffraction de la lumière générée par la phase induite est imagée à l'aide de la lentille L_2 . La mesure de la variation de la lumière diffractée dans le plan image permet la détection d'un signal caractéristique des non linéarités. L'acquisition a été effectuée à l'aide d'un laser Nd :YAG linéairement polarisé à 532 nm (12 ps, FWHM durée d'impulsion) à un taux de répétition de 10 Hz. Afin de limiter le bruit thermique attribuable au courant d'obscurité, nous avons utilisé une caméra CCD (14 bits) dotée d'un refroidisseur thermique stabilisé à 0°C .

De même que D4 σ -Z-scan, pour chaque expérience, deux séries d'acquisitions sont effectuées. La première est en régime NL et la deuxième, en régime linéaire, en réduisant l'intensité du laser. Cela est nécessaire afin de retirer des mesures NL la diffraction et/ou les imperfections dus à l'inhomogénéité de l'échantillon.

Afin de valider expérimentalement que la mesure d'un signal de réfraction non linéaire est possible à l'aide de la méthode DFZ-scan pour des matériaux à forte absorption non linéaire, nous avons préparé de nouvelles solutions à différentes concentrations des deux composés de porphyrines (TPP et ZnTPP).

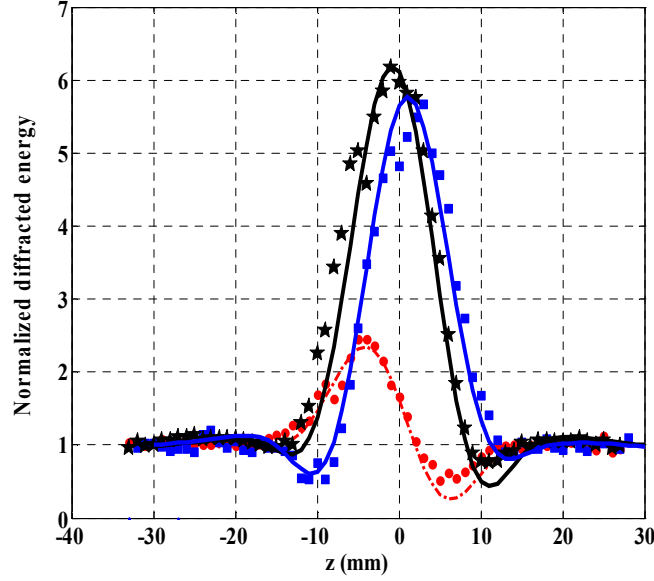


Figure V- 4: Comparaison de l'énergie diffractée normalisée par rapport à la position de l'échantillon z en utilisant une cuve de 1 mm d'épaisseur rempli de CS_2 (rouge, cercles pleins), TPP (bleu, les carrés pleins) et ZnTPP (noir, étoiles remplis). Les lignes représentent la simulation correspondante.

Nous avons déjà vu que les ajustements des résultats obtenus avec la méthode $D4\sigma$ -Z-scan (BWRV) montrent des relations linéaires qui caractérisent à la fois les deux coefficients NL par rapport à la valeur moyenne de l'absorption α . Le calcul à partir des résultats donnés à 532 nm figurant dans le tableau V- 1 permet d'écrire :

$$n_2 = (-2.8 \times 10^{-21} \alpha + 4 \times 10^{-19}) \text{ m}^2 / \text{W} \text{ et } \beta = (7.6 \times 10^{-14} \alpha + 1.8 \times 10^{-12}) \text{ m} / \text{W} \text{ pour le TPP, et pour le ZnTPP: } n_2 = (1.6 \times 10^{-21} \alpha + 2.3 \times 10^{-19}) \text{ m}^2 / \text{W} \text{ et } \beta = (1.4 \times 10^{-13} \alpha + 4 \times 10^{-12}) \text{ m} / \text{W} .$$

Pour calculer les profils théoriques en traits pleins dans la figure V- 4 et en déduire les coefficients non linéaires nous avons mesuré le coefficient d'absorption linéaire à l'aide d'un spectromètre UV-Visible pour connaître la concentration exacte des solutions en présence. Nous avons obtenu $\alpha_{TPP} = 1403 \text{ m}^{-1}$ et $\alpha_{ZnTPP} = 889 \text{ m}^{-1}$ ce qui a permis une estimation des coefficients non linéaires à l'aide des formules précédentes : $n_2 = -3.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2 / \text{W}$, $\beta = 10.8 \text{ cm} / \text{GW}$ pour le TPP et $n_2 = 1.7 \times 10^{-18} \text{ m}^2 / \text{W}$, $\beta = 12.0 \text{ cm} / \text{GW}$ pour le ZnTPP. Le fit est donné par une simulation numérique obtenue à partir de ces valeurs. Dans la figure V-4 nous montrons le profil DFZ-scan de ces solutions dans une cuve de 1 mm en utilisant la même intensité que pour le CS_2 (solution de référence) : $I_0 = 1.5 \text{ GW/cm}^2$. Les données en carrés pleins bleus représentent l'énergie diffractée normalisée pour le TPP en fonction de z tandis que les étoiles noires la représentent pour le ZnTPP. $I_0 = 1.5 \text{ GW/cm}^2$. Ce qui est important de

noter ici c'est qu'on trouve dans les deux cas (indices n_2 négatif et positif) un très bon accord entre les profils expérimentaux et les simulations numériques validant ainsi l'efficacité de cette technique DFZ-scan en présence d'une forte absorption non linéaire dans ces matériaux et confirmant les résultats obtenus par la méthode $D4\sigma$ -Z-scan.

IV. Réponse des composés à base de cobalt

IV.1. Spectre d'absorption linéaire

Dans cette partie, nous allons étudier la caractérisation optique linéaire et non linéaire de 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II) (**CoTPP**) et 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) (**MCoTPP**) [en ajoutant un groupement donneur OCH_3 au CoTPP] en solution dans du chlorobenzène.

Les spectres d'absorption UV-visible-IR des deux molécules sont reportés sur la figure V- 3. L'analyse des spectres d'absorption électronique indique clairement la présence de certaines bandes d'absorption dans le domaine du visible. La bande d'absorption de Soret (S ou B) est la plus intense, elle est située à $\lambda_{\max,CoTPP} = 416 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max,MCoTPP} = 418 \text{ nm}$. Ce spectre a été enregistré pour une concentration $3.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ pour CoTPP et $4.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ pour MCoTPP (figure V- 5(a)). D'autre part, une bande moins intense qui représente les bandes Q est caractérisée par : $\lambda_{Q\max,CoTPP} = 530 \text{ nm}$ et $\lambda_{Q\max,MCoTPP} = 534 \text{ nm}$. Pour bien visualiser les bandes Q, on a effectué l'enregistrement du spectre avec une concentration plus forte $C \approx 10^{-3} \text{ M}$ (figure V- 5(b)). Comme nous l'avons indiqué au chapitre IV, le TPP libre présente quatre bandes Q et le ZnTPP en présente deux. Nous constatons qu'avec CoTPP et MCoTPP, le nombre de bandes diminue encore : une seule bande est présente pour le matériau avec du cobalt. L'axe des y dans la figure V- 5 présente les valeurs des coefficients d'extinction molaire et le spectre d'intensité du faisceau laser en unité arbitraire à 532 nm (figure V- 5 (b)). Cette longueur a été la seule à être utilisée pour les mesures dans ce qui va suivre.

Le nombre des bandes Q dépend du métal au centre de la porphyrine libre. Ces bandes sont attribuées à des transitions associées au système π - π conjugué et qui permettent aux matériaux de présenter une forte délocalisation électronique pour améliorer leurs réponses NL. Les propriétés physico-chimiques, telles que la longueur d'onde λ_{\max} associée à l'absorption maximale et les coefficients d'extinctions molaires pour les deux concentrations de ces deux composés, sont présentées dans le tableau V- 3 ci-dessous.

Matériaux	M [g.mol ⁻¹]	Concentration: 10 ⁻³ M		Concentration: ≈ 10 ⁻⁵ M	
		λ _{max, Q} [nm]	ε _{max} [10 ⁴ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]	λ _{max, S} [nm]	ε _{max} [10 ³ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]
CoTPP	671.65	530	1.6	416	7.9
MCoTPP	791.76	534	0.9	418	6.1

Tableau V- 3 : Masse molaire, M. λ_{max} représente les longueurs d'ondes qui correspondent aux coefficients d'extinction maximale ε_{max} liés aux bandes S et Q.

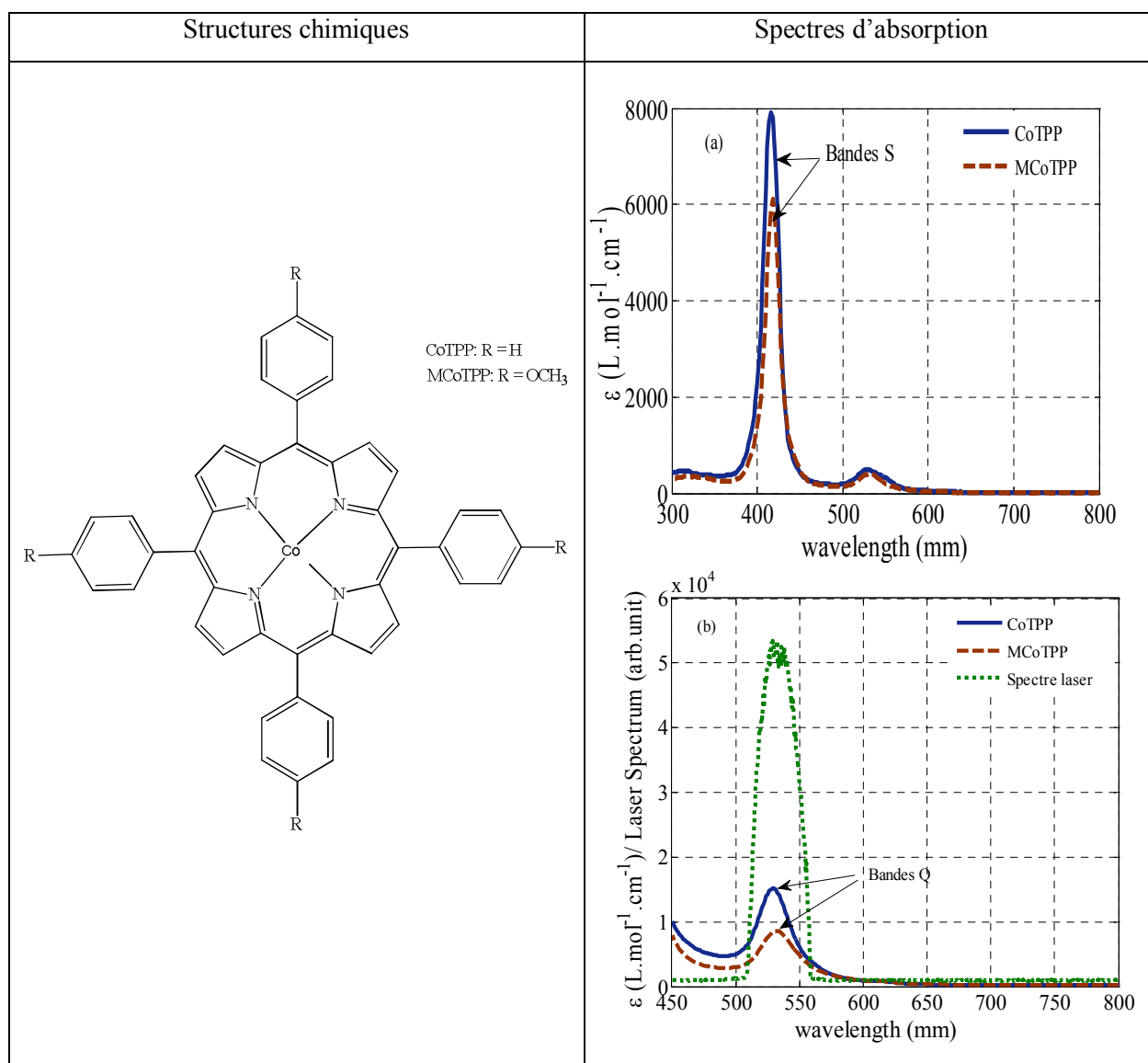


Figure V- 5 : Structures chimiques du CoTPP, MCoTPP et leurs spectres d'absorption ;(a) : C ≈ 10⁻⁵M, (b) : C = 10⁻³M, la ligne pointillée représente le spectre laser à 532 nm.

Les spectres d'absorption ont été aussi enregistrés pour les autres concentrations que l'on va étudier plus loin afin de déterminer les différents coefficients de l'absorption linéaire $\langle\alpha\rangle$.

IV.2. Les résultats en régime picoseconde

Pour déterminer les paramètres NLs du troisième ordre, nous avons caractérisé ces composés par la technique D4 σ -Z-Scan dont le principe a déjà été détaillé au chapitre 2. Un laser Nd : YAG en régime picoseconde (12 ps largeur à mi-hauteur) est utilisé. Les mesures ont été réalisées à 532 nm avec une fréquence de répétition de 10 Hz. Afin de s'assurer du bon fonctionnement du montage expérimental, une mesure a été effectuée en utilisant le disulfure de carbone (CS₂). Le CS₂ est transparent à 532 nm. Sa réponse NL a déjà été présentée au chapitre 4.

Les solutions sont introduites dans une cuve d'épaisseur de 1 mm. Nous avons effectué un balayage de 60 mm autour du plan focal de la lentille L₁ (Figure II- 5) avec une image acquise tous les millimètres à l'aide d'une caméra refroidie à 0°C ayant 2750 x 2200 pixels avec une taille du pixel de 4.54 μm x 4.54 μm . Toutes les mesures sont basées sur le fit des données expérimentales à l'aide de l'équation II. 23 du chapitre 2.

Rappelons qu'à $\lambda = 532$ nm, le chlorobenzène présente une réponse NL à $I_0 = 4,1$ GW/cm², à partir de laquelle nous avons pu déterminer un $n_2 = (0,34 \pm 0.05) \times 10^{-18}$ m²/W et un $\beta < 0.04$ cm/GW.

Nous avons effectué des acquisitions avec trois concentrations différentes pour chacun des composés, à plusieurs intensités.

Le tableau V- 4 présente les différentes valeurs obtenues à une intensité $I_0 = 4$ GW / cm² . On rappelle que la section efficace d'absorption de l'état fondamental σ_0 est calculée suivant

$\sigma_0 (\text{cm}^2) = \frac{\alpha}{N}$ où N est le nombre d'atomes par cm³. Le coefficient β dans ce tableau est négatif, ce qui signale un comportement d'absorption saturable (AS). Nous avons par ailleurs mesuré un paramètre plus convenable dans ce cas : I_s , l'intensité seuil suivant la relation [11] :

$$\alpha(I) = \alpha_0 / \sqrt{1 - \frac{I}{I_s}} \quad (\text{V. 2})$$

où α_0 est le coefficient d'absorption linéaire, I est l'intensité laser. Les valeurs de l'intensité de saturation trouvées sont données dans le tableau V- 6. Un exemple de fit de tracés Z-scan est illustré dans la figure V- 6.

Comme cela a déjà été mentionné, la variation de transmission en fonction de z des deux solutions (figures V- 6 (a) (CoTPP, $0.53 \times 10^{-3} \text{M}$) et (b) (MCoTPP, $0.7 \times 10^{-3} \text{M}$)) est caractéristique d'une absorption saturable.

	Concentration ($\times 10^{-3} \text{M}$)	$\langle \alpha \rangle_{532}$ (cm^{-1})	σ_0 (10^{-17}cm^2)	I_0 (GW/cm^2)	$n_2 \times 10^{-18}$ (m^2/W)	β (cm/GW)	I_s $\times 10(\text{GW} / \text{cm}^2)$
CoTPP	0.92	11.2	2.02		-0.4	-1.5	2.4
	0,53	6.3	1.97	4.0	-0.1	-0.9	2.2
	0.25	3	1.99		0.2	-0.5	3.1
MCoTPP	1	6.7	1.1		-0.01	-0.7	2.7
	0.7	5	1.2	4.0	-0.05	-0.7	2.5
	0.25	1.6	1		0.1	-0.2	7.7

Tableau V- 4 : Les paramètres linéaire et NL du TPP et du ZnTPP (avec différentes concentrations) à 532 nm. $\langle \alpha \rangle_{532}$ est le coefficient d'absorption linéaire, n_2 est l'indice de réfraction NL, β est le coefficient d'ANL, I_0 est l'intensité incidente et σ_2 est la section efficace d'A2P en GM.

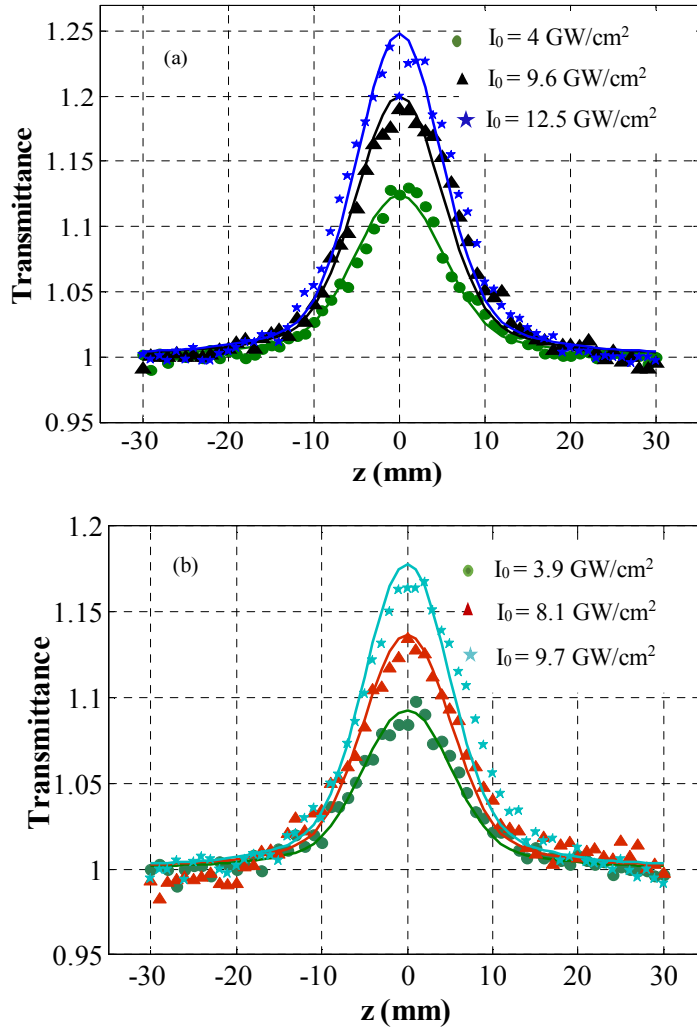


Figure V- 6 : OA Z-scan ouverte pour le CoTPP (a) et pour le MCoTPP (b). Les lignes correspondent au fit théoriques en utilisant l'équation (V. 2).

Le fit de la variation relative du rayon de faisceau (le BWRV) en fonction de la position de balayage z montre que les deux composés présente un indice de RNL négatif mais de valeur très faible. Ceci montre un effet d'auto-défocalisation à 532 nm. La figure V- 7 illustre la réponse des deux composés pour une concentration $C \approx 10^{-3} \text{ M}$ à une intensité $I_0 \approx 10 \text{ GW/cm}^2$.

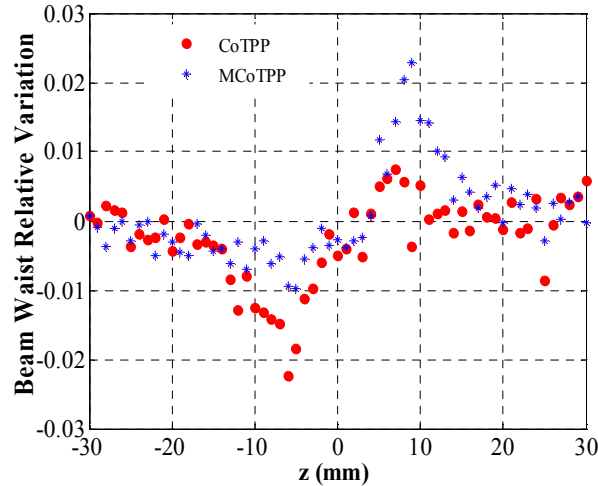


Figure V- 7 : BWRV en fonction de z à une intensité $I_0 = 10 \text{ GW/cm}^2$.

Notons que nous retrouvons, pour une concentration faible $C = 0.25 \times 10^{-3} \text{ M}$, la réfraction non linéaire du chlorobenzène où le n_2 est positive.

Nos résultats montre que le CoTPP et le MCoTPP présentent un comportement AS alors que la porphyrine avec le métal Zn présente le même comportement d'absorption que la porphyrine libre (RSA) due à la stabilité de sa structure.

Récemment, Yinglin Song et al [12, 13] ont étudié le meso-tetrakis (4-methoxyphenyl) porphyrine libre (MTPP) sans métal à 532 nm en régime picoseconde dans des conditions expérimentales très voisines des nôtres. Ils observent le même comportement NL que celui présenté dans cette thèse pour le TPP libre. Enfin, on peut supposer que l'absorption saturable trouvée pour MCoTPP devrait être due uniquement à la présence du Co métal central.

En se basant sur la configuration électronique de la couche de valence d , les métalloporphyrines en général (plus spécifiquement ceux étudiés ici à base de Zn et de Co) peuvent être divisé en deux types, [14, 15, 16, 17] : les « closed shell » et les « open shell ». On rappelle que les porphyrines avec un métal dont la configuration électronique est complète (closed shell metal) possèdent des durées de vie des états excités relativement plus longues, contrairement aux porphyrines comprenant un métal dont la configuration électronique est incomplète (open shell metal) qui possèdent généralement des durées de vie des états excités très courtes à cause du transfert de charge rapide des porphyrines excitées à l'atome de métal. Il serait intéressant dans un travail futur de présenter des résultats résolus en temps à l'aide d'une manipulation pompe-sonde. Cependant, des éléments de réponse peuvent déjà être trouvés dans la littérature.

Dogan et al. [17] ont étudié la 5,10,15,20-tétrakis (4-hydroxyphényl) porphyrine (THPPM) avec différents ions métalliques (Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) en ps à 532 nm à l'aide de la spectroscopie pompe-sonde, afin de comprendre la dynamique des états excités, ainsi que à l'aide de la méthode « Open aperture Z-scan » pour le mécanisme des comportements d'absorption non linéaires. Ils ont observé les trois composantes de relaxation et les ont attribuées aux transitions ($S_2 \rightarrow S_1$), ($S_1 \rightarrow ISC$) et ($T_1 \rightarrow S_0$) pour les porphyrines dont l'état d est complet (le cas du Zn) ainsi que pour les porphyrines libres de base. D'autre part celles qui ont été attribuées à des transitions ($S_2 \rightarrow S_1$), ($S_1 \rightarrow d$) et ($d \rightarrow S_0$) correspondent aux porphyrines dont la couche d est incomplète (c'est le cas du Co^{2+}). En outre, il a été signalé qu'en absence d'interaction entre les orbitales macrocycliques des porphyrines et les orbitales des ions métalliques d (le cas du ZnTPP), le passage du croisement intersystème (ISC) aura lieu typiquement dans le régime ns [17, 18, 19, 20]. Par suite, l'ISC et le temps de relaxation dépendent de la configuration électronique de l'ion central et le comportement d'absorption saturable est dû à la transition entre les orbitales d des ions métalliques. Les mêmes observations ont été récemment rapportées par Debasis et al. [20] en étudiant différentes porphyrines (octaméthoxyporphyrin H_2OMP et ses dérivés à base de zinc et de Nickel).

V. Conclusion

Les propriétés ONL du troisième ordre du TPP et du ZnTPP ont été étudiées ici en utilisant la technique $D4\sigma$ -Z-scan dans le régime ps à 355 nm, 532 nm et 1064 nm en tenant compte de la largeur spectrale de la raie laser correspondante dans chaque cas. Nous avons corrigé les coefficients NL en prenant en considération la valeur moyenne de ces valeurs dans le calcul. En outre, les mesures ont été rectifiées en extrapolant ces coefficients à des valeurs plus fiables où l'intensité est faible.

La méthode DFZ-scan nous a permis la mesure, grâce à un gain en sensibilité accrue, des indices non linéaires de ces porphyrines fortement absorbantes à certaines longueurs d'ondes d'exploration dans le visible.

Dans une deuxième partie, nous avons présenté les propriétés optiques non linéaires obtenues pour le CoTPP et le MCoTPP à 532 nm. Ils présentent des valeurs d'indices de réfractions NL négatives et un comportement d'absorption saturable contrairement au ZnTPP et au TPP qui, quant à eux, ont un comportement RSA.

Le comportement optique non linéaire observé ici dépend d'un côté du métal incorporé au cœur de la porphyrine (la couche d du métal remplie ou non) et de l'autre de la durée des impulsions par rapport aux durées de vie des états excités trouvées par des expériences de spectroscopie pompe-sonde figurant dans la littérature.

Références bibliographiques

- [¹] He, G. S., Weder, C., Smith, P., & Prasad, P. N, Optical power limiting and stabilization based on a novel polymer compound. *Quantum Electronics, IEEE Journal of quantum electronics*, 1998.
- [²] Kumar, R. S. S., Rao, S. V., Giribabu, L., & Rao, D. N, Femtosecond and nanosecond nonlinear optical properties of alkyl phthalocyanines studied using Z-scan technique, *Chemical physics letters*, 2007.
- [³] P. Poornesh, K. Ravi, G. Umesh, P. K. Hegde, M. G. Manjunatha, K. B. Manjunatha and A. V. Adhikari, 3,3'-Benzene-1,4-diylbis[1-(substituted)phenylprop-2-en-1-[one] derivatives: A new class of materials for third-order nonlinear optical applications, *Opt. Commun*, 2010.
- [⁴] K. Sanusi, E. Antunes and T. Nyokong, Optical nonlinearities in non-peripherally substituted pyridyloxy phthalocyanines: A combined effect of symmetry, ring-strain and demetallation, *Dalton Trans*, 2014.
- [⁵] P. K. Hegde, A. V. Adhikari, M. G. Manjunatha, P. Poornesh and G. Umesh, Third order nonlinear optical susceptibilities of new copolymers containing alternate 3,4-dialkoxythiophene and (1,3,4-oxadiazolyl)pyridine moieties, *Opt. Mater*, 2009.
- [⁶] Blau, W; Byrne, H; Dennis, W. M, Reverse Saturable Absorption in Tetraphenyl Porphyrins, *Opt. Commun*, 1985.
- [⁷] T. H. Wei, D. J. Hagan, M. J. Sence, E. W. V. Stryland, J. W. Perry and D. R. Coulter, Direct measurements of nonlinear absorption and refraction in solutions of phthalocyanines, *App. Phys. B, Photophys. Laser Chem*, 1992.
- [⁸] KINOSHITA, S., OZAWA, H., KANEMATSU, Y, et al, Efficient optical Kerr shutter for femtosecond time-resolved luminescence spectroscopy, *Review of Scientific Instruments*, 2000.
- [⁹] H. Wang, C Cassagne, H. Leblond, G. Boudebs, Dark-Field Z-scan imaging technique, *Invited paper, Optics Communications*, 2016.
- [¹⁰] M. Chniti, C. Cassagne, H. Wang, and G. Boudebs, Dark-field Z-scan technique with highly nonlinear absorbing materials: application to porphyrins, *JNOPM*, 2016.

[¹¹] ZHAO, Xin, LIU, Zhi-Bo, YAN, Wei-Bo, et al, Ultrafast carrier dynamics and saturable absorption of solution-processable few-layered graphene oxide, *Applied Physics Letters*, 2011.

[¹²] Guanghong Ao, Zhengguo Xiao, Xuemin Qian, Zhongguo Li, Yuxiao Wang, Xueru Zhang and Yinglin Song, Nonlinear Optical Properties Tuning in Meso-Tetraphenylporphyrin Derivatives Substituted with Donor/Acceptor Groups in Picosecond and Nanosecond Regimes, *Molecules*, 2015.

[¹³] Guanghong Ao, Xuemin Qian, Zhengguo Xiao, Zhongguo Li, Zhongquan Nie, Yuxiao Wang, Xueru Zhang and Yinglin Song, Modulation of internal conversion rate and nonlinear absorption in meso-tetraphenylporphyrins by donor/acceptor substitutes, *Optical Materials*, 2015.

[¹⁴] Kalyanasundaram, K, Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes, Academic Press, 1991.

[¹⁵] Neto, N. B., Oliveira, S. L., Misoguti, L., Mendonça, C. R., Gonçalves, P. J., Borissevitch, I. E., & Zilio, S. C, Singlet excited state absorption of porphyrin molecules for pico-and femtosecond optical limiting application, *Journal of applied physics*, 2006.

[¹⁶] By Kenneth McEwan, Keith Lewis, Guo-Yin Yang, Leng-leng Chng, Yiew-Wang Lee and Kig-Seng Lai, Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical study of Metalloporphyrins, *Advanced Functional Materials*, 2003.

[¹⁷] N. Dogan, F.M. Dumanogulları, M. Hayvalı, H. Yılmaz, U. Kurum, H.G. Yaglioglu, A. Elmali, Nonlinear absorption behaviors of filled and unfilled d shell metal complexes of 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin, *Chemical Physics Letters*, 2011.

[¹⁸] Kalyanasundaram, K, Photochemistry of water-soluble porphyrins: comparative study of isomeric tetrapyridyl-and tetrakis (N-methylpyridiniumyl) porphyrins, *Inorganic Chemistry*, 1984.

[¹⁹] Neto, N. M. B., Boni, L. D, Rodrigues Jr, J. J., Misoguti, L., Mendonça, C. R., Dinelli, L. R., & Zilio, S. C, Dynamic saturable optical nonlinearities in free base tetrapyridylporphyrin. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2003.

[²⁰] Debasis Swain, Anup Ran, Pradeept K. Pandaa, S. Venugopal Rao, Strong two-photon absorption properties and ultrafast pump-probe studies of novel porphyrin derivatives, *Chemical Physics Letters*, 2014.

Conclusion générale

La capacité de présenter une forte réponse non linéaire rend l'étude de la porphyrine et de ses dérivés particulièrement attractive pour la photonique. Par conséquent, la caractérisation de leurs propriétés optiques NL et la compréhension des variations de leur réponse est d'une grande utilité. Ne serait-ce que par l'échange du centre métallique, l'optimisation de ces matériaux organiques peut aboutir à des applications nouvelles en optique. C'est ce qui fonde l'intérêt de ce travail mettant en évidence les propriétés ONL des tétraphénylporphyrines et de leurs dérivés à base de zinc et de cobalt. Cette conclusion générale présente une analyse des principaux résultats expérimentaux obtenus avec les quatre composés étudiés en régime picoseconde à trois longueurs d'ondes différentes (355 nm, 532 nm et 1064 nm).

Dans le chapitre I nous avons présenté quelques notions de bases en optique non linéaire et quelques phénomènes attenants pour comprendre l'origine de la non linéarité dans les matériaux en général. En outre, nous avons décrit quelques applications de l'absorption non linéaire.

Dans le chapitre II nous avons décrit la méthode Z-scan qui est utilisée couramment pour la caractérisation non linéaire des matériaux. La technique expérimentale que nous avons utilisée est un prolongement de cette dernière. Elle est appelée D4 σ -Z-scan. Elle est plus avantageuse que la méthode Z-scan classique où l'extraction de la contribution de la réfraction non linéaire seule en présence d'une forte absorption est plus directe. La transmission normalisée du « Closed aperture Z-scan » est ici remplacée par la mesure directe du diamètre du faisceau. Ceci permet d'avoir une mesure plus fiable en présence d'une forte absorption non linéaire.

Pour quatre concentrations différentes, nous avons étudié certaines propriétés physico-chimiques en lien avec les propriétés ONLs du troisième ordre de 10,15,20-Tétraphényl-21H,23H- porphine (TPP) et 5,10,15,20-Tétraphényl-21H,23H porphine zinc (ZnTPP). L'analyse des spectres d'absorption UV-Vis-IR montre une forte absorption qui se localise autour de 425 nm. Ce maximum d'absorption est nommé « bande de Soret ». Il existe aussi une absorption moins intense que cette dernière dans la région de 500 nm à 700 nm. Ces bandes, appelées les bandes Q, sont au nombre de quatre pour le TPP et de deux pour le ZnTPP. Tout d'abord, suivant une démarche classique, les propriétés non linéaires de ces composés ont été étudiées en considérant que l'émission laser est quasi monochromatique et en tenant compte des valeurs des coefficients d'absorption déterminées à chaque longueur d'onde avec une résolution proche de 2 nm. Les résultats expérimentaux montrent que ces matériaux ne présentent pas de réponse non linéaire à 1064 nm. En effet, quelle que soit la concentration, les valeurs des coefficients NL trouvées pour le TPP et le ZnTPP correspondent à ceux du solvant

pur (chlorobenzène): $n_2 = (0,15 \pm 0,02) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, $\beta < 0.015 \text{ cm/GW}$. Les mesures à 532 nm montrent que les deux composés possèdent une forte ANL positive. Par exemple pour une intensité $I_0 = 2.1 \text{ GW/cm}^2$ et une concentration égal à 10^{-3}M , le TPP possède un coefficient $\beta = (5.5 \pm 0.8) \text{ cm/GW}$ et le ZnTPP, un coefficient $\beta = (7.8 \pm 1.0) \text{ cm/GW}$. La présence du zinc rend le matériau optiquement plus actif et donc plus absorbant. La mesure de la section efficace d'absorption à deux photons se trouve être très importante, de l'ordre de 10^5 GM . Nous avons aussi mis en évidence un changement de signe dans la réfraction non linéaire à cette longueur d'onde. Le TPP présente un indice de RNL négatif alors que le ZnTPP présente un indice de réfraction positif. Ce changement de signe a été attribué à la présence d'un atome central métallique qui pourrait sortir du plan de la molécule lors de l'excitation lumineuse, ce qui donnerait naissance à un moment dipolaire relativement important perpendiculairement à ce plan. Aussi ce changement de signe pourrait-il être dû à l'énergie du photon incident en relation avec l'énergie du band gap d'une transition proche de la résonance que l'on peut voir dans le spectre d'absorption (bande Q). En résumé, la porphyrine possède une susceptibilité NL d'ordre trois que l'on peut modifier en rajoutant un atome central métallique; cela montre l'importance de l'incorporation du Zn pour l'ingénierie chimique de la réponse non linéaire.

À 355 nm, les deux composés présentent toujours une forte absorption non linéaire tandis qu'un même comportement de la réfraction NL (même signe avec un n_2 positif) a été observé. Par exemple pour une intensité incidente $I_0 = 4 \text{ GW/cm}^2$ et $C_2 \approx 0.48 \times 10^{-3}\text{M}$, le TPP possède un indice de réfraction $n_2 = (2.6 \pm 0.6) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ et un coefficient d'absorption NL $\beta = (5.5 \pm 0.8) \text{ cm/GW}$ et le ZnTPP présente un $n_2 = (0.6 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ et un $\beta = (3.4 \pm 0.5) \text{ cm/GW}$. Les grandeurs des sections efficaces d'absorptions à deux photons restent toujours élevées pour les deux longueurs d'onde.

La réponse NL trouvée a été attribuée à une susceptibilité effective dominée par un processus en cascade d'origine linéaire : $\chi_{\text{eff}}^{(3)} \propto \chi^{(1)} : \chi^{(1)}$. Dans ce processus, le premier $\chi^{(1)}$ est principalement lié à l'absorption de l'état fondamental et le second $\chi^{(1)}$ est surtout influencé par la réfraction des états excités (ESR). Ceci est expérimentalement vérifié par une variation linéaire des deux paramètres mesurés en fonction du coefficient α , l'absorption linéaire (qui est lié à la partie imaginaire de $\chi^{(1)}$).

Par ailleurs nous avons étudié la dépendance des paramètres NL avec l'intensité incidente. Il a été trouvé expérimentalement une dépendance linéaire de ces deux grandeurs. En conséquence, il a fallu rectifier les mesures NL en calculant par extrapolation des valeurs plus fiables, données pour une faible intensité. De plus, ces valeurs des coefficients NL ont été corrigées par rapport à des coefficients d'absorption linéaires calculés à partir d'une valeur moyenne sur la largeur du spectre du laser incident (≈ 40 nm).

Il a été trouvé que la variation de l'ANL montre une diminution de β avec l'augmentation de I_0 , ce que nous avons attribué à un phénomène de RSA. Ce dernier phénomène est le résultat d'une combinaison de plusieurs absorptions d'ordre un avec saturation du premier niveau excité S_1 . Ce comportement pourrait faire croire à une réponse en $\chi^{(5)}$ mais il est fort probable que l'on se trouve en présence d'un effet en cascade combinant un $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ et $\chi^{(1)}$ qui se comporte finalement comme un $\chi_{\text{eff}}^{(5)}$. Il est très difficile de donner une explication physique plus convaincante de cette variation.

En outre, nous avons pu tester une nouvelle méthode récemment élaborée au LPhiA combinant la microscopie en champ sombre avec la méthode Z-scan. Cette technique appelé « Dark-Field Z-scan » (DFZ-scan) a montré la possibilité d'obtenir un signal optique dont la réponse est principalement due à la RNL en présence d'une ANL relativement élevée. Ce qui a permis de valider d'un côté l'efficacité de la technique DFZ-scan et de l'autre les valeurs des coefficients de RNL déjà obtenus par ailleurs avec la méthode $D4\sigma$ -Z-scan.

Enfin, nous avons complété notre étude en testant les composés à base de cobalt : 10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II) (CoTPP) et 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) (MCoTPP) à 532 nm. Ils présentent des valeurs d'indices de réfraction NL négatives et un comportement d'absorbant saturable contrairement au TPP ou au ZnTPP. A 532 nm, pour une intensité incidente $I_0 = 4$ GW/cm² et $C \approx 1 \times 10^{-3}$ M, le CoTPP possède un indice de réfraction $n_2 = -0.4 \times 10^{-18}$ m² / W et un coefficient d'absorption NL $\beta = -1.5$ cm / GW avec un coefficient d'intensité de saturation $I_s = 25.6$ GW/cm² ; le MCoTPP présente quant à lui un $n_2 = -0.01 \times 10^{-18}$ m² / W et un $\beta = -0.7$ cm / GW avec $I_s = 43$ GW/cm².

Nous constatons tout le long de nos mesures, une variété de processus non linéaires qui se produisent dans les différents matériaux qui est riche et complexe. Il est rarement possible qu'une seule mesure à une seule longueur d'onde et à une seule durée d'impulsion puisse être

suffisante pour interpréter tous les phénomènes sous-jacents. Des tentatives pour décrire la dispersion de la réfraction non linéaire ($n_2(\lambda)$) en fonction de la longueur d'onde ont été reportées dans la littérature. Ces modèles n'ont pu être vérifiés dans notre cas, faute de temps et de laser couvrant tout le spectre nécessaire en longueur d'onde pour la mesure des coefficients d'ANL. En perspective proche, il conviendrait de faire des mesures avec des différentes durées d'impulsions de façon à distinguer les processus dépendant de l'intensité de ceux dépendant de la densité d'énergie (comme par exemple les effets en cascade).

En conclusion les matériaux porphyriniques sont fortement non linéaires. Ils possèdent une non linéarité effective du troisième ordre ayant des valeurs importantes et de signes contraires suivant la longueur d'onde et le métal central. La confectionnabilité de ces macrocycles permet la mise au point d'une réponse optique non linéaire adaptée.

La combinaison de ces matériaux leur permet d'être de bons candidats pour des dispositifs photoniques et consolident leur position pertinente comme limiteurs et commutateurs optiques. Leur potentiel dans le domaine biomédical pour la photothérapie dynamique a été signalé. Des perspectives certaines peuvent être étendues à l'électronique moléculaire par dépôt des couches minces pour la réalisation de dispositif optoélectroniques. Certains dérivés sont des matériaux semi-conducteurs organiques très prometteurs en raison de leur stabilité chimique et thermique. Ils ont déjà été utilisés comme matière organique pour des transistors à effet de champs (OFETs). Une caractérisation ONL de ces nouveaux composés est à venir.

Listes des publications scientifiques

Présentations de poster(s) :

- “Two photons absorption properties of porphyrins”, E-MRS-Spring Meeting, Lille (France from May 11 to 15), (2015). M.Chniti, C.Cassagne, G.Boudebs, H.Belmabrouk and Cid .B de Araujo.
- “Z-Scan measurements of third-order optical nonlinearities of zinc porphyrin”, Journée d’ecole doctorale (JED 2013). M.Chniti, C.Cassagne, G.Boudebs, H.Belmabrouk.

Communications :

- “Nonlinear optical characterization of Tetraphenylporphyrin in the picosecond regime”, Journée d’ecole doctorale (JED 2015). M.Chniti, C.Cassagne, G.Boudebs, H.Belmabrouk.
- “Nonlinear optical characterization of Tetraphenylporphyrin in the picosecond regime”, ICTON 2015, Budapest, Hungary, July 5-9, (2015). C.Cassagne, M.Chniti, Cid B.de Araujo, H.Belmabrouk, and G.Boudebs, Invited talk.
- “Dark-field Z-scan imaging technique and application to optical nonlinear refraction measurement”, 18th International Conference on Transparent Optical Networks, ICTON, Trento, Italy, July 10-14, (2016). Georges Boudebs, Hongzhen Wang, Christophe Cassagne, Meherzia Chniti, Invited talk.

Publications :

- “Investigation of the third-order nonlinear optical properties in porphyrin solutions in the picosecond regime”, M. CHNITI, C. Cassagne, J. L. Godet and G. Boudebs, Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, vol. 24, no. 3 (2015).
- “Dark-field Z-scan technique with highly nonlinear absorbing materials: application to porphyrin”, M. CHNITI, C. Cassagne, Hongzhen Wang and G. Boudebs, JNOPM, vol. 25, no. 2 (2016).
- “Nonlinear optical characterization of tetraphenylporphyrin in the picosecond regime”, C. Cassagne, M. Chniti, C. B. de Araújo, H. Belmabrouk, et G. Boudebs, in 2015 17th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), (2015), p. 1-4, IEEE.
- “Dark-field Z-scan imaging technique and application to optical nonlinear refraction measurement”, G. Boudebs, H. Wang, C. Cassagne, and M. Chniti, in 2016 18th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), (2016), p. 1-4, IEEE.
- “Nonlinear properties of unfilled d shell metal porphyrins of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II) et 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) using D4 σ -Z-scan”, M. CHNITI, C. Cassagne, H. Wang and G. Boudebs, submitted to the Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, JNOPM.

Thèse de Doctorat



Meherzia CHNITI

Propriétés optiques non linéaires des composés porphyriniques à base de Cobalt et de Zinc de type push-pull

Nonlinear optical properties of porphyrins compounds based on Cobalt and Zinc push-pull type

Résumé

Cette étude traite des propriétés optiques non linéaires (NL) du troisième ordre des tétraphénylporphyrines et de certains de ses dérivées métallisées (Zn, Co) dissoutes dans le chlorobenzène. Les solutions ont été exposées à un laser émettant à 1064 nm, 532 nm et 355 nm dans le régime picoseconde (≈ 10 ps) en utilisant la méthode D4 σ -Z-scan dans un montage 4f ainsi qu'une nouvelle technique appelée Dark-Field Z-scan. Cette dernière se révèle être très fiable pour la détermination directe du signal de réfraction non linéaire en présence d'une forte absorption linéaire et/ou non linéaire. Le comportement des coefficients non linéaires a été étudié en fonction de la concentration et de l'intensité laser. La réponse a été attribuée à une susceptibilité effective du 3^{ème} ordre $\chi_{\text{eff}}^{(3)} \propto \chi^{(1)} : \chi^{(1)}$, dominée par un processus en cascade. Il a été mis en évidence que le comportement optique non linéaire des porphyrines dépend fortement du métal incorporé et de la durée des impulsions par rapport aux durées de vie des états excités.

Ces résultats démontrent aussi que l'extension des systèmes électroniques π -conjugués accroît les non linéarités du troisième ordre de ces complexes, ce qui devrait être utile à l'élaboration de nouveaux matériaux. Cette propriété se révèle être intéressante pour la synthèse de porphyrines plus complexes avec d'autres substituants. Les effets importants d'absorption et de réfraction NL donnent aux porphyrines un fort potentiel d'utilisation pour la limitation optique, la commutation optique et pour différents autres applications en optique non linéaire.

Mots clés

Susceptibilité du troisième ordre, Propriétés optiques, Porphyrines, Réfraction non linéaire, Absorption non linéaire, Absorption saturable, Z-scan.

Abstract

This study deals with the third-order nonlinear optical properties (NL) of tetraphenylporphyrins and some of its metallic derivatives (Zn, Co) dissolved in chlorobenzene. The solutions were exposed to a laser emitting at 1064 nm, 532 nm and 355 nm in the picosecond regime (≈ 10 ps) using D4 σ -Z-scan method in a 4f setup and a new technique called Dark-Field Z-scan. The latter provides to be very reliable for the direct determination of the nonlinear refractive signal in the presence of a strong linear absorption and / or nonlinear one. The behavior of nonlinear coefficients has been studied as a function of the concentration and laser intensity. The response has been attributed to an effective 3rd order susceptibility, $\chi_{\text{eff}}^{(3)} \propto \chi^{(1)} : \chi^{(1)}$, dominated by a cascading process. It has been demonstrated that the nonlinear optical behavior of porphyrins strongly depends on the metal incorporated and the pulse duration when compared to lifetimes of the excited states.

These results also demonstrate that the extension of π -conjugated electronic systems increases the third order nonlinearities of these complexes, which should be useful in the development of new materials. This property appears to be interesting for the synthesis of more complex porphyrins with other substituents. The high impact on the coefficients related to the NL absorption and refraction gives porphyrins great potential of use for applications in optical limiting, optical switching and various other properties in nonlinear optics.

Key Words

Third order susceptibility, Optical properties, Porphyrins, Nonlinear refraction, Nonlinear absorption, Saturable absorption, Z-scan.