



HAL
open science

Etude et diagnostic des propriétés optiques non linéaires de composés organiques et organométalliques hautement conjugués en vue d'application dans des dispositifs optoélectroniques

Said Taboukhat

► To cite this version:

Said Taboukhat. Etude et diagnostic des propriétés optiques non linéaires de composés organiques et organométalliques hautement conjugués en vue d'application dans des dispositifs optoélectroniques. Physique mathématique [math-ph]. Université d'Angers; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), 2018. Français. NNT: 2018ANGE0007 . tel-02067765

HAL Id: tel-02067765

<https://theses.hal.science/tel-02067765>

Submitted on 14 Mar 2019

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

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

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE D'ANGERS
ET DE L'UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux (3M)
Spécialité : « Sciences des Matériaux »

Par

Said TABOUKHAT

**Etude et diagnostic des propriétés optiques non linéaires de
composés organiques et organométalliques hautement conjugués
en vue d'application dans des dispositifs optoélectroniques**

Thèse présentée et soutenue à Casablanca, le 12 juillet 2018
Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou (UMR 6200), Angers, France
Laboratoire de Bio-Géosciences et Ingénierie des Matériaux (LBGIM), Ecole
Normale Supérieure de Casablanca, Maroc

Thèse N° : 139381

Rapporteurs avant soutenance :

Jaroslav MYSLIWIEC Professeur, Wrocław University
of Technology

Mina BAKASSE Professeur, Université Chouaib
Doukkali d'El Jadida

Asmae ARBAOUI Professeur, Université
Mohammed V de Rabat

Composition du Jury :

Président
Jaroslav MYSLIWIEC Professeur, Wrocław
University of Technology

Examineurs:

Abdelkrim EL-GHAYOURY Maître de conférences,
HDR, Université d'Angers

Jean-Luc FILLAUT Directeur de recherche,
Université de Rennes 1

Youssef EL KOUARI Professeur, Université
Hassan II de Casablanca

Directeur de thèse
Bouchta SAHRAOUI Professeur, Université
d'Angers

Co-directeur de thèse
Yahia BOUGHALEB Professeur, Université
Hassan II de Casablanca

Dédicace :

*Je dédie cette présente thèse
A la mémoire de mon cher père
A ma mère, mes frères et sœurs
A Mme Aouatif Amoum, ma femme
A mes amis et tous ceux qui me sont proches*

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein des deux laboratoires: MOLTECH-Anjou de l'université d'Angers et LBGIM de l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Casablanca, dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'université d'Angers en France et l'Université Hassan II de Casablanca au Maroc sous la direction des professeurs Mr **Bouchta SAHRAOUI** et Mr **Yahia BOUGHALEB**.

Je suis particulièrement reconnaissant à Mr **Marc SALLE**, le directeur du laboratoire MOLTECH-Anjou à Angers de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, Je le remercie vivement pour sa gentillesse et ses encouragements. J'apprécie également l'accueil et la confiance qui m'ont été accordés par Mme **Itto BIMAGHRA** pour mener à bien mes travaux de recherche au sein du laboratoire LBGIM à l'ENS de Casablanca.

Je tiens à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse le professeur **Bouchta SAHRAOUI** et le professeur **Yahia BOUGHALEB** pour avoir accepté de m'encadrer, aussi pour leurs confiances et patiences, pour leurs précieuses discussions, encouragements et conseils qui m'ont été profitables tout au long de ma thèse. C'est pour moi l'occasion de leur exprimer ma profonde considération et mon grand respect.

J'exprime mes sincères remerciements au Professeur Mr **Jaroslav MYSLIWIEC** d'avoir accepté de présider et rapporter ce travail et Mme **Mina BAKASSE** ainsi que Mme **Asmae ARBAOUI** pour le temps qu'ils ont accordé pour rapporter mon travail de thèse et Mr **Jean-Luc FILLAUT**, Mr **Abdelkrim EL-GHAYOURY** et Mr **Youssef EL KOUARI** d'avoir examiné ce travail et de me faire l'honneur de participer à ce jury. Mes très vifs remerciements s'adressent à Mr le Dr **Jean-Luc FILLAUT**, directeur de recherche à l'Université de Rennes 1 et Mr le Dr **Abdelkrim EL-GHAYOURY** du Laboratoire MOLTECH-Anjou d'Angers pour la synthèse des molécules ainsi que pour leurs discussions très enrichissantes et intéressantes tout au long de mes trois ans de thèse. Je remercie vivement Dr **Anna ZAWADZKA** et Dr **Przemysław PLOCIENNIK** de m'avoir accueilli lors de mon stage au sein de leur laboratoire à l'institut de physique et la faculté de physique, astronomie et informatique de l'Université Nicolas Copernic à Torun en Pologne. Je les remercie infiniment pour leur gentillesse, bonne humeur et leur aide à réaliser des films minces en utilisant la technique PVD.

Remerciements

Mes remerciements chaleureux à Dr **Bohdan KULYK** et Mr **Dominique GUICHAOUA** pour leurs aides, leurs précieux conseils, leurs disponibilités et leurs soutiens durant mes séjours.

Un grand merci à mes chers parents (**Hssain** et **Fatima**), mes frères (**Lahoucine**, **Brahim**, **Ali** et **Mustapha**) et mes sœurs (**Fatima**, **Zahra** et **Aicha**) pour leurs soutiens, leurs amours, leurs encouragements. Un sourire de vous et ma vie prend un sens.

Je remercie infiniment ma chère femme, Mme **Aouatif AAMOUM**, pour son aide, son soutien, ses encouragements. Je profite dans ces lignes pour lui exprimer ma reconnaissance et ma joie de couronner ma patience scientifique par cette thèse.

Je remercie chaleureusement: Mme Dr. **Hafida BOUGHARRAF** pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses encouragements tout au long de ma thèse, de même Mme Dr. **Awatef AYADI** pour la synthèse des molécules, son soutien et ses discussions scientifiques très enrichissants.

Mes remerciements vont également aux membres de notre équipe du laboratoire MOLTECH-Anjou en particulier Mr **Lassina SOUMAHORO**, Mme **Karolina WASZKOWSKA** et Mme **Anna Magdalena POPCZYK**.

Je tiens à remercier mes collègues les docteurs et les doctorants du laboratoire LBGIM: **Khalid SBIAI**, **Imad ACHIK**, **Ahmed HADIR**, **Hicham SBIAI**, **Yassine TABBAI**, **Nabil CHAKHCHAOUI**, **Redouane BAKIR** et **Youssef LGHAZI** pour le temps précieux que nous avons passé ensemble à partager nos idées et collaborer à créer une atmosphère de travail agréable tout le temps:

Table des matières

Introduction générale.....

Chapitre I

Introduction à l'Optique Non Linéaire

Introduction	16
I-1 Rappels d'optique linéaire	16
I-2 Introduction à l'optique non linéaire	17
I-3 Equation de propagation en optique non linéaire	18
I-4 Polarisation et susceptibilité non linéaire	20
I-4-1 Polarisation macroscopique.....	20
I-4-2 Polarisation microscopique	21
I-5 Susceptibilités non linéaires	22
I-5-1 Susceptibilité non linéaire du deuxième ordre	22
I-5-2 Susceptibilité non linéaire du troisième ordre.....	25
I-6 Phénomènes d'optique non linéaire.....	26
I-6-1 Origines physiques des non linéarités optiques.....	26
I-6-2 Phénomènes d'optiques non linéaires du deuxième ordre	27
I-6-2-1 Influence de la symétrie	28
I-6-2-2 La Génération de la Seconde Harmonique (SHG).....	28
I-6-2-3 La longueur de cohérence	29
I-6-2-4 Franges de Maker.....	29
I-6-2-5 Importance du concept de l'accord de phase	31
I-6-2-6 La Génération de Différence de Fréquence (DFG).....	31
I-6-2-7 L'Effet électro-optique (Effet Pockels)	32
I-6-3 Phénomènes d'optiques non linéaires du troisième ordre	32
I-6-3-1 La Génération de la Troisième Harmonique (THG).....	32
I-6-3-2 Effet Kerr optique	33
I-6-3-3 L'absorption à deux photons (ADP).....	34
Conclusion.....	35
Références du chapitre I.....	36

Chapitre II

Techniques et montages expérimentaux pour la caractérisation des propriétés optiques linéaires et non linéaires

Introduction	41
II-1 Techniques de préparation des couches minces	41

II-1-1 Spin-coating	42
II-1-2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	43
II-1-3 Ablation laser pulsé.....	43
II-2 L'orientation des chromophores par effet Corona	44
II-3 Technique de la génération de la seconde harmonique (SHG)	45
II-3-1 Définition	45
II-3-2 Montage Expérimental.....	45
II-3-3 Modèles théoriques pour calculer la susceptibilité non linéaire d'ordre deux.....	46
II-3-3-1 Modèle de Lee	47
II-3-3-2 Modèle de Kurtz et Perry.....	47
II-3-3-3 Model de Jerphagnon et Kurtz.....	48
II-3-3-4 Modèle de Herman et Hayden	49
II-4- Technique de la génération de la troisième harmonique (THG).....	50
II-4-1 Définition	50
II-4-2 Montage Expérimental.....	50
II-4-3 Modèles théoriques pour calculer la susceptibilité non linéaire d'ordre trois	51
II-4-3-1 Modèle de Reintjes	51
II-4-3-2 Modèle de Kajzar et Messier	55
II-4-3-3 Modèle de Kubodera et Kobayashi	57
II-5 Technique Z-scan	58
II-5-1 Définition	58
II-5-2 Montage expérimental	59
II-5-3 Closed Z-scan.....	60
II-5-4 Open Z-scan	62
Conclusion.....	64
Références du chapitre II.....	66

Chapitre III

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires des matériaux organiques à base de BODIPY fonctionnalisés par des donneurs de type diméthylaminostyryle

Introduction	73
III-1 Historique et contexte général.....	73
III-2 Les molécules de type BODIPY en ONL	75
III-3 Présentation des molécules organiques étudiées.....	76
III-3-1 La molécule B1	76

III-3-2 La molécule B2.....	77
II-4 Propriétés optiques linéaires des molécules BODIPYs.....	78
III-4-1 Préparation des échantillons	78
III-4-2 Etude de l'absorption et la fluorescence.....	79
III-5 Propriétés optiques non linéaires des molécules BODIPYs- diméthylaminostyryle(s)	83
III-5-1 Propriétés optiques non linéaires du second ordre (SHG).....	83
III-5-2 Propriétés optiques non linéaires du troisième ordre (THG).....	86
III-5-3 Les résultats obtenus par la technique Z-scan	88
Conclusion.....	94
Références du chapitre III	96

Chapitre IV

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires des complexes organométalliques à base de Ruthénium(II) et de Fer(II)

Introduction	105
IV-1 Histoire et applications des complexes organométalliques	105
IV-2 Complexes organométalliques en ONL.....	107
IV-3 Les complexes organométalliques à base de Ruthénium	109
IV-4 Les complexes organométalliques à base de Fer	110
IV-5- Présentation des complexes organométalliques étudiés à base de Ruthénium(II) et de Fer(II)	111
IV-5-1 La molécule A	111
IV-5-2 La molécule B	112
IV-5-2 La molécule C	112
IV-5-2 La molécule D	112
IV-6 Propriétés optiques linéaires des complexes organométalliques étudiés.....	113
IV-6-1 Préparation des échantillons	113
IV-6-2 Etude de l'absorption optique.....	114
IV-7 Propriétés optiques non linéaires des complexes organométalliques étudiés.....	115
IV-7-1 Propriétés optiques non linéaires de second ordre (SHG).....	115
IV-7-2 Propriétés optiques non linéaires du troisième ordre (THG).....	118
Conclusion.....	120
Références du chapitre IV	121
Conclusion générale	127

Table des matières

Annexe	131
Liste des travaux scientifiques	135

Introduction générale

Introduction générale

Le secteur de l'Optique Non Linéaire (ONL) a vu son apparition en 1961, ceci après la découverte du premier laser à rubis en 1960 par Maiman. L'optique non linéaire, qui est définie comme étant l'interaction entre la lumière de forte intensité et la matière, joue un rôle important dans les nombreux domaines d'applications telles qu'en médecine, en optoélectronique, en stockage des données, en télécommunications, ... Ces applications requièrent des matériaux contenant des molécules de forte polarisabilité induisant ainsi une réponse optique non linéaire suite à leurs interactions avec la lumière. De tels matériaux sont constitués particulièrement par des groupements donneurs et accepteurs d'électrons liés par un système π conjugué, ce dernier est responsable d'un éventuel transfert de charge plus ou moins important entre les deux groupements donneurs et accepteurs d'électrons.

Une grande variété de molécules a été développée récemment pour des applications ONL, néanmoins l'étude des molécules organiques et organométalliques retient toujours l'attention des chercheurs grâce à divers avantages tels que leurs fortes propriétés physiques et chimiques de même que la possibilité de les moduler.

Dans le présent travail de thèse structuré en quatre chapitres, nous nous sommes basés sur la détermination de la relation entre la structure et la réponse optique non linéaire du second et du troisième ordre de deux types de molécules organiques qui sont des molécules à base de BODIPY et des molécules organométalliques à base de ruthénium Ru(II) et de fer Fe(II).

Le premier chapitre présente une introduction à l'optique non linéaire, en faisant une description des notions de base nécessaires à la compréhension des phénomènes non linéaires du second et du troisième ordre. Nous avons décrit les polarisations macroscopiques et microscopiques après avoir cité les équations de Maxwell et démontré l'équation d'onde en ONL. Les phénomènes du deuxième et troisième ordre ainsi que les origines physiques de la non linéarité optique ont été également cités dans ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les techniques de déposition en couches minces qui sont la technique de spin-coating, la technique du dépôt physique en phase vapeur (PVD) et la technique de l'ablation laser pulsé. Nous avons évidemment décrit les techniques expérimentales en ONL utilisées dans ce travail telles que la technique de la Génération de la Seconde Harmonique (SHG), la technique de la Génération de la Troisième

Harmonique (THG) et la technique Z-scan. Chaque technique donnera lieu à une contribution particulière des non linéarités optiques. Ensuite, les modèles théoriques associés à chaque méthode ont été présentés, en prenant en considération le type de l'échantillon étudié (poudre, solution ou couche mince).

Le troisième chapitre a été consacré à l'étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires (deuxième et troisième ordre) de deux composés organiques à base de BODIPY B1 et B2 qui se diffèrent par le nombre de substituants donneurs d'électrons pour mettre en évidence l'influence des structures moléculaires sur leurs propriétés optiques non linéaires.

Et enfin, dans le dernier chapitre, nous traitons l'étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires des complexes organométalliques à base de Ru(II) et de Fe(II), pour mettre en évidence le rôle du type de métal sur les réponses optiques non linéaires.

Chapitre I

Introduction à l'Optique Non Linéaire

Chapitre I

Table des matières

Chapitre I

Introduction à l'Optique Non Linéaire

Introduction	16
I-1 Rappels d'optique linéaire	16
I-2 Introduction à l'optique non linéaire	17
I-3 Equation de propagation en optique non linéaire	18
I-4 Polarisation et susceptibilité non linéaire	20
I-4-1 Polarisation macroscopique.....	20
I-4-2 Polarisation microscopique	21
I-5 Susceptibilités non linéaires	22
I-5-1 Susceptibilité non linéaire du deuxième ordre	22
I-5-2 Susceptibilité non linéaire du troisième ordre.....	25
I-6 Phénomènes d'optique non linéaire.....	26
I-6-1 Origines physiques des non linéarités optiques.....	26
I-6-2 Phénomènes d'optiques non linéaires du deuxième ordre	27
I-6-2-1 Influence de la symétrie	28
I-6-2-2 La Génération de la Seconde Harmonique (SHG).....	28
I-6-2-3 La longueur de cohérence	29
I-6-2-4 Franges de Maker.....	29
I-6-2-5 Importance du concept de l'accord de phase	31
I-6-2-6 La Génération de Différence de Fréquence (DFG).....	31
I-6-2-7 L'Effet électro-optique (Effet Pockels)	32
I-6-3 Phénomènes d'optiques non linéaires du troisième ordre	32
I-6-3-1 La Génération de la Troisième Harmonique (THG).....	32
I-6-3-2 Effet Kerr optique	33
I-6-3-3 L'absorption à deux photons (ADP)	34
Conclusion.....	35
Références du chapitre I.....	36

Liste des Figures

Figure I. 1 : Diagramme du processus SHG (à gauche) et diagramme de niveau d'énergie de SHG (à droite)	29
Figure I. 2 : La variation de la longueur effective L en fonction de l'angle d'incidence	30
Figure I. 3 : Représentation des franges de Maker générés avec une lame de quartz en fonction de l'angle incident de l'onde fondamentale	30
Figure I. 4 : Représentation schématique du déphasage des vecteurs d'ondes	31
Figure I. 5 : L'illustration schématique de processus de la génération de différence de fréquence (DFG)	32
Figure I. 6 : Diagramme du processus THG (à gauche) et diagramme de niveau d'énergie de THG (à droite)	33
Figure I. 7 : Représentation des processus de l'absorption à deux photons (ADP)	34

Liste des Tableaux

Tableau I. 1 : Relation qui lie les indices de contraction i , j et k	24
---	----

Chapitre I :

Introduction à l'Optique Non Linéaire

Introduction

L'interaction entre le champ électromagnétique et la matière, a été envisagée théoriquement dès la fin des années 1920. Les effets optiques non linéaires (ONL) ont été observés dans le domaine des ondes centimétriques dans les années 1950. Ces effets apparaissant dans l'interaction lumière-matière n'ont formé un nouveau domaine d'étude qu'à partir de l'invention du laser en 1960 par le physicien américain Maiman. Après une année de recherche, Franken et ses collaborateurs ont découvert la technique de la génération de la seconde harmonique [1], c'est ce qui a donné naissance au domaine d'optique non linéaire.

Les phénomènes d'optiques non linéaires sont générés lorsque la réponse du matériau à une application d'un champ électrique est non linéaire. Par exemple, la génération de la seconde harmonique se produit comme conséquence de la partie de la réponse atomique qui échelonne quadratiquement avec le champ électrique appliqué. Par conséquent, l'intensité de la lumière générée à la fréquence de la seconde harmonique a tendance à augmenter en fonction du carré de l'intensité de la lumière laser appliquée.

Dans ce premier chapitre, Nous allons commencer par faire un petit rappel sur l'optique linéaire et les équations de Maxwell. Ensuite certaines notions de base en optique non linéaire seront introduites et l'équation d'onde en ONL sera décrite. Les polarisations du second et du troisième ordre seront présentées. Les susceptibilités non linéaires d'ordre deux et trois ainsi que les phénomènes d'ONL seront cités.

I-1 Rappels d'optique linéaire

Le domaine de l'optique est en évolution permanente. En effet, chaque année des progrès sur le traitement des lois de la lumière ainsi que sur les comportements et les propriétés sont réalisés. Ce domaine est intéressant dans plusieurs secteurs tels que la médecine, le secteur militaire, le traitement des données, ...

L'optique se dissocie en deux sous-domaines : l'optique non linéaire qui est le résultat d'une interaction entre un matériau et une lumière avec un champ non négligeable par rapport à l'amplitude du champ électrique atomique ($\approx 10^{10} \text{ V.m}^{-1}$) et l'optique linéaire qui représente le résultat des interactions entre la matière et un champ inférieur au champ électrique atomique. Les phénomènes de l'optique linéaire sont nombreux, parmi eux il y a la diffusion, la réfraction, la réflexion, etc. Dans ce cas, l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente. C'est ce qui est représenté par la loi de Beer-Lambert qui est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse et peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (1.1)$$

Où α désigne le coefficient d'absorption linéaire du milieu (en cm^{-1}) et l représente l'épaisseur du milieu traversé (en cm).

On peut également exprimer la loi de Beer-Lambert dans un milieu homogène et isotrope par cette expression qui relie l'absorbance à la transmittance :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) = \varepsilon l C \quad (1.2)$$

Où A est l'absorbance (sans unité), T désigne la transmittance de la solution (sans unité), ε est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) s'exprimant par une longueur d'onde et une transmittance donnée, et C représente la concentration molaire de la solution (en mol.L^{-1}).

I-2 Introduction à l'optique non linéaire

Le domaine de l'optique non linéaire est basé sur l'étude des interactions entre une lumière de haute intensité, un faisceau laser par exemple, et la matière. Les phénomènes étudiés dans l'optique non linéaire se produisent en raison des modifications des propriétés optiques d'un système matériel sous l'influence d'un champ électrique très intense. Les effets liés à ces modifications donnent lieu à l'apparition de nouvelles fréquences, des changements à l'état de polarisation de phase ou encore la possibilité d'une interaction en ondes électromagnétiques. Ceci qui conduit à l'apparition de plusieurs phénomènes tels que le doublage de fréquence, la somme de fréquence, la différence de fréquence...

Dans ce paragraphe, nous focalisons notre attention sur les effets du second et du troisième ordre décrits par la Génération de la Seconde Harmonique (SHG) pour les effets du second ordre et la Génération de la Troisième Harmonique (THG) ainsi que Z-scan pour les effets du troisième ordre.

I-3 Equation de propagation en optique non linéaire

Pour décrire l'interaction de la lumière avec un milieu optiquement non-linéaire, il est nécessaire d'étudier la propagation d'une onde électromagnétique dans le milieu. C'est pour cela qu'on doit prendre en compte l'interaction entre le champ électromagnétique et le milieu.

Nous commençons par les équations de Maxwell dans un milieu sans charge et électriquement neutre (les deux termes ρ et \vec{J} sont nulles). Ces équations s'écrivent dans le système d'unités SI, sous la forme suivante:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.4)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.5)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.6)$$

$\vec{E}(\vec{r}, t)$ est le vecteur du champ électrique, $\vec{D}(\vec{r}, t)$ représente le vecteur de l'induction électrique, $\vec{B}(\vec{r}, t)$ est le vecteur de l'induction magnétique et $\vec{H}(\vec{r}, t)$ est le vecteur du champ magnétique.

De plus, le vecteur de déplacement électrique $\vec{D}(\vec{r}, t)$ ainsi que le vecteur de l'induction magnétique $\vec{B}(\vec{r}, t)$ sont liés respectivement avec le vecteur du champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et le vecteur du champ magnétique $\vec{H}(\vec{r}, t)$ par les deux relations suivantes:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (1.7)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (1.8)$$

Où \vec{P} est le vecteur de polarisation électrique et μ_0 est la perméabilité du vide.

La combinaison des équations de Maxwell et des équations de constitution permet de déduire l'équation de propagation d'une onde électromagnétique dans le milieu considéré en suivant cette démonstration :

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{\nabla} \times \left(-\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \right) & (1.9) \\
 &= -\frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \times \vec{B}) \\
 &= -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \times \vec{H}) \\
 &= -\frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mu_0 \varepsilon_0 \vec{E} + \mu_0 \vec{P}) \\
 &= -\frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mu_0 \varepsilon_0 \vec{E}) + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \\
 &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}
 \end{aligned}$$

Dans certaines conditions, la relation ci-dessus peut être simplifiée et ce, avec l'aide de l'analyse vectorielle qui permettra la modification du premier terme à gauche.

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}} \vec{E}) - \Delta \vec{E} \quad (1.10)$$

Avec :
$$\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}} \vec{E}) = 0$$

Donc l'équation d'onde en optique non linéaire sera écrite comme suit :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (1.11)$$

Le vecteur de polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$ contient deux parties: une partie linéaire $\vec{P}_L(\vec{r}, t)$ et une autre non linéaire $\vec{P}_{NL}(\vec{r}, t)$ qui est habituellement exprimée en série de Taylor, mais elle est généralement limitée aux termes du deuxième et troisième ordre de cette série.

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}_L(\vec{r}, t) + \vec{P}_{NL}(\vec{r}, t) \quad (1.12)$$

L'équation d'onde en optique non linéaire devient donc :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 (\vec{P}_L(\vec{r}, t) + \vec{P}_{NL}(\vec{r}, t))}{\partial t^2} \quad (1.13)$$

On interprète cette dérivée partielle du vecteur de polarisation non linéaire $\frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}$ comme une mesure de l'accélération des charges qui constituent le milieu étudié. Elle est conforme au théorème de Larmor d'électromagnétisme qui indique que les charges accélérées génèrent des rayonnements électromagnétiques.

I-4 Polarisation et susceptibilité non linéaire

I-4-1 Polarisation macroscopique

Sous l'action d'un champ électrique externe négligeable face à l'amplitude du champ électrique atomique, le matériau qui est un ensemble de particules chargées (électrons, ions et noyaux) commence à se polariser d'une façon proportionnelle au vecteur du champ électrique \vec{E} . Cette polarisation est due à la déformation et à l'orientation des nuages électroniques liés à la force de Lorentz. Sous l'action de cette force, les noyaux qui sont des charges positives se déplacent dans le même sens que celui du champ électrique alors que les électrons qui sont les charges négatives se déplacent dans son sens inverse.

L'équation reliant le vecteur du champ électrique négligeable face à l'amplitude du champ électrique atomique et le vecteur de polarisation électrique s'écrit comme suit :

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad (1.14)$$

Avec ε_0 représentant la permittivité du vide et $\chi^{(1)}$ la susceptibilité d'ordre 1 qui est liée aux propriétés optiques linéaires telles que la réflexion, la réfraction et la diffusion de la lumière. Elle est liée par l'équation suivante à la permittivité électrique relative du matériau.

$$\chi^{(1)} = \varepsilon_r - 1 \quad (1.15)$$

L'expression de la polarisation qui est linéairement proportionnelle au champ électrique appliqué représente le cas de l'optique linéaire où les interactions classiques interviennent telles que la réfraction et la réflexion.

Pour le cas de l'optique non linéaire où le champ électrique est supérieur à celui du champ électrique atomique, une dépendance non linéaire des paramètres optiques sur le champ

électrique peut se produire. La réponse optique sera décrite en généralisant l'équation (1.12) et en exprimant le vecteur de polarisation \vec{P} comme une série de puissances de la force du vecteur de champ électrique appliquée et ce après l'ajout des termes d'ordres supérieurs du développement de Taylor exprimé par l'équation suivante $\vec{P}(r, t) = f(\vec{E}(r, t))$.

L'équation (1.12) sera écrite comme suit :

$$\begin{aligned}\vec{P}(t) &= \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \dots + \chi^{(n)} \vec{E}^n(t)] \\ &\equiv \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t) + \dots + \vec{P}^{(n)}(t)\end{aligned}\quad (1.16)$$

Avec $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire, alors que $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ et $\chi^{(n)}$ représentent les susceptibilités non linéaires du deuxième, troisième et du nième ordre respectivement et $\vec{P}^{(1)}(t)$ est le vecteur de polarisation du premier ordre, $\vec{P}^{(2)}(t)$, $\vec{P}^{(3)}(t)$ et $\vec{P}^{(n)}(t)$ sont respectivement les vecteurs des polarisations du second ordre, du troisième ordre et du nième ordre. L'unité de la susceptibilité du nième ordre $\chi^{(n)}$ est $(\text{m/V})^{n-1}$.

Nous nous intéressons par la suite aux non-linéarités optiques du deuxième et du troisième ordre et plus précisément aux susceptibilités non linéaires du deuxième ordre $\chi^{(2)}$ et celle du troisième ordre $\chi^{(3)}$.

I-4-2 Polarisation microscopique

Dans le cas de la polarisation microscopique, le champ électrique extérieur influe sur le nuage électronique de chaque atome en créant un moment dipolaire induit. Le vecteur de polarisation microscopique est lié au vecteur du moment dipolaire par l'équation suivante: $\vec{P}_m = N\vec{p}$.

N représente le nombre des molécules par unité de volume ou encore la densité volumique des particules. La polarisation microscopique est liée au vecteur du champ électrique local \vec{E}_{loc} (champ local de Lorentz) par cette équation :

$$\vec{P}_m = N(\alpha \vec{E}_{loc} + \beta \vec{E}_{loc}^2 + \gamma \vec{E}_{loc}^3 + \dots) \quad (1.17)$$

Avec α le tenseur de polarisabilité linéaire et β et γ représentant les hyperpolarisabilités non linéaires du premier et du deuxième ordre respectivement.

La polarisation s'écrit en fonction du champ électrique local qui représente un champ électrique actif et qui est appliqué pour chaque molécule.

Le vecteur du champ électrique local peut être relié au vecteur du champ électrique atomique en utilisant l'approximation de Lorentz et est exprimé par l'équation suivante :

$$\vec{E}_{loc} = l\vec{E} \quad (1.18)$$

Où l désigne le facteur de correction du champ local de Lorentz qui intervient à l'endroit de la molécule et qui s'écrit comme suit :

$$l = \frac{n_0^2 + 2}{3} \quad (1.19)$$

Avec n_0 l'indice de réfraction linéaire du milieu étudié.

I-5 Susceptibilités non linéaires

I-5-1 Susceptibilité non linéaire du deuxième ordre

La susceptibilité non linéaire d'ordre 2 est un tenseur de rang trois constitué de 27 composantes, qui sont représentées par une matrice tridimensionnelle de coefficients $\chi^{(2)}_{ijk}$ suivant les axes du repère cartésien optique x , y et z . Elle représente les phénomènes de la génération de la seconde harmonique, la génération de la somme et de la différence de fréquences, l'effet Pokels,

Supposons pouvoir représenter le vecteur du champ électrique de l'onde optique sous forme d'une somme discrète d'un certain nombre de composantes de fréquence comme suit :

$$\vec{E}(z, t) = \sum_n \vec{E}_n(z, t) \quad (1.20)$$

La sommation dans cette équation doit être prise uniquement pour les fréquences positives.

Avec :

$$\vec{E}_n(z, t) = E_n(r)e^{-i\omega t} + c. c \quad (1.21)$$

Où le $c. c$ représente le complexe conjugué. Cette équation est supposée décrire une onde monochromatique de pulsation ω , qui se propage suivant l'axe z et qui pénètre un milieu non centro-symétrique.

Nous définissons maintenant les composantes du tenseur de susceptibilité du second ordre d'une manière générale $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_{n+m}, \omega_n, \omega_m)$ comme des constantes de proportionnalité reliant l'amplitude de la polarisation non linéaire en fonction du produit des amplitudes du champ et qui s'écrit comme suit :

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \sum_{nm} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (1.22)$$

Les indices i, j et k se réfèrent aux composantes cartésiennes des champs. La notation (nm) indique que, lorsqu'on effectue la sommation de n et m, la somme $\omega_n + \omega_m$ doit être maintenue fixe.

L'équation de la polarisation du second ordre (1.20) peut être écrite d'une manière simple sous cette forme :

$$P_{2\omega} = \varepsilon_0 \chi^2 \vec{E}_\omega \vec{E}_\omega \quad (1.23)$$

Cette équation peut s'écrire sous une autre forme [2] :

$$P_{2\omega}(t) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E E^* + \varepsilon_0 \chi^{(2)} (E^2 e^{-2i\omega t} + c.c) \quad (1.24)$$

L'apparition du terme de pulsation 2ω est liée à la génération de la seconde harmonique.

La commutativité des produits $E_j(\omega) E_k(\omega) = E_k(\omega) E_j(\omega)$ autorise la réduction du nombre de composantes indépendantes à 18 composantes et permet d'écrire la polarisation sous la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} P_x(\omega) \\ P_y(\omega) \\ P_z(\omega) \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.25)$$

La démonstration de la symétrie du tenseur $\chi^{(2)}$ par rapport aux permutations des trois indices ijk du repère (x, y, z) effectué par Kleinman [3] permet d'écrire :

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{kji} \quad (1.26)$$

Il ne reste dans ce cas que 10 composantes du tenseur qui sont indépendantes. Et donc les composantes de la polarisation non linéaire du deuxième ordre peuvent être simplifiées sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} P_x(\omega) \\ P_y(\omega) \\ P_z(\omega) \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{112} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{122} \\ \chi_{113} & \chi_{223} & \chi_{333} & \chi_{233} & \chi_{313} & \chi_{123} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.27)$$

Nous pouvons simplifier les composantes du tenseur de susceptibilité non linéaire du deuxième ordre en introduisant une notation contractée d_{il} qui est reliée à la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre par cette équation :

$$d_{il} = \frac{\chi_{ijk}}{2} \quad (1.28)$$

Avec j, k et l sont reliés comme signalé dans le tableau ci-dessous [4] :

Tableau I. 1 : Relation qui lie les indices de contraction i, j et k

jk	11	22	33	23=32	13=31	12=21
l	1	2	3	4	5	6

En se basant sur la relation qui lie les indice j, k et l et en tenant compte de la relation (1.28), nous réécrivons la polarisation non linéaire du deuxième ordre de l'équation (1.27) sous cette forme :

$$\begin{bmatrix} P_x(\omega) \\ P_y(\omega) \\ P_z(\omega) \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.29)$$

I-5-2 Susceptibilité non linéaire du troisième ordre

Soit trois ondes monochromatiques de pulsation respectivement ω_1, ω_2 et ω_3 traversant un milieu non linéaire, l'expression du vecteur du champ électrique sera écrit comme suit:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \vec{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + c. c \quad (1.30)$$

Nous pouvons écrire la polarisation non linéaire du troisième ordre sous cette forme:

$$P_i^{(3)}(t) = \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l(t) \quad (1.31)$$

Cette polarisation contient 44 composantes, dont 22 fréquences qui ont la même direction de propagation des ondes et les 22 autres fréquences qui ont une direction inverse. Ces fréquences sont comme suit :

$$\begin{aligned} &\omega_1, \omega_2, \omega_3, 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), (\omega_2 + \omega_3 - \omega_1), \\ &(\omega_1 + \omega_3 - \omega_1), (2\omega_1 \pm \omega_3), (2\omega_1 \pm \omega_2), (2\omega_2 \pm \omega_3), (2\omega_2 \pm \omega_1), \\ &(2\omega_3 \pm \omega_2), (2\omega_3 \pm \omega_1) \end{aligned} \quad (1.32)$$

Le tenseur de la susceptibilité électrique du troisième ordre $\chi_{ijkl}^{(3)}$ représente un tenseur de rang 4 qui contient au total 81 composantes. Cela signifie que lorsque l'on veut déterminer la susceptibilité non linéaire du troisième ordre du milieu étudié, nous cherchons à trouver toutes les composantes du tenseur de la susceptibilité du troisième ordre i, j, k, l qui sont les axes cristallographiques du matériau étudié.

Cette susceptibilité donne une description des effets optiques non linéaires du troisième ordre.

Cette expression du tenseur de la susceptibilité non linéaire $\chi_{ijkl}^{(3)}$ sera simplifiée pour avoir des valeurs non nulles et indépendantes [5]. Dans certains travaux basés sur les propriétés optiques et les processus non linéaires du troisième ordre, sont représentées toutes les simplifications du tenseur non linéaire du troisième ordre pour chacune des classes cristallographiques.

Pour le cas des milieux isotropes, le tenseur possède les caractéristiques de symétries représentées par ces équations :

$$\begin{aligned}
 \chi_{xxxx} &= \chi_{yyyy} = \chi_{zzzz} = \chi_{xxyy} + \chi_{xyxy} + \chi_{xyyx} \\
 \chi_{yyzz} &= \chi_{zzyy} = \chi_{zzxx} = \chi_{xxzz} = \chi_{xxyy} = \chi_{yyxx} \\
 \chi_{yzyz} &= \chi_{zyzy} = \chi_{zxzx} = \chi_{xzzx} = \chi_{xyxy} = \chi_{yxxy} \\
 \chi_{yzzy} &= \chi_{zyyz} = \chi_{zxzx} = \chi_{xzzx} = \chi_{xyyx} = \chi_{yxxy}
 \end{aligned} \tag{1.33}$$

Le tenseur de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre $\chi_{ijkl}^{(3)}$ ne contient donc que trois composantes qui sont indépendantes les unes des autres : χ_{xxyy} , χ_{xyxy} et χ_{xyyx} .

En effet, les composantes du tenseur de la susceptibilité non linéaire sont généralement complexes et s'écrivent sous la forme d'une sommation d'une partie réelle $\chi'^{(3)}$ (lié aux variations non linéaires de l'indice de réfraction) et une partie imaginaire $\chi''^{(3)}$ (responsable des phénomènes liés à l'absorption non linéaire de la lumière) :

$$\chi^{(3)} = \chi'^{(3)} + i \chi''^{(3)} \tag{1.34}$$

Avec :

$$\chi'^{(3)} = \left(\frac{4n_0^2 \epsilon_0 c}{3} \right) n_2 \quad \text{et} \quad \chi''^{(3)} = \left(\frac{n_0^2 \epsilon_0 c \lambda}{3\pi} \right) \beta \tag{1.35}$$

Où n_2 désigne l'indice de réfraction non linéaire du milieu et β représente le coefficient d'absorption non linéaire du milieu étudié.

I-6 Phénomènes d'optique non linéaire

I-6-1 Origines physiques des non linéarités optiques

Lorsqu'un milieu non linéairement actif, qui peut être considéré comme un ensemble de particules de différentes charges (négatives ou positives), est placé dans un champ électrique associé à un champ électromagnétique, les charges tendent à se déplacer : les charges positives dans le sens du champ électrique et les charges négatives dans le sens opposé. Ces déplacements élémentaires des charges donnent naissance à un moment dipolaire électrique induit dans le milieu qui est une polarisation.

Si le champ électrique est supposé assez intense pour que son amplitude soit non négligeable face à l'amplitude du champ électrique atomique du milieu, alors le champ électrique appliqué écarte les charges de plus en plus loin de leur position d'équilibre. A cet effet, le milieu peut apporter des contributions à l'origine de phénomènes ONL du deuxième ou du troisième ordre.

L'origine des grandes réponses d'optique non linéaires d'ordre deux et trois dans des matériaux qui sont constitués essentiellement de chaînes carbonées conjuguées, est lié à plusieurs mécanismes tels que la délocalisation des nuages électroniques, la réorientation moléculaire, l'électrostriction (contraction de la matière) et les contributions thermiques. D'autres contributions à la réponse non linéaire peuvent coexister mais on peut les minimiser (voir les éliminer) en choisissant bien le type d'expérience et les conditions expérimentales appropriées [6].

I-6-2 Phénomènes d'optiques non linéaires du deuxième ordre

Les phénomènes d'optiques non linéaires se produisent lorsque la réponse d'un système matériel à un champ optique appliqué dépend d'une manière non linéaire de la force du champ optique. Parmi les phénomènes d'optique non linéaire du deuxième ordre, il y a la génération de la seconde harmonique (SHG) qui se produit comme conséquence de la partie de la réponse atomique qui est proportionnelle quadratiquement avec l'amplitude du champ optique appliqué.

En conséquence, l'intensité du faisceau généré à la fréquence de la seconde harmonique, est proportionnelle au carré de l'intensité de la lumière laser appliquée.

Ils existent d'autres processus optiques non linéaires du second ordre, comme l'interaction de deux ondes de pulsations différentes ω_1 et ω_2 générant une troisième onde de pulsation ω_3 . D'une autre manière, ils proviennent d'une source de polarisation non linéaire du second ordre du matériau ainsi éclairé. Ces processus optiques non linéaires du second ordre sont représentés par la génération de somme de fréquence (SFG), la génération de différence de fréquence (DFG), l'Effet électro-optique (Effet Pockels) et l'amplification paramétrique.

Ces effets non-linéaires sont corrélés à la symétrie du milieu car dans des milieux centrosymétriques (possédant un centre d'inversion) la réponse non linéaire du deuxième ordre est nulle.

I-6-2-1 Influence de la symétrie

Si on applique un champ électrique \vec{E} dans un matériau, on obtient une polarisation non linéaire du deuxième ordre qui s'écrit comme suit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} \quad (1.36)$$

Dans le cas d'un matériau centro-symétrique (c'est-à-dire qui possède un centre d'inversion), les propriétés électroniques du matériau sont invariantes par symétrie. Ceci peut nous conduire à transformer le vecteur de polarisation $\vec{P} \rightarrow -\vec{P}$ ainsi que le vecteur de champ électrique $\vec{E} \rightarrow -\vec{E}$. D'après l'équation de polarisation (1.36), on peut donc en déduire que $\chi^{(2)} \rightarrow -\chi^{(2)}$, cependant dans un matériau centro-symétrique la susceptibilité non linéaire reste invariante sous l'effet de la symétrie ponctuelle, c'est-à-dire que $\chi^{<2>} = -\chi^{<2>}$. Pour avoir cette dernière égalité, il faut donc que $\chi^{<2>} = 0$.

Généralement, dans les matériaux centro-symétriques, la réponse non-linéaire du deuxième ordre est absolument nulle. Le raisonnement peut évidemment s'étendre à toutes les susceptibilités non-linéaires d'ordre pair.

I-6-2-2 La Génération de la Seconde Harmonique (SHG)

La génération de la deuxième harmonique ou de rayonnement à la fréquence double a été, et est encore, très largement étudiée en physique. Elle résulte de la densité de polarisation $\vec{P}(2\omega)$ oscillant à cette fréquence. Elle est induite par un champ électrique fondamental $\vec{E}(\omega)$ et par un tenseur de susceptibilité de deuxième ordre de rang trois $\chi^{(2)}_{ijk}$. Ce phénomène consiste à générer une onde de pulsation double 2ω à partir d'un rayonnement incident à la pulsation ω . Au niveau énergétique, il permet d'avoir une énergie du photon résultant qui sera égale à la somme des énergies des deux photons de départ. Son processus est schématisé dans la figure I.1.

Dans notre cas, on utilise cette technique, notamment pour générer de la lumière verte à 532 nm à partir d'un laser infrarouge de longueur d'onde égale à 1064 nm.

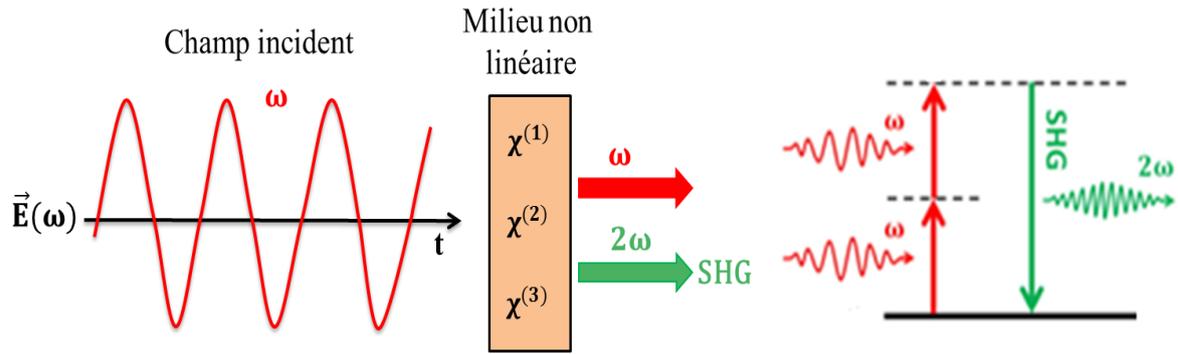


Figure I. 1 : Diagramme du processus SHG (à gauche) et diagramme de niveau d'énergie de SHG (à droite)

I-6-2-3 La longueur de cohérence

La longueur de cohérence caractérise la différence de phase entre l'onde libre et l'onde liée, c'est-à-dire la distance selon laquelle la fréquence de rayonnement souhaitée est générée dans le matériau. Dans le cas de la génération de la seconde harmonique, la longueur de cohérence est égale à la différence entre deux chemins optiques correspondant à un maximum et un minimum successifs de l'intensité de la deuxième harmonique [7]. Dans ce cas-là, l'onde libre et l'onde liée ont un déphasage de π , donc la longueur de cohérence peut s'écrire en fonction de la différence des longueurs d'ondes des deux faisceaux (incident et généré) sous la forme suivante :

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_\omega)} \quad (1.37)$$

Où Δk représente la différence des longueurs d'ondes générées et fondamentales, $n_{2\omega}$ et n_ω sont des indices de réfraction de l'onde de l'harmonique générée et fondamentale respectivement. D'après l'équation (1.37), la longueur de cohérence est inversement proportionnelle à la différence d'indices de réfraction. Ce qui montre que pour une grande différence d'indices de réfraction, on obtient une longueur de cohérence petite. Par conséquent, dans le cas de matériaux non linéaires, cette longueur de cohérence est micrométrique (typiquement quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres) [8].

I-6-2-4 Franges de Maker

La technique des franges de Maker caractérise une variation de la longueur du chemin optique dans l'échantillon lorsqu'il subit un mouvement rotationnel autour d'un axe perpendiculaire à l'axe du faisceau de pompage. Cette technique a été observée pour la première fois par Maker

et *al.* [9]. Le but de cette technique est de mesurer les coefficients non linéaires d'un matériau. Ceci est fait par l'enregistrement du signal harmonique généré dans l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de pompage.

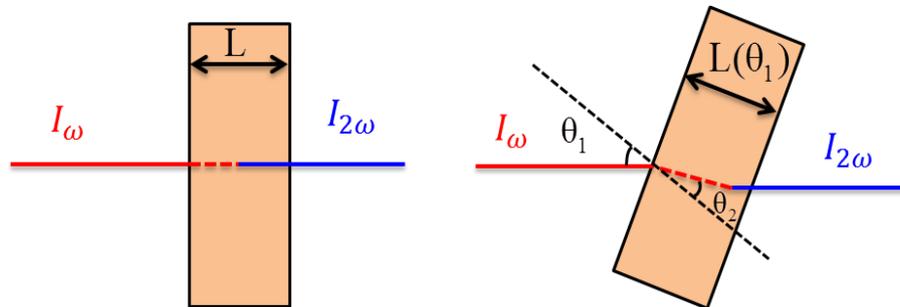


Figure I. 2 : La variation de la longueur effective L en fonction de l'angle d'incidence

L'explication théorique de la technique des franges de Maker a été donnée pour la première fois par Jerphagnon et Kurtz [10]. Leur développement n'est strictement valable que pour les matériaux isotropes ou pour les cristaux uniaxiaux pour lesquels les ondes fondamentales et les ondes harmoniques générées sont parallèles ou perpendiculaires à l'axe optique.

La condition nécessaire pour avoir un signal harmonique généré lorsque l'on fait varier la longueur effective L du milieu traversé par l'onde fondamentale, est lorsque la longueur effective L est plus grande que la longueur de cohérence L_c . Dans ce cas, l'intensité générée présente une suite alternée de maxima et de minima formant ce qu'on nomme des franges de Maker. La figure ci-dessous, représente un exemple de franges de Maker générés avec une lame de quartz en fonction de l'angle incident de l'onde fondamentale.

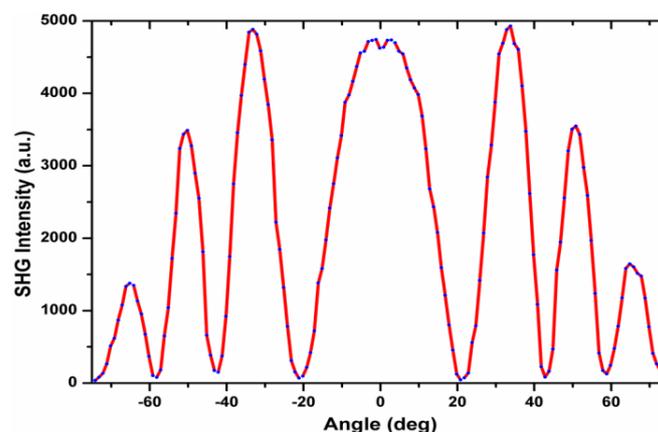


Figure I. 3 : Représentation des franges de Maker générés avec une lame de quartz en fonction de l'angle incident de l'onde fondamentale

I-6-2-5 Importance du concept de l'accord de phase

La condition d'accord de phase est nécessaire pour l'amélioration de l'efficacité des processus d'optique non linéaire [8]. Par exemple, dans le cas de la génération de la seconde harmonique, deux ondes oscillent dans le milieu, une onde libre ou générée qui a une fréquence 2ω avec un vecteur d'onde $\vec{K}(2\omega)$ et une onde forcée créée au passage de l'onde fondamentale. Cette onde forcée a une fréquence ω avec un vecteur d'onde $\vec{K}(\omega)$. La condition pour être en transfert d'énergie maximum lors de la génération de la seconde harmonique est : $\Delta K = 0$. C'est-à-dire lorsque les deux ondes (libre et forcée) oscilleront en phase. Cette condition est appelée accord de phase.

Dans ce cas, l'équation de l'accord de phase s'écrit sous la forme suivante :

$$2\vec{K}(\omega) - \vec{K}(2\omega) = \vec{0} \quad (1.38)$$

Ceci nous permet d'écrire aussi la condition de phase en fonction des indices sous la forme suivante :

$$n(2\omega) - n(\omega) = 0 \quad (1.39)$$

Avec $n(2\omega)$ et $n(\omega)$ représentent les indices des deux ondes : doublées et fondamentales.

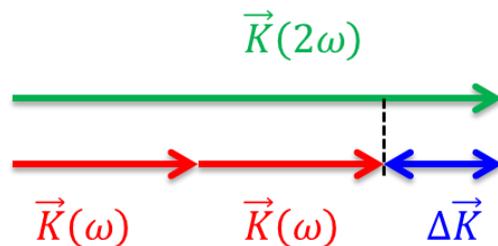


Figure I. 4 : Représentation schématique du déphasage des vecteurs d'ondes

I-6-2-6 La Génération de Différence de Fréquence (DFG)

La génération de différence de fréquence, appelé aussi génération paramétrique, est un processus correspondant au processus inverse de la génération de somme de fréquence. Il est caractérisé par l'interaction de deux faisceaux d'entrée de fréquences ω_3 et ω_1 et résultant d'un champ optique avec une fréquence $\omega_2 = \omega_3 - \omega_1$, qui représente la différence des deux

champs. Les oscillateurs paramétriques optiques s'appuient sur cet effet non linéaire pour générer des lasers accordables en longueur d'onde [11,2].

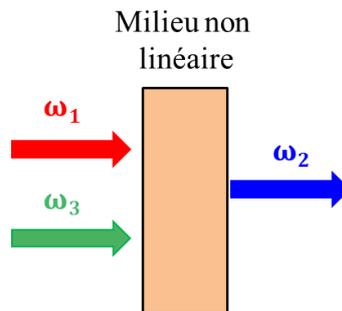


Figure I. 5 : L'illustration schématique de processus de la génération de différence de fréquence (DFG)

I-6-2-7 L'Effet électro-optique (Effet Pockels)

L'effet de Pockels concerne le changement de l'indice de réfraction non linéaire d'un matériau sous l'action d'un champ intense. Ce matériau est placé dans un champ à basse fréquence ou dans un champ électrique statique (dc). L'effet électro-optique peut avoir lieu seulement pour les matériaux qui sont non centro-symétriques. Ce type d'effet est utilisé notamment pour la création de lames à retard par exemple la cellule de Pockels [12].

I-6-3 Phénomènes d'optiques non linéaires du troisième ordre

Dans ce paragraphe, nous allons décrire quelques phénomènes non linéaires du troisième ordre liés au terme du troisième ordre de la susceptibilité non linéaire. La non linéarité d'ordre trois est responsable de plusieurs effets non linéaires comme la génération de la troisième harmonique, l'effet Kerr optique, le mélange à quatre ondes dégénérées et les diffusions Raman et Brillouin stimulées.

I-6-3-1 La Génération de la Troisième Harmonique (THG)

Le processus de la génération de la troisième harmonique (THG) ou le triplage de fréquence consiste à produire à l'aide d'une onde fondamentale de fréquence ω une nouvelle onde avec une fréquence triple 3ω . Cela veut dire qu'à l'aide d'une onde fondamentale on peut générer une nouvelle longueur d'onde trois fois plus petite. D'une autre manière, trois photons d'énergie $h\nu$ sont absorbés et donnent lieu à la création d'un photon d'énergie triple $3h\nu$. Contrairement à la génération de la seconde harmonique, la génération de la troisième harmonique ne nécessite pas la condition de la symétrie, donc la THG est susceptible de se

produire dans n'importe quel matériau. Comme auparavant pour la SHG, il est primordial d'avoir la condition de l'accord de phase entre le faisceau fondamental et le faisceau naissant de la troisième harmonique. La figure ci-dessous décrit le processus de THG.

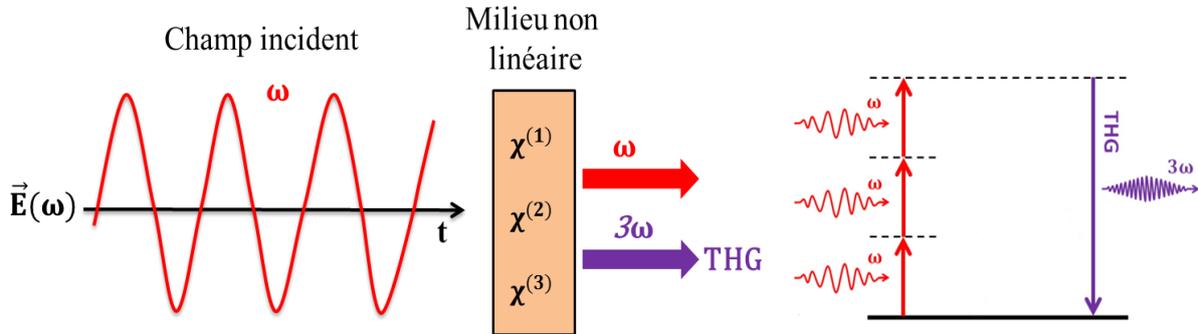


Figure I. 6 : Diagramme du processus THG (à gauche) et diagramme de niveau d'énergie de THG (à droite)

I-6-3-2 Effet Kerr optique

L'effet Kerr optique est un processus non linéaire du troisième ordre correspondant à une biréfringence optique photo-induite. C'est une variation de l'indice de réfraction qui est due à l'effet de réorientation moléculaire vers le plan de polarisation d'une lumière laser incidente. Sur cette base, on peut obtenir la susceptibilité optique non linéaire de troisième ordre $\chi^{(3)}$ d'un matériau [13]. L'anisotropie optique créée dans le système par une lumière laser linéairement polarisée définit ce qu'on a appelé le milieu Kerr dans lequel l'indice de réfraction n est proportionnel à l'intensité de la lumière d'excitation donc au carré du champ électrique appliqué. Cette proportionnalité est représentée par cette équation [14].

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1.40)$$

Où n est l'indice de réfraction du milieu, n_0 est l'indice de réfraction de faible intensité, n_2 est le coefficient d'indice de réfraction non linéaire (proportionnel à la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$), et I est l'intensité de la lumière d'excitation. La quantité qui caractérise l'effet Kerr du support est connue sous le nom de constante Kerr B en $[mV^{-2}]$ [15] et qui est définie par:

$$B = \frac{\Delta n}{\lambda \langle E^2 \rangle} \quad (1.41)$$

Où les crochets représentent une moyenne temporelle du champ électrique d'excitation E et λ sa longueur d'onde [7].

I-6-3-3 L'absorption à deux photons (ADP)

Comme son nom l'indique, le processus d'absorption à deux photons (ADP) correspond à l'absorption simultanée de deux photons par un système. Ce phénomène a été prédit théoriquement par Maria Goeppert-Mayer en 1931 [16]. Au début des années 1960, c'est-à-dire après l'avènement du premier laser, ce phénomène a été démontré expérimentalement par Kaiser et Garrett [17,18] en éclairant un cristal de fluorure de calcium CaF_2 dopé à l'euporium Eu^{2+} à l'aide d'un laser à rubis, de longueur d'onde 694.3 nm.

Deux types de processus d'ADP sont possibles : dans le cas dégénéré, les deux photons absorbés sont de même énergie, alors que dans le cas non dégénéré leurs énergies sont différentes.

Cet effet non linéaire du troisième ordre peut être représenté comme l'absorption progressive de deux photons : dans la première étape, un photon est absorbé par un système qui est généralement à l'état fondamental, ce qui lui permet d'atteindre un état excité virtuel. Dans cet état excité virtuel, le composé peut alors absorber un second photon d'énergie identique ou différente de celle du premier pour atteindre un état excité réel comme illustré dans la figure suivante :

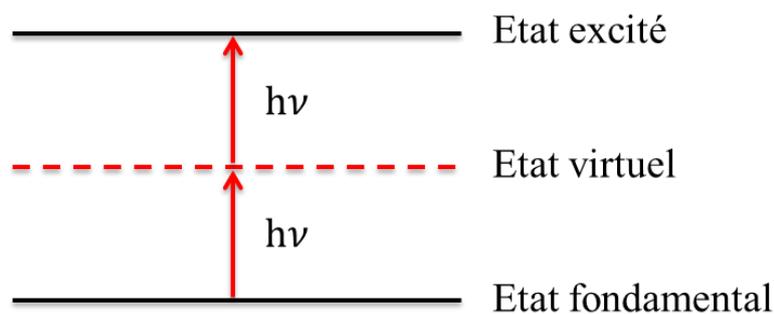


Figure I. 7 : Représentation des processus de l'absorption à deux photons (ADP)

Le phénomène d'absorption à deux photons a été utilisé dans différentes applications telles que la limitation optique, la micro-fabrication à trois dimensions et la photothérapie dynamique [19].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une introduction à l'optique non linéaire en décrivant les notions de bases nécessaires à la compréhension des phénomènes non-linéaires du second et du troisième ordre, et ce en se basant sur les équations de Maxwell. Nous avons également fait une description de l'équation d'onde en ONL. Nous avons décrit la polarisation microscopique et macroscopique, qui est la somme de deux composantes linéaire et non linéaire, ainsi que la susceptibilité de deuxième et troisième ordre. Et enfin, nous avons présenté les phénomènes du deuxième et du troisième ordre ainsi que les origines physiques de la non linéarité optique.

Dans ce présent travail de thèse, nous nous consacrerons plus particulièrement à l'étude des propriétés non linéaires du deuxième et troisième ordre de composés organiques et organométalliques.

Références du chapitre I

- [1] P. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *Physical Review Letters*. 7 (1961) 118.
- [2] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, 2008.
- [3] D.A. Kleinman, Nonlinear dielectric polarization in optical media, *Physical Review*. 126 (1962) 1977.
- [4] R.D. Guenther, *Modern Optics*, Edición: 1, John Wiley & Sons Inc, New York, 1990.
- [5] Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, 1984.
- [6] M.G. Papadopoulos, A.J. Sadlej, J. Leszczynski, eds., *Non-linear optical properties of matter: from molecules to condensed phases*, Springer, Dordrecht, 2006.
- [7] P. Günter, *Nonlinear Optical Effects and Materials*, Springer Berlin Heidelberg : Imprint : Springer, Berlin, Heidelberg, 2000.
<http://public.ebib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3088781> (accessed October 10, 2017).
- [8] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, 3rd edition, Springer, Berlin, 1999.
- [9] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage, Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics, *Physical Review Letters*. 8 (1962) 21.
- [10] J. Jerphagnon, S.K. Kurtz, Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals, *Journal of Applied Physics*. 41 (1970) 1667–1681. doi:10.1063/1.1659090.
- [11] R.L. Sutherland, D.G. McLean, S. Kirkpatrick, *Handbook of nonlinear optics*, 2nd ed., and expanded, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [12] P.N. Prasad, *Introduction to biophotonics*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2003.
- [13] K. Kasatani, Subpicosecond degenerate four-wave mixing and optical Kerr effect of organic dyes in excited states, *Journal of Luminescence*. 87 (2000) 889–891. doi:10.1016/S0022-2313(99)00459-7.
- [14] C.-C. Hsu, S.-S. Hu, T.-J. Chen, C.-Y. Lin, S.-Y. Tsai, J.-J. Wu, The essentials of the Kerr effect for polymer-stabilized blue phase liquid crystal, *Optics Communications*. 322 (2014) 78–81. doi:10.1016/j.optcom.2014.02.022.

- [15] A. Szukalski, K. Haupa, A. Miniewicz, J. Mysliwiec, Photoinduced Birefringence in PMMA Polymer Doped with Photoisomerizable Pyrazoline Derivative, *The Journal of Physical Chemistry C*. 119 (2015) 10007–10014. doi:10.1021/acs.jpcc.5b01947.
- [16] M. Göppert-Mayer, Über elementarakte mit zwei quantensprüngen, *Annalen Der Physik*. 401 (1931) 273–294.
- [17] W. Kaiser, C.G. Garrett, Two-Photon Excitation in CaF₂: Eu²⁺, *Physical Review Letters*. 7 (1961) 229–231. doi:10.1103/PhysRevLett.7.229.
- [18] I.D. Abella, Optical Double-Photon Absorption in Cesium Vapor, *Phys. Rev. Lett.* 9 (1962) 453–455. doi:10.1103/PhysRevLett.9.453.
- [19] M. Pawlicki, H.A. Collins, R.G. Denning, H.L. Anderson, Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes, *Angewandte Chemie International Edition*. 48 (2009) 3244–3266. doi:10.1002/anie.200805257.

Chapitre II

Techniques et montages expérimentaux pour la caractérisation des propriétés optiques linéaires et non linéaires

Chapitre II

Table des matières

Chapitre II Techniques et montages expérimentaux pour la caractérisation des propriétés optiques linéaires et non linéaires

Introduction.....	41
II-1 Techniques de préparation des couches minces.....	41
II-1-1 Spin-coating	42
II-1-2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	43
II-1-3 Ablation laser pulsé.....	43
II-2 L'orientation des chromophores par effet Corona	44
II-3 Technique de la génération de la seconde harmonique (SHG).....	45
II-3-1 Définition	45
II-3-2 Montage Expérimental.....	45
II-3-3 Modèles théoriques pour calculer la susceptibilité non linéaire d'ordre deux.....	46
II-3-3-1 Modèle de Lee	47
II-3-3-2 Modèle de Kurtz et Perry.....	47
II-3-3-3 Model de Jerphagnon et Kurtz.....	48
II-3-3-4 Modèle de Herman et Hayden	49
II-4- Technique de la génération de la troisième harmonique (THG).....	50
II-4-1 Définition	50
II-4-2 Montage Expérimental.....	50
II-4-3 Modèles théoriques pour calculer la susceptibilité non linéaire d'ordre trois	51
II-4-3-1 Modèle de Reintjes	51
II-4-3-2 Modèle de Kajzar et Messier	55
II-4-3-3 Modèle de Kubodera et Kobayashi	57
II-5 Technique Z-scan.....	58
II-5-1 Définition	58
II-5-2 Montage expérimental	59
II-5-3 Closed Z-scan.....	60
II-5-4 Open Z-scan	62
Conclusion	64
Références du chapitre II.....	66

Liste des Figures :

Figure II. 1 : Illustration des étapes de déposition en couches minces par la technique de spin-coating	42
Figure II. 2 : Schéma expérimental du montage de la chambre à vide de la technique du PVD.....	43
Figure II. 3 : Schéma du dispositif expérimental pour la technique de corona poling (à gauche) et cycle associé (à droite)	45
Figure II. 4 : Le montage expérimental de mesure de la génération de la seconde harmonique : (BS) lame séparatrice, (P) polariseur, (Phs) photodiodes, ($\lambda/2$) lame demi-onde, (L) lentille, (RS) platine de rotation, (F) filtre, (PMT) photomultiplicateur à tube	46
Figure II. 5 : Le montage expérimental de mesures de la génération de la seconde harmonique : (BS) lame séparatrice, (P) polariseur, (Phs) photodiodes, ($\lambda/2$) lame demi-onde, (L) lentille, (RS) platine de rotation, (F) filtre, (PMT) photomultiplicateur à tube	51
Figure II. 6 : Illustration du dispositif expérimental pour la technique Z-scan.....	60
Figure II. 7 : Courbes de transmission non-linéaire normalisées obtenues par Z-scan fermée	60
Figure II. 8 : Courbes de transmission non-linéaire normalisées obtenues par Z-scan ouverte	63

Chapitre II :

Techniques et montages expérimentaux pour la caractérisation des propriétés optiques linéaires et non linéaires

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les techniques de déposition en couches minces qui sont : la technique de spin-coating, la technique du dépôt physique en phase vapeur (PVD) et la technique ablation laser pulsé (PLD). Les techniques expérimentales en optique non linéaire ainsi que leurs montages expérimentaux seront détaillés. Ces techniques qui sont : la technique de la Génération de la Seconde Harmonique (SHG), la technique de Génération de la Troisième Harmonique et la technique Z-scan, sont utilisées pour déterminer les propriétés optiques non linéaires de molécules étudiées en se basant sur des modèles théoriques pour la SHG et la THG.

II-1 Techniques de préparation des couches minces

Il existe plusieurs techniques de déposition en couches minces. Chaque technique a ses propres conditions d'utilisation ainsi que le type de substrats qu'on peut y utiliser. Dans cette partie, nous citons les différentes techniques de préparation des films minces utilisés dans notre travail. Ces techniques sont: la technique de spin-coating, la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) et la technique de déposition par ablation laser (PLD).

Avant l'étape de déposition en couches minces, les substrats sont d'abord nettoyés et leur nettoyage dépend de leur nature. Pour les substrats en verre, le nettoyage se fait en utilisant successivement des bains à ultrasons de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol. Enfin, les verres sont séchés dans un four à 100°C pendant au moins deux heures. Ces étapes ont pour conséquence d'éliminer toutes les impuretés qui peuvent exister dans les substrats en verre, ce qui va aider à la formation des films minces de bonne qualité.

II-1-1 Spin-coating

Le spin-coating [1,2] est une technique permettant la réalisation des couches minces par évaporation d'une solution déposée sur un substrat. Cette technique est basée sur la centrifugation. Les substrats utilisés pour cette technique sont des lames en verre. L'avantage de cette technique est la facilité, la rapidité de sa mise en œuvre, son coût qui n'est pas trop cher par rapport aux autres techniques de déposition, de plus elle ne nécessite qu'une très petite quantité du matériau pour former le film mince [3].

Cette technique se base sur le dépôt de quelques gouttes de la solution du composé dissout dans un solvant (choisi selon la solubilité de la molécule à déposer) sur un substrat en verre qui est fixé sur la platine de rotation sous vide. Le film mince est alors obtenu après la rotation de la platine de rotation avec un nombre de tours par minute bien déterminé et programmé à l'avance.

Les trois étapes importantes de cette technique sont illustrées sur la figure ci-dessous :

- 1 Dépôt de la solution sur le substrat,
- 2 Départ de la rotation directement après le dépôt de la solution pour que la solution ne s'évapore pas rapidement et avec une rotation assez lente et constante de la platine de rotation afin d'étaler la solution sur le substrat,
- 3 Evaporation du ou des solvants sous l'influence d'une rotation rapide de la platine de rotation de la tournette.

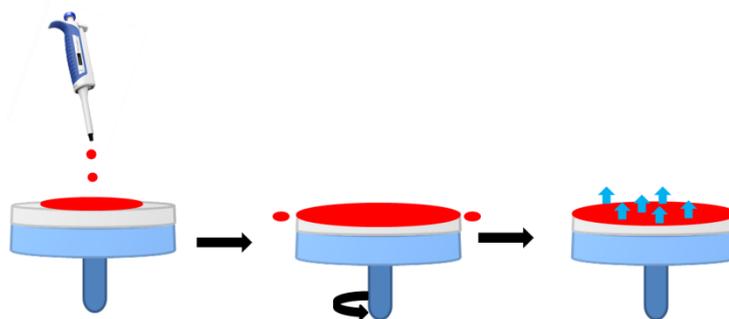


Figure II. 1 : Illustration des étapes de déposition en couches minces par la technique de spin-coating

Pour cette technique, nous jouons juste sur la vitesse de rotation de la platine de rotation pour varier l'épaisseur du film mince.

II-1-2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

La technique du dépôt physique en phase vapeur (PVD) [4–6] est une technique de déposition des couches minces par vaporisation sous vide du matériau étudié. Ce processus a été utilisé dans les années 1838 par Michael Faraday [7] lorsqu'il a utilisé un système de dépôt sous vide thermique primitif pour revêtir des composants pour ses dispositifs.

Cette technique consiste à déposer le matériau source dans la cible, ensuite déposer les substrats en verre dans une platine de rotation et ce à l'intérieur d'une chambre à vide. Après la programmation de la machine de PVD, une énergie très élevée bombarde le matériau pour l'évaporer et il se condense pour se déposer sous forme de couche mince sur les substrats comme illustré dans la figure ci-dessous.

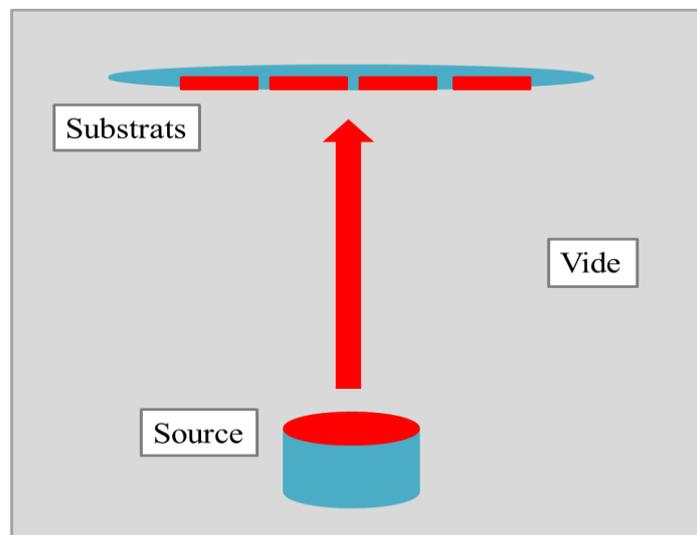


Figure II. 2 : Schéma expérimental du montage de la chambre à vide de la technique du PVD

La technique du dépôt physique en phase vapeur (PVD) permet de contrôler l'épaisseur du film mince à obtenir. L'épaisseur trouvée à partir de cette technique est généralement inférieure au micromètre. La PVD est couramment utilisée en industrie pour déposer des films minces de type métallique. L'avantage de l'utilisation de cette technique par rapport à la technique de spin-coating est qu'on effectue la déposition de notre matériau seul sans le mélanger avec un polymère ou un solvant.

II-1-3 Ablation laser pulsé

Le dépôt par ablation laser est une technique d'élaboration de films minces. Howard, Smith et Turner sont les premiers qui ont utilisés cette technique en 1965 [8]. Ils ont utilisé le laser à

rubis comme une source d'évaporation pour le dépôt à vide de semi-conducteurs et diélectriques. Vingt-deux ans après, la technique a connu des progrès au sein du domaine scientifique, après la fabrication d'un nouveau supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sous forme de film à haute température critique et de grande qualité [9].

Le principe de base de la technique consiste à irradier la surface du matériau à déposer par un faisceau laser intense et focalisé. Tout se fait dans une chambre à vide. Le faisceau laser qui est focalisé sur la surface de la cible, favorise la vaporisation de la matière et l'éjecte sous forme d'une vapeur dense. Cette vapeur se dépose sur le substrat placé face à la cible. Enfin, on obtient des couches minces d'une épaisseur qui dépend du matériau déposé, du taux de répétition, de la distance cible-substrat et aussi des caractéristiques du laser utilisé telles que la durée d'impulsion et la longueur d'onde. Généralement, cette technique nous permet d'obtenir des films de très bonne qualité et de haute densité.

II-2 L'orientation des chromophores par effet Corona

L'orientation des chromophores par effet Corona ou la polarisation corona, est une méthode qui a pour but d'orienter des chromophores au sein d'une matrice polymérique.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à cette technique plus particulièrement dans le cas où notre matériau possède un centre de symétrie (comme nous l'avons discuté dans le chapitre précédent). Afin de briser cette centro-symétrie, nous commençons par augmenter la mobilité des molécules sur la surface de l'échantillon en appliquant une température, à peu près égale à la température de transition vitreuse [10], sur une plaque qui porte l'échantillon durant un temps t choisi. Ensuite, on applique un champ électrique externe d'une tension de 5kV et qui vient d'une aiguille de tungstène fixée à 1 cm au-dessus de la surface de l'échantillon, pendant 30 minutes, tout en maintenant la température constante. Dans ce cas, le champ électrique généré par l'aiguille de tungstène accélère les électrons libres proches de celle-ci qui ionisent le milieu. Enfin, le système est refroidi jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante tout en maintenant la haute tension [11]. Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour cette technique est représenté sur la figure II.3.

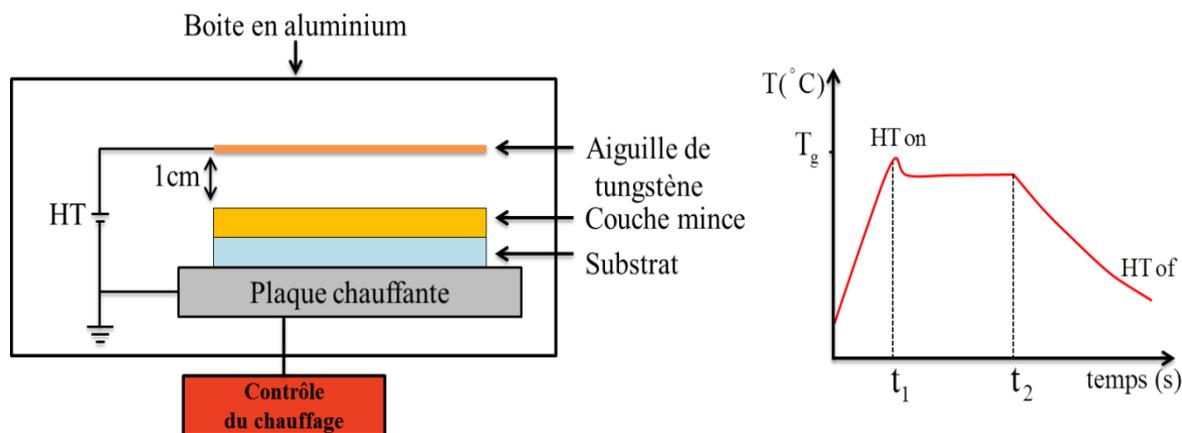


Figure II. 3 : Schéma du dispositif expérimental pour la technique de corona poling (à gauche) et cycle associé (à droite)

Cette technique de corona poling a été largement utilisée pour orienter des molécules organiques et/ou organométalliques dans des couches de polymères pour des applications en optique non linéaire [11,12].

II-3 Technique de la génération de la seconde harmonique (SHG)

II-3-1 Définition

La génération de la deuxième harmonique (SHG), a été démontrée par Franken et ses collaborateurs en 1961 ceci par l'irradiation d'un cristal de quartz par un laser à rubis [13]. Cette technique consiste à générer à partir d'un faisceau incident de fréquence ω une nouvelle onde, mais cette fois-ci avec une fréquence double. Ce processus de second ordre ne concerne que les matériaux non centro-symétriques [14]. Les deux faisceaux incident et généré, doivent être en accord de phase (ces conditions ont été développées dans le chapitre I).

II-3-2 Montage Expérimental

Le montage expérimental utilisé pour la génération de la seconde harmonique est constitué d'un laser impulsif Nd:YAG/YVO₄ (EKSPLA) qui est utilisé comme faisceau d'excitation avec une longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm. Les pulsations ont une durée de 30 ps et une fréquence de répétition de 10 Hz. Pour synchroniser l'acquisition des mesures, une photodiode modèle Motorola MRD500 (Ph_s) est mise en place afin de détecter une partie du faisceau incident fourni par une lame séparatrice (BS). À l'aide d'une lame demi-onde ($\lambda/2$) positionnée après un polariseur de Glan-Taylor (P), nous pouvons sélectionner la polarisation du faisceau incident. Le faisceau est ensuite focalisé par une lentille convergente (L) de

distance focale de 25 cm sur l'échantillon afin d'obtenir un faisceau bien intense. Une platine de rotation motorisée porte l'échantillon et permet de faire varier l'angle d'incidence du faisceau avec une résolution de 0.5° , de -60° à $+60^\circ$, autour de la normale du faisceau incident. Le faisceau transmit par l'échantillon passe par une série de filtres : un filtre KG3 (F) qui sert à filtrer la longueur d'onde fondamentale suivis d'un filtre (F) d'interférence à 532 nm permettant de sélectionner le signal de la seconde harmonique généré. Le signal résultant est détecté par un photomultiplicateur à tube (PMT) modèle Hamamatsu R1828-01.

Le montage expérimental utilisé pour les mesures de la génération de la seconde harmonique est représenté sur la figure II.4.

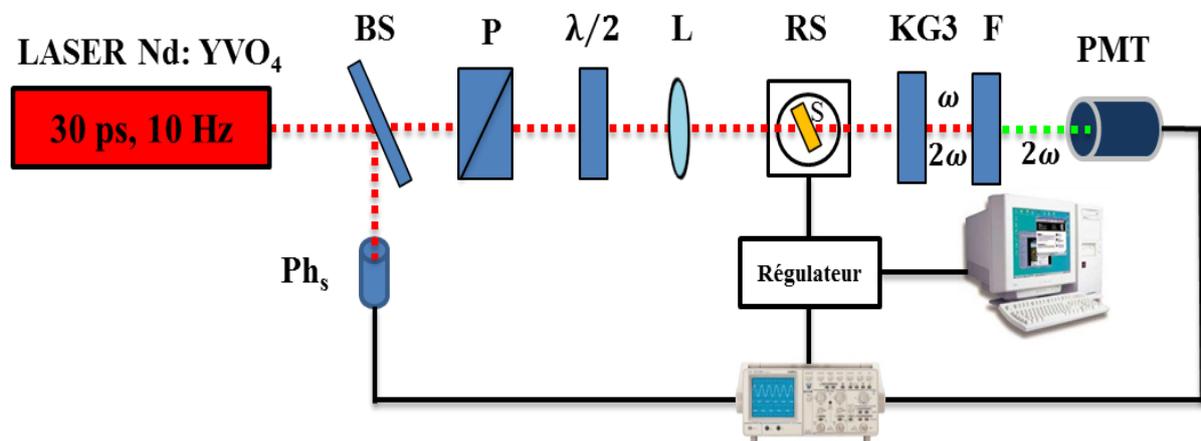


Figure II. 4 : Le montage expérimental de mesure de la génération de la seconde harmonique : (BS) lame séparatrice, (P) polariseur, (Phs) photodiodes, ($\lambda/2$) lame demi-onde, (L) lentille, (RS) platine de rotation, (F) filtre, (PMT) photomultiplicateur à tube

II-3-3 Modèles théoriques pour calculer la susceptibilité non linéaire d'ordre deux

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les principaux modèles théoriques de la littérature utilisés pour calculer la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre. Pour caractériser les différents types d'échantillons que ça soit sous forme de couche mince, de solution, de poudre, ou de matériau massif, chaque modèle a une particularité et une limite de validation en fonction du type de l'échantillon.

II-3-3-1 Modèle de Lee

Le modèle théorique de Lee et *al.* a été développé en 2001 [15]. C'est un modèle comparatif utilisé pour déterminer la valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux d'une couche mince. Ce modèle est basé sur la technique des franges de Maker. Il consiste à comparer directement les propriétés optiques non linéaires de deuxième ordre d'un matériau de référence qui est dans ce cas-là, une lame de quartz (y-cut) de 0,5 mm d'épaisseur et celles de l'échantillon étudié. L'expression de ce modèle prend en compte l'épaisseur du film d et la longueur de cohérence du quartz $l_{c,Quartz}$.

$$\chi^{(2)} = \chi_{Quartz}^{(2)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{l_{c,Quartz}}{d}\right) \left(\frac{I^{2\omega}}{I_{Quartz}^{2\omega}}\right)^{1/2} \quad (2.1)$$

Avec $\chi^{(2)}$ et $\chi_{Quartz}^{(2)}$ représentent respectivement les susceptibilités électriques non linéaires de deuxième ordre de l'échantillon à étudier et du quartz ($\chi_{Quartz}^{(2)} = 1,0 \text{ pm/v}$ [16]). $I^{2\omega}$ et $I_{Quartz}^{2\omega}$ sont respectivement les intensités maximales des enveloppes du signal de la seconde harmonique mesurées du matériau à étudier et de la référence.

L'expression de la longueur de cohérence s'écrit comme suit :

$$l_{c,Quartz} = \frac{\lambda_{\omega}}{4(n_{q(2\omega)} - n_{q(\omega)})} \quad (2.2)$$

Où λ_{ω} est la longueur d'onde du faisceau fondamental, dans notre cas $\lambda_{\omega} = 1064 \text{ nm}$, $n_{q(2\omega)}$ et $n_{q(\omega)}$ sont respectivement les indices de réfraction du quartz à la longueur d'onde des faisceaux généré et fondamental avec $n_{q(2\omega)} = 1.547$ à 532 nm et $n_{q(\omega)} = 1.534$ à 1064 nm [10].

II-3-3-2 Modèle de Kurtz et Perry

Le modèle de Kurtz et Perry a été démontré théoriquement en 1968 pour des poudres microcristallines [17]. Le principe de ce modèle est de calculer les propriétés optiques non linéaires macroscopiques de deuxième ordre d'une poudre à l'aide d'une comparaison avec celle d'une référence qui est dans ce cas-là, une poudre jaune nommée POM (ou 3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxide). Cependant, le seul inconvénient de ce modèle est lié à la cristallisation de l'échantillon à étudier, c'est-à-dire que la taille des cristallites a une influence sur l'accord

de phase qui joue un rôle très important dans la génération du signal de la seconde harmonique.

Les deux susceptibilités non linéaires d'ordre deux sont liées comme suit :

$$\frac{\chi^{(2)}}{\chi_{POM}^{(2)}} = \left(\frac{I^{2\omega}}{I_{POM}^{2\omega}} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

$\chi^{(2)}$ et $\chi_{POM}^{(2)}$ représentent respectivement les susceptibilités électriques non linéaires de deuxième ordre de l'échantillon à étudier et la référence (POM) avec $\chi_{POM}^{(2)} = 12,0 \text{ pm/v}$ [18]. $I^{2\omega}$ et $I_{POM}^{2\omega}$ sont respectivement les intensités maximales des enveloppes du signal de la seconde harmonique mesuré du matériau à étudier et de la référence (POM).

II-3-3-3 Model de Jerphagnon et Kurtz

Deux ans après la démonstration du model de Kurtz et Perry, Jerphagnon et Kurtz ont proposé pour la première fois une explication théorique [19] de la technique des franges de Maker observés expérimentalement par Maker en 1962 [20]. Ils expriment l'intensité de la seconde harmonique générée par la propagation d'un faisceau fondamental à travers un matériau non linéaire d'une épaisseur L par la relation suivante :

$$I_{2\omega} = I_M(\theta) \sin^2(\Psi) \quad (2.4)$$

avec Ψ le facteur d'interférence entre les ondes libre et liée qui s'exprime en fonction de la longueur de cohérence et qui dépend des angles $\theta_{2\omega}$ et θ_{ω} ainsi que de n_{ω} et $n_{2\omega}$ qui représentent respectivement les indices de réfraction de la longueur d'onde des faisceaux fondamental et de seconde harmonique. Le facteur d'interférence s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\Psi = \frac{2\pi}{\lambda_{\omega}} (n_{\omega} \cos \theta_{\omega} - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) L \approx \frac{\pi}{2} \frac{L}{L_c(\theta)} \quad (2.5)$$

$I_M(\theta)$ est l'enveloppe des franges de Maker qui s'exprime comme suit :

$$I_M(\theta) = \left(\frac{1}{n_{2\omega}^2 - n_{\omega}^2} \right)^2 \left(d_{eff}(\theta) \right)^2 I_{\omega}^2 [t_{\omega}(\theta)]^4 T_{2\omega}(\theta) \quad (2.6)$$

$d_{eff}(\theta)$ est la projection du coefficient non linéaire effectif sur le champ électrique de l'onde fondamentale. $t_\omega(\theta)$ et $T_{2\omega}(\theta)$ représentent respectivement les coefficients de transmission (coefficients de Fresnel) à la fréquence des faisceaux fondamental et de la seconde harmonique. Ces derniers coefficients de transmission, dépendent de l'état de polarisation. Par exemple dans le cas où la polarisation est parallèle au plan d'incidence (P) du faisceau de la seconde harmonique et perpendiculaire au plan d'incidence (S) du faisceau fondamental, les coefficients de transmission s'écrivent sous la forme suivante :

$$t_\omega(\theta) = \frac{2 \cos \theta}{n_\omega \cos \theta_\omega + \cos \theta} \quad (2.7)$$

$$T_{2\omega}(\theta) = \frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} (n_\omega \cos \theta_\omega + \cos \theta)(n_\omega \cos \theta_\omega + n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega})}{(n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} + \cos \theta)^3} \quad (2.8)$$

En revanche, dans le cas où la polarisation de l'onde fondamentale est parallèle au plan d'incidence (P), les dernières équations s'écrivent :

$$t_\omega(\theta) = \frac{2 \cos \theta}{n_\omega \cos \theta + \cos \theta_\omega} \quad (2.9)$$

$$T_{2\omega}(\theta) = \frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} (n_\omega \cos \theta + \cos \theta_\omega)(n_\omega \cos \theta_{2\omega} + n_{2\omega} \cos \theta_\omega)}{(n_{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega})^3} \quad (2.10)$$

II-3-3-4 Modèle de Herman et Hayden

Le modèle de Herman et Hayden [21] a été développé pour étudier les propriétés optiques non linéaires du second ordre des matériaux massifs ainsi que des couches minces, en se basant notamment sur la technique des franges de Maker. L'avantage de ce modèle par rapport aux autres modèles, est d'exprimer l'intensité de la seconde harmonique en prenant en compte de l'absorption des échantillons aux longueurs d'ondes fondamentale et de la seconde harmonique.

L'intensité d'onde générée par la seconde harmonique polarisée horizontalement (p) à l'aide d'une onde fondamentale polarisée verticalement (s) s'écrit comme suit :

$$I_{2\omega}^{s \rightarrow p}(\theta) = \frac{128\pi^5}{c\lambda^2} \frac{[t_{af}^{1s}]^4 [t_{fs}^{2s}]^2 [t_{sa}^{2p}]^2}{n_{2\omega}^2 \cos^2 \theta} I_\omega^2 [d\chi_{eff}^2]^2 \exp[-2(\delta_1 + \delta_2)] \frac{\sin^2 \Phi + \sinh^2 \Psi}{\Phi^2 + \Psi^2} \quad (2.11)$$

I_ω et λ sont respectivement l'intensité lumineuse et la longueur d'onde de l'onde fondamentale. t_{af}^{1s} , t_{fs}^{2s} et t_{sa}^{2p} représentent respectivement les coefficients de transmission de Fresnel des systèmes air-film, film-substrat et substrat-air pour les faisceaux fondamental et de seconde harmonique.

Φ et Ψ désignent les angles de phase et s'expriment comme suit :

$$\Phi = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) \quad (2.12)$$

$$\Psi = \delta_1 - \delta_2 = \frac{2\pi d}{\lambda} \left(\frac{n_\omega \kappa_\omega}{\cos \theta_\omega} - \frac{n_{2\omega} \kappa_{2\omega}}{\cos \theta_{2\omega}} \right) \quad (2.13)$$

Où n_ω et $n_{2\omega}$ représentent respectivement les indices de réfraction des ondes fondamentale et de seconde harmonique. κ_ω et $\kappa_{2\omega}$ sont respectivement les coefficients d'extinction du matériau non linéaire aux pulsations ω et 2ω . Enfin, θ_ω et $\theta_{2\omega}$ désignent respectivement les angles d'incidence du faisceau fondamental et de seconde harmonique [22].

II-4- Technique de la génération de la troisième harmonique (THG)

II-4-1 Définition

La génération de la troisième harmonique (THG) est un processus du troisième ordre dans lequel on peut générer une longueur d'onde trois fois plus petite que la longueur d'onde initiale (fondamentale) à travers un matériau non linéaire. On obtient donc une pulsation trois fois plus grande (3ω) que la pulsation initiale (ω). Ce processus peut se produire dans tous les matériaux et ne requière aucune condition de symétrie. Il nous permet de déterminer la susceptibilité non linéaire d'ordre trois liée à la contribution purement électronique en utilisant la technique des franges de Maker.

II-4-2 Montage Expérimental

Le montage expérimental utilisé pour la technique de la génération de la troisième harmonique dans ce présent travail de thèse est le même que celui décrit pour la technique de la génération de la seconde harmonique. La seule différence se trouve au niveau du filtre sélectif, où nous avons remplacé le filtre FL532 par le filtre FL355 afin de laisser passer seulement le signal de la troisième harmonique à 355 nm.

Le montage expérimental utilisé pour les mesures de la génération de la troisième harmonique est représenté sur la figure II.5.

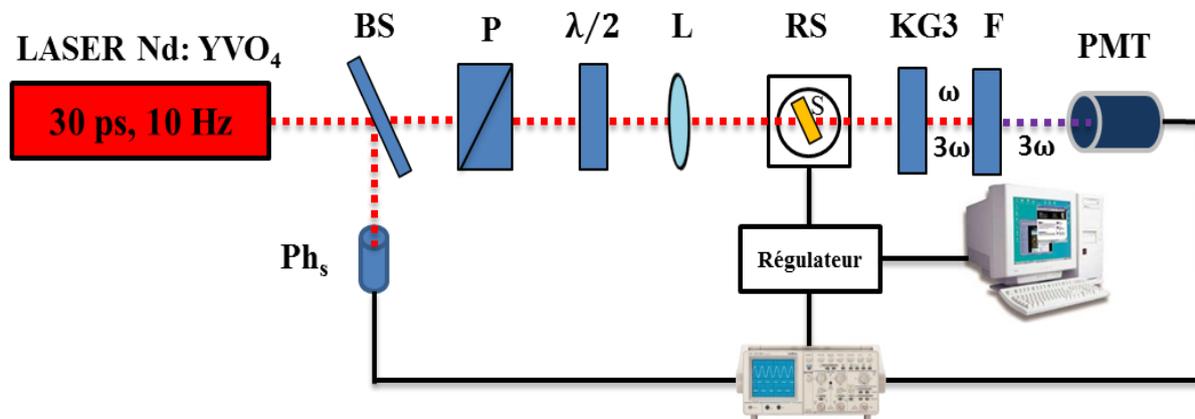


Figure II. 5 : Le montage expérimental de mesures de la génération de la seconde harmonique : (BS) lame séparatrice, (P) polariseur, (Phs) photodiodes, ($\lambda/2$) lame demi-onde, (L) lentille, (RS) platine de rotation, (F) filtre, (PMT) photomultiplicateur à tube

II-4-3 Modèles théoriques pour calculer la susceptibilité non linéaire d'ordre trois

Dans ce paragraphe, nous présentons les principaux modèles théoriques de la littérature utilisés pour calculer la susceptibilité non linéaire du troisième ordre, en se basant sur la technique des franges de Maker citée dans la partie précédente et sur des approximations selon le cas des matériaux étudiés.

II-4-3-1 Modèle de Reintjes

Le modèle de Reintjes a été développé en se basant sur la résolution de l'équation de propagation d'une onde dans un milieu non linéaire, homogène, non magnétique et non conducteur. Ce modèle nous permet de comprendre les effets non linéaires de la troisième harmonique et aussi l'origine de la création des franges de Maker [20].

En se basant sur les équations de Maxwell, l'équation de propagation d'une onde dans un milieu non linéaire, homogène, non magnétique et non conducteur s'écrit comme suit :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 (\vec{P}_{NL})}{\partial t^2} \quad (2.14)$$

Avec $n^2(3\omega)$ est l'indice de réfraction du milieu non linéaire à la fréquence 3ω , c représente la vitesse de la lumière dans le vide, \vec{P}_{NL} est le vecteur de polarisation non linéaire du milieu. Les solutions de l'équation (2.14) peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\vec{E} = \frac{1}{2} [E_1 e^{-i(\omega_1 t)} \vec{e}_1 + E_3 e^{-i(\omega_3 t)} \vec{e}_3 + c. c.] \quad (2.15)$$

$$\vec{P}_{NL} = \frac{1}{2} [P_1^{NL} e^{i(\kappa_1 z - \omega_1 t)} \vec{e}_1 + P_3^{NL} e^{i(\kappa_3 z - \omega_3 t)} \vec{e}_3 + c. c.] \quad (2.16)$$

Où $c. c$ désigne le complexe conjugué.

Dans la suite, nous posons $E_i = A_{i\omega} e^{i(\kappa_{i\omega} z)}$, dans l'équation (2.15) ce qui permet d'aboutir à l'équation suivante :

$$\vec{E} = \frac{1}{2} [A_\omega e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} \vec{e}_1 + A_{3\omega} e^{-i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} \vec{e}_3 + c. c.] \quad (2.17)$$

Où A_ω et $A_{3\omega}$ représentent respectivement les amplitudes du champ incident ou fondamental et du champ harmonique.

Puisque les champs dépendent seulement de la coordonnée longitudinale z , on peut obtenir les équations suivantes :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} [A_\omega e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} + A_{3\omega} e^{-i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} + c. c.] \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} &= \nabla^2 A_\omega + i\kappa_\omega \frac{\partial A_\omega}{\partial z} e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} - \frac{1}{2} A_\omega \kappa_\omega^2 e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} + \nabla^2 A_{3\omega} \\ &+ i\kappa_{3\omega} \frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} e^{i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} - \frac{1}{2} A_{3\omega} \kappa_{3\omega}^2 e^{i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} + c. c. \end{aligned} \quad (2.19)$$

De la même manière :

$$\begin{aligned} \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= \frac{1}{2} \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} [A_\omega e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} + A_{3\omega} e^{-i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} + c. c.] \\ &= \frac{1}{2} \frac{n^2(3\omega)}{c^2} [A_\omega \omega_1^2 e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} + A_{3\omega} \omega_3^2 e^{-i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} + c. c.] \end{aligned} \quad (2.20)$$

Sachant que : $\kappa = \frac{n\omega}{c}$ donc $\kappa_i^2 = \frac{n_i^2 \omega_i^2}{c^2}$ alors l'équation (2.20) devient :

$$\frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{2} A_\omega \kappa_\omega^2 e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} + A_{3\omega} \kappa_{3\omega}^2 e^{-i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} + c. c. \quad (2.21)$$

D'après les approximations des enveloppes lentement variables, on peut écrire le terme à gauche de l'équation (2.14) en rassemblant les deux équations (2.19) et (2.21) comme suit :

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} + \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = i\kappa_\omega \frac{\partial A_\omega}{\partial z} e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} \vec{e}_1 + i\kappa_{3\omega} \frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} e^{i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} \vec{e}_3 + c. c. \quad (2.22)$$

Pour le second terme de l'équation (2.14) on a :

$$-\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 (\vec{P}_{NL})}{\partial t^2} = -\frac{1}{2} \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\mathcal{P}_1^{NL} e^{-i\omega_1 t} \vec{e}_1 + \mathcal{P}_3^{NL} e^{-i\omega_3 t} \vec{e}_3 + c. c.] \quad (2.23)$$

Par identification des équations (2.16) et (2.22), on obtient :

$$\begin{cases} 2i\kappa_\omega \frac{\partial A_\omega}{\partial z} = -\frac{4\pi}{c^2} \omega_1^2 \frac{\partial^2 \mathcal{P}_1^{NL}}{\partial t^2} e^{-i\kappa_\omega z} \\ 2i\kappa_{3\omega} \frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} = -\frac{4\pi}{c^2} \omega_3^2 \frac{\partial^2 \mathcal{P}_3^{NL}}{\partial t^2} e^{-i\kappa_{3\omega} z} \end{cases} \quad (2.24)$$

D'après l'expression générale de la polarisation, on peut écrire :

$$\vec{\mathcal{P}}_{NL}^{(3)}(\omega) = \sum_{\omega=\omega_1+\dots+\omega_3} \{\chi^{(3)}(\omega; \omega_1 \dots \omega_3) : \vec{E}_1(\omega_1) \dots \vec{E}_3(\omega_3)\} \quad (2.25)$$

Nous nous intéressons au cas de la technique de la génération de la troisième harmonique, l'expression de la polarisation devient :

$$P_{NL} = \frac{1}{4} \chi^{(3)} A_\omega^3 (e^{i\kappa_\omega z})^3 \quad (2.26)$$

En utilisant les deux équations (2.24) et (2.26) on trouve :

$$\begin{aligned} 2i\kappa_{3\omega} \frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} &= -\frac{4\pi}{c^2} \omega_3^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[\frac{1}{4} \chi^{(3)} A_\omega^3 e^{3i\kappa_\omega z} \right] e^{-i\kappa_{3\omega} z} \\ &= -\frac{\pi}{c^2} \omega_3^2 \chi^{(3)} A_\omega^3 e^{-i(\kappa_{3\omega} - \kappa_\omega)z} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Ce qui donne :

$$\frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} = -i \frac{\pi}{2c^2} \frac{\omega_3^2}{\kappa_{3\omega}} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 e^{-i\Delta\kappa z} \quad (2.28)$$

On sait que $\kappa = \frac{n\omega}{c}$ et $\omega = \frac{2\pi}{\lambda} c$, donc $\frac{\omega^2}{\kappa} = \frac{\omega^2 c}{n\omega} = \frac{\omega c}{n} = \frac{2\pi c^2}{\lambda n}$

Ce qui nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} &= -i \frac{\pi^2}{\lambda_{3\omega} n_{3\omega}} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 e^{-i\Delta\kappa z} \\ &= i \frac{3\pi^2}{\lambda_{\omega} n_{3\omega}} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 e^{-i\Delta\kappa z} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Où $\Delta\kappa$ représente le vecteur de déphasage pour le processus de la troisième harmonique. $n_{3\omega}$ est l'indice de réfraction à la fréquence 3ω .

D'après l'intégration de l'équation (2.29) de 0 à L , on obtient cette solution :

$$A_{3\omega} = \int_0^L \frac{3\pi^2}{\lambda_{\omega} n_{3\omega}} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 e^{-i\Delta\kappa z} dz = -\frac{3\pi^2}{\lambda_{\omega} n_{3\omega}} \chi^{(3)} \frac{A_{\omega}^3}{\Delta\kappa} [e^{-i\Delta\kappa z}]_0^L \quad (2.30)$$

Alors l'amplitude du champ harmonique s'écrit comme suit :

$$A_{3\omega} = \frac{3\pi^2}{\lambda_{\omega} n_{3\omega}} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 \left(\frac{1 - e^{-i\Delta\kappa L}}{\Delta\kappa} \right) \quad (2.31)$$

La relation entre l'amplitude du champ harmonique et son intensité lumineuse est exprimée comme suit :

$$I_{i\omega} = \frac{n_{i\omega} c}{2\pi} |A_{i\omega}|^2 \quad (2.32)$$

Donc, l'équation (2.31) s'écrit sous la forme suivante :

$$I_{3\omega} = \frac{n_{3\omega} c}{2\pi} \left(\frac{3\pi^2}{\lambda_{\omega} n_{3\omega}} \right)^2 \left(\frac{2\pi}{n_{\omega} c} \right)^3 |\chi^{(3)}|^2 I_{\omega}^3 \left| \frac{1 - e^{-i\Delta\kappa L}}{\Delta\kappa} \right|^2 \quad (2.33)$$

$$I_{3\omega} = \frac{576\pi^6}{n_{3\omega}n_{\omega}^3\lambda_{\omega}^2c^2} |\chi^{(3)}|^2 I_{\omega}^3 L^2 \left(\frac{\sin\left(\frac{\Delta\kappa L}{2}\right)}{\frac{\Delta\kappa L}{2}} \right)^2 \quad (2.34)$$

Où $I_{3\omega}$ et I_{ω} représentent respectivement les intensités lumineuse harmonique et fondamentale, L est le chemin parcourus dans l'échantillon, $|\chi^{(3)}|$ désigne le module de la contribution électronique de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre du milieu non linéaire.

II-4-3-2 Modèle de Kajzar et Messier

Le modèle de Kajzar et Messier est le premier modèle théorique de la troisième harmonique utilisé dans les milieux liquides en 1985 [23]. Kajzar et Messier se sont basés sur les travaux publiés par Bloembergen et Pershan en 1962 [24] pour décrire le phénomène de propagation des ondes optiques dans les milieux non linéaires isotropes. En 1986, Kajzar et *al.* [25] arrivent à améliorer ce modèle pour déterminer la contribution électronique de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre des films minces placés aussi bien sous vide que dans l'air ambiant en se basant sur la technique des franges de Maker.

L'équation (2.35) représente la variation de la troisième harmonique pour un milieu transparent prenant en compte la contribution de l'air ambiant.

$$I_{3\omega} = \frac{64\pi^2}{c^2} \left[\frac{\chi^{(3)}}{\Delta\epsilon} \right]_s^2 (I_{\omega})^3 \left| e^{i(\varphi_{3\omega}^s + \varphi_{\omega}^f)} \{ T_1 [e^{i\Delta\varphi_s} - 1] + \rho e^{i\phi} T_2 [1 - e^{-i\Delta\varphi_f}] \} + C_{air} \right|^2 \quad (2.35)$$

Avec

$$\rho = \left[\frac{\chi^{(3)}}{\Delta\epsilon} \right]_f / \left[\frac{\chi^{(3)}}{\Delta\epsilon} \right]_s \quad (2.36)$$

Les indices f et s , symbolisent respectivement le film mince et le substrat.

$\Delta\epsilon_s$ $\Delta\epsilon_f$ sont respectivement la dispersion de la constante diélectrique dans le substrat et dans le film mince [22] et qui peuvent s'exprimer sous la forme suivante :

$$\Delta\epsilon_s = \epsilon_{\omega}^s - \epsilon_{3\omega}^s \quad \text{et} \quad \Delta\epsilon_f = \epsilon_{\omega}^f - \epsilon_{3\omega}^f \quad (2.37)$$

$\Delta\varphi_s$ et $\Delta\varphi_f$ sont respectivement la différence des angles de phase dans le substrat et dans le film mince, et sont exprimées sous les formules suivantes :

$$\Delta\varphi_s = \varphi_\omega^s - \varphi_{3\omega}^s = \frac{3\omega d_s}{c} [n_\omega^s \cos \theta_\omega^s - n_{3\omega}^s \cos \theta_{3\omega}^s] \quad (2.38)$$

$$\Delta\varphi_f = \varphi_\omega^f - \varphi_{3\omega}^f = \frac{3\omega d_f}{c} [n_\omega^f \cos \theta_\omega^f - n_{3\omega}^f \cos \theta_{3\omega}^f] \quad (2.39)$$

d_s et d_f désignent respectivement l'épaisseur du substrat et du film mince.

Pour simplifier l'expression de l'équation de l'intensité de la troisième harmonique, les expressions suivantes ont été introduites :

$$T_1 = (t_{12}^\omega t_{23}^\omega)^3 \frac{N_2^{3\omega} + N_2^\omega}{N_2^{3\omega} + N_3^{3\omega}} \quad (2.40)$$

$$T_2 = (t_{12}^\omega)^3 t_{34}^\omega \frac{N_3^{3\omega} + N_3^\omega}{N_3^{3\omega} + N_4^{3\omega}} \quad (2.41)$$

Où

$$N_j^{\omega,3\omega} = n_j^{\omega,3\omega} \cos \theta_j^{\omega,3\omega} \text{ et } j = 1,2,3,4 \quad (2.42)$$

Les expressions de facteurs de transmission $t_{i,j}^{\omega,3\omega}$ pour l'onde fondamentale ou harmonique entre les milieux i et j (en polarisation s-s) sont données par [22] :

$$t_{12}^\omega = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2^\omega \cos \theta_2^\omega} \quad (2.43)$$

$$t_{23}^\omega = \frac{2n_2^\omega \cos \theta_2^\omega}{n_2^\omega \cos \theta_2^\omega + n_3^\omega \cos \theta_3^\omega} \quad (2.44)$$

$$t_{23}^{3\omega} = \frac{2n_2^{3\omega} \cos \theta_2^{3\omega}}{n_2^{3\omega} \cos \theta_2^{3\omega} + n_3^{3\omega} \cos \theta_3^{3\omega}} \quad (2.45)$$

$$t_{34}^\omega = \frac{2n_3^\omega \cos \theta_3^\omega}{n_3^\omega \cos \theta_3^\omega + n_4 \cos \theta_4} \quad (2.46)$$

$$t_{34}^{3\omega} = \frac{2n_3^{3\omega} \cos \theta_3^{3\omega}}{n_3^{3\omega} \cos \theta_3^{3\omega} + n_4 \cos \theta_4} \quad (2.47)$$

Les différences des indices de réfraction, de l'air, du substrat et du film mince sont données par :

$$\Delta n_{\text{air}} = n_{\text{air}}^{\omega} - n_{\text{air}}^{\omega} \quad (2.48)$$

$$\Delta n_s = n_s^{\omega} - n_s^{\omega} \quad (2.49)$$

$$\Delta n_f = n_f^{\omega} - n_f^{\omega} \quad (2.50)$$

Les valeurs numériques de la différence des indices de réfraction pour l'air et le substrat sont [22] :

$$\Delta n_{\text{air}} = 1,085 \cdot 10^{-5} \text{ et } \Delta n_s = 2,650 \cdot 10^{-2}$$

Les valeurs numériques de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre de la silice et de l'air sont : $\chi_s^{(3\omega)} = 2,0 \cdot 10^{-22} \text{m}^2 \text{v}^{-2}$ [26,27] et $\chi_{\text{air}}^{(3\omega)} = 9,8 \cdot 10^{-26} \text{m}^2 \text{v}^{-2}$ [23].

La contribution de l'air C_{air} prend la forme suivante :

$$C_{\text{air}} = 0.24 \frac{[\chi^{(3)}/\Delta\varepsilon]_s}{[\chi^{(3)}/\Delta\varepsilon]_{\text{air}}} [t_{23}^{3\omega} t_{34}^{3\omega} e^{i(\psi+\alpha)} - (t_{12}^{\omega} t_{23}^{\omega} t_{34}^{\omega})^3 e^{i(\psi+\beta)}] \quad (2.51)$$

Où ψ représente la phase du paramètre de contribution de l'air, α et β désignent respectivement la différence entre les ondes fondamentale et harmonique pour la propagation dans l'air sur les faces d'entrée et de sortie de l'échantillon avec $\beta = \alpha + \Delta\psi_s$ [22].

II-4-3-3 Modèle de Kubodera et Kobayashi

Le modèle de Kubodera et Kobayashi est utilisé pour des couches minces. Il est basé sur la comparaison des amplitudes maximales de l'intensité lumineuse de la troisième harmonique du milieu à étudier et celles du matériau de référence, qui est une lame de silice fondue SiO_2 de 1 mm d'épaisseur. Ce modèle tient compte de deux approches théoriques, selon que l'absorption du matériau soit forte ou négligeable [28,29].

L'expression de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre s'écrit sous la forme suivante dans le cas où le matériau possède une absorption faible :

$$\chi^{(3)} = \chi_s^{(3)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{l_{c,s}}{d}\right) \left(\frac{I^{3\omega}}{I_s^{3\omega}}\right)^{1/2} \quad (2.52)$$

Où $I^{3\omega}$ et $I_s^{3\omega}$ sont respectivement les intensités maximales des enveloppes du signal de la troisième harmonique mesuré du matériau à étudier et de la référence. $\chi_s^{(3)}$ est la susceptibilité non linéaire du troisième ordre de la silice fondue SiO_2 , sa valeur numérique à une longueur d'onde de 1064 nm est $\chi_s^{(3)} = 2,0 \cdot 10^{-22} \text{m}^2 \text{v}^{-2}$ [26,27] et d est l'épaisseur de l'échantillon à étudier.

L'expression de la longueur de cohérence de la silice est donnée par la relation suivante :

$$l_{c,s} = \frac{\lambda_\omega}{6(n_{s(3\omega)} - n_{s(\omega)})} \quad (2.53)$$

Dans le cas où le matériau possède une absorption significative ($T < 0,9$), l'expression de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre s'écrit comme suit :

$$\chi^{(3)} = \chi_s^{(3)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{l_{c,s}}{d}\right) \left(\frac{\frac{\alpha d}{2}}{1 - e^{-\frac{\alpha d}{2}}}\right) \left(\frac{I^{3\omega}}{I_s^{3\omega}}\right)^{1/2} \quad (2.54)$$

Où α représente le coefficient d'absorption linéaire du matériau à la longueur d'onde de la troisième harmonique.

II-5 Technique Z-scan

II-5-1 Définition

Z-scan est une des techniques de détermination des propriétés optiques non linéaires du troisième ordre. Elle permet la détermination de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ par le calcul à la fois de l'indice de réfraction non linéaire n_2 du milieu étudié [30] ainsi que son coefficient d'absorption non linéaire β . Les signes des deux dernières composantes sont aussi déterminés par Z-scan.

Le nom Z-scan est issu à partir de la mesure de l'intensité transmise en fonction de la position de l'échantillon non linéaire le long de l'axe Z. En effet, cette technique a été développée en 1990 par le physicien Sheik-Bahae et ses collaborateurs [31]. La communauté scientifique l'a acceptée favorablement pour mesurer l'indice de réfraction ainsi que le coefficient d'absorption non linéaire. C'est une technique simple et pratique qui a été utilisée dans plusieurs applications telles que la limitation optique [32]. Pour améliorer sa sensibilité,

beaucoup d'améliorations ont été proposées telle que l'utilisation des faisceaux avec fentes quasi-unidimensionnelles pour caractériser la non linéarité optique du troisième ordre [33].

II-5-2 Montage expérimental

Le principe de fonctionnement de cette technique expérimentale consiste à placer l'échantillon non linéaire (S) sur une platine de translation (TS) le long de la direction de propagation (Z) d'un faisceau focalisé en utilisant une lentille convergente (L). Comme source, un laser Nd:YAG/YVO₄ (EKSPLA) de longueur d'onde de 532 nm a une durée de pulsation de 30 ps et une fréquence de répétition de 10 Hz est utilisé et est envoyé sur l'échantillon en passant par une lame demi-onde et un polariseur qui sont destinés à varier l'énergie du faisceau incident si nécessaire. Pour la synchronisation de l'acquisition, une lame séparatrice (BS) prend une partie du faisceau incident sur la première photodiode (Phs). Et pour dévier le chemin optique du faisceau laser, des miroirs (M) ont été utilisés. Pour la déduction des propriétés optiques non linéaires du troisième ordre dans une telle expérience, deux photomultiplicateurs (PMT1 et PMT2) sont utilisés, l'un pour déterminer le coefficient d'absorption non linéaire β et l'autre pour la détermination de l'indice de réfraction non linéaire n_2 [34,35]. Car dans cette technique, la susceptibilité non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ s'écrit comme étant la sommation de deux parties une imaginaire qui est liée à la composante β et une réelle qui est liée à la composante n_2 .

Dans la technique Z-scan, on trouve deux configurations Z-scan ouvert « Open Z-scan » qui est reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre qui est β et Z-scan fermé « closed Z-scan » qui est reliée à la partie réelle de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre qui est n_2 . Ci-dessous le montage expérimental qui montre les composantes du dispositif de Z-scan et où est montré les deux photomultiplicateurs qui sont liés aux configurations Z-scan fermé et Z-scan ouvert.

Quand l'échantillon tend à s'approcher du point focal, les effets optiques non linéaires augmentent et on y détecte une augmentation de l'intensité lumineuse.

L'avantage de cette technique est qu'elle ne dépend pas d'un matériau de référence comme pour la technique de la génération de la seconde et la troisième harmonique.

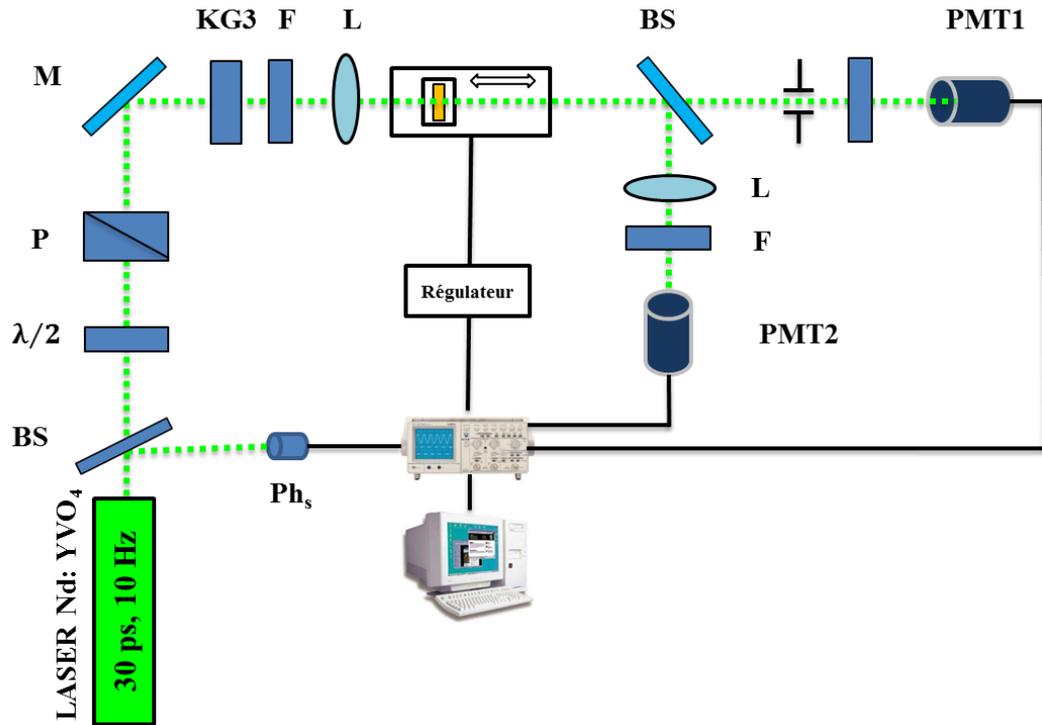


Figure II. 6 : Illustration du dispositif expérimental pour la technique Z-scan

II-5-3 Closed Z-scan

Comme est mentionnée dans le paragraphe précédent, Z-scan fermée nous donne des informations sur la valeur et le signe de l'indice de réfraction non linéaire n_2 . Les allures des courbes de transmission normalisées trouvées par Z-scan fermée sont illustrées dans la figure II.7. Ces courbes sont distinguées l'une de l'autre par le signe de l'indice de réfraction non linéaire (positif ou négatif).

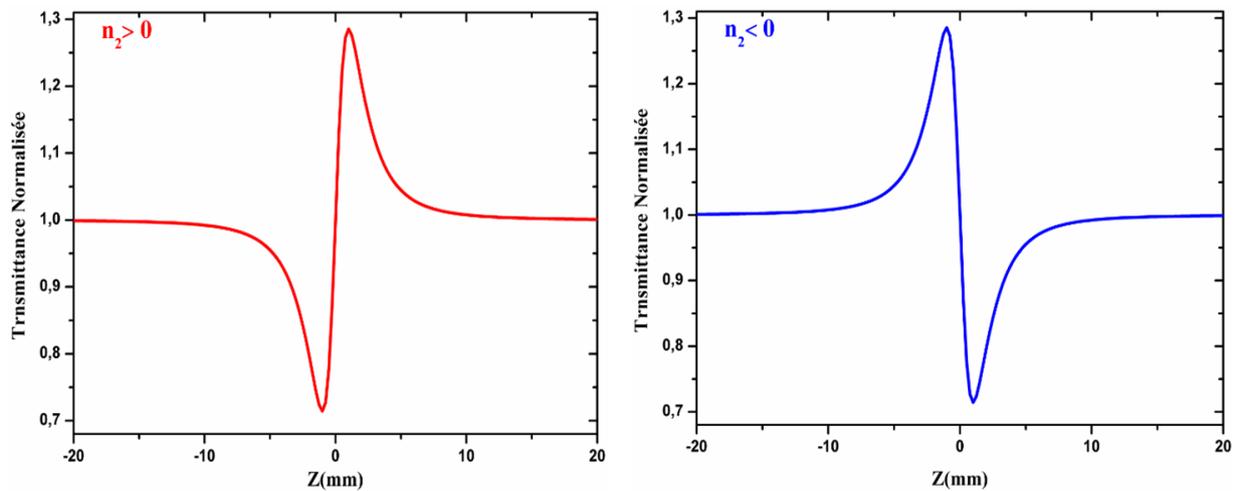


Figure II. 7 : Courbes de transmission non-linéaire normalisées obtenues par Z-scan fermée

Cette figure représente l'allure de la transmission normalisée en fonction de la position de l'échantillon. Lorsque le milieu se comporte comme une lentille convergente ($n_2 > 0$) qui est l'auto-focalisation, on obtient une courbe présentée comme un minimum suivi d'un maximum « vallée-sommet », alors que dans le cas d'un milieu qui se comporte comme une lentille divergente ($n_2 < 0$), on obtient une courbe présentée par un maximum suivi d'un minimum « sommet-vallée » qui est l'auto-défocalisation où l'échantillon se déplace de $Z < 0$ jusqu'à $Z > 0$ sur le plan focal de la lentille (S).

Dans Z-scan fermée, la partie réelle de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre est liée à l'indice de réfraction non linéaire et on peut écrire :

$$\text{Re}(\chi^{(3)})[\text{esu}] = f(n_2) \quad (2.55)$$

L'indice de réfraction s'écrit en fonction de l'intensité incidente comme suit :

$$n(I) = n_0 + \gamma' I \quad (2.56)$$

Avec I est l'intensité incidente [w.cm^{-2}], n_0 représente l'indice de réfraction linéaire et γ' désigne le paramètre de l'indice de réfraction non linéaire [$\text{cm}^{-2} \cdot \text{W}^{-1}$] et s'écrit en fonction de l'indice de réfraction non linéaire n_2 :

$$\gamma' = \frac{n_2}{2} |E|^2 \quad (2.57)$$

Et n_2 s'exprime en $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{W}}\right]$ et s'écrit en fonction de la vitesse de la lumière dans le vide c comme suit :

$$n_2 = \left[\frac{cn_0}{40\pi}\right] \gamma' \quad (2.58)$$

Nous pouvons donc à partir de tous ces paramètres écrire l'équation de la partie réelle de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre:

$$\text{Re}(\chi^{(3)})[\text{esu}] = \frac{10^{-6} cn_0^2}{480\pi^2} \gamma' \quad (2.59)$$

La différence de la transmission normalisée ΔT_{p-v} entre la transmittance normalisée maximale (p: peak en anglais) et la transmission normalisée minimale (v: valley en anglais) et s'écrit en fonction du déphasage non linéaire comme l'illustre l'équation suivante :

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 \frac{\Delta \phi_0}{\sqrt{2}} (1 - S)^{0.25} \quad (2.60)$$

S désigne la transmission linéaire du diaphragme : $S = 1 - e^{-\left(\frac{2r_a^2}{w_a}\right)}$, avec r_a représente le rayon du diaphragme et w_a est le rayon en intensité du faisceau dans le plan du diaphragme.

Le coefficient qui lie entre la variation de transmission non linéaire et le déphasage non linéaire est appelée sensibilité.

Quand le diamètre du diaphragme est inférieur à celui du faisceau ($S \ll 1$), on atteint le maximum de la sensibilité et c'est le cas de Z-scan fermée et où la sensibilité est égale à 0.406. Alors que si le diamètre du diaphragme est supérieur à celui du faisceau ($S = 1$), la méthode perd sa sensibilité à la réfraction non linéaire c'est le cas de Z-scan ouverte, où la méthode est sensible au coefficient d'absorption non linéaire.

Le déphasage introduit $\Delta \phi_0$ est lié à une variation d'indice du milieu lorsqu'on suppose que le faisceau incident induit une variation d'indice dans un matériau supposé très fin. Et on écrit l'équation reliant le déphasage et la variation de l'indice de réfraction comme suit:

$$\Delta \phi_0 = k \Delta n_0 L_{\text{eff}} \quad (2.61)$$

Avec L_{eff} désigne l'épaisseur effective de l'échantillon, k est le vecteur d'onde du laser ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$), Δn_0 représente la variation d'indice de réfraction sur l'axe optique en $Z = 0$ et s'écrit en fonction de l'intensité au point de focalisation I_0 :

$$\Delta n_0 = \gamma' I_0 \quad (2.62)$$

En remplaçant $\Delta \phi_0$ et Δn_0 par leurs expressions dans l'équation de la différence de la transmission normalisée (2.60), on obtient cette nouvelle expression de ΔT_{p-v} :

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 \frac{k\gamma' I_0 L_{\text{eff}}}{\sqrt{2}} (1 - S)^{0.25} \quad (2.63)$$

II-5-4 Open Z-scan

Dans Z-scan ouverte « open Z-scan », le photomultiplicateur détecte que tout le faisceau laser est collecté par une lentille convergente. Comme c'est déjà mentionné précédemment pour Z-scan ouverte, on déduit le coefficient d'absorption non linéaire β (NLA). Afin d'augmenter

l'effet d'absorption, il est nécessaire d'utiliser un laser impulsionnel pour augmenter le nombre de photons.

La figure suivante illustre les allures des courbes de transmission normalisée en fonction de la position de l'échantillon (S) tout au long de Z.

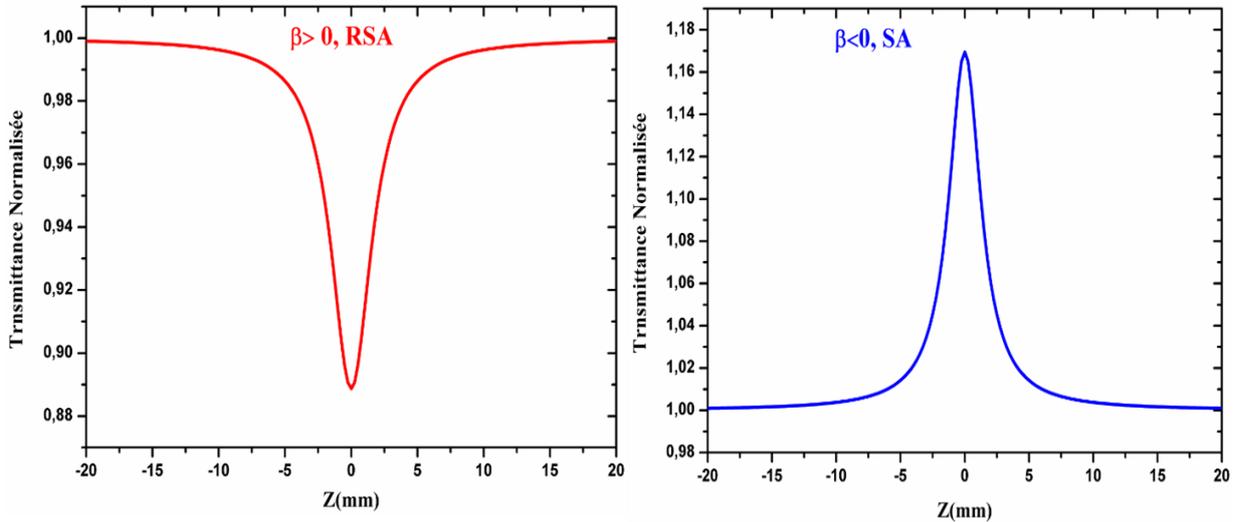


Figure II. 8 : Courbes de transmission non-linéaire normalisées obtenues par Z-scan ouverte

Les deux courbes représentent un minimum et un maximum autour d'un point focal ($Z = 0$).

A partir de ce schéma qui contient deux courbes pour les deux cas: une absorption saturable et une absorption saturable inversée. Pour le cas de l'absorption saturable inversée qui est illustrée dans la courbe de gauche (Figure II.8), on l'atteint lorsque la transmission effectuée par l'échantillon est minimale au point focal, alors que dans le cas de l'absorption saturable illustrée dans la courbe à droite est atteinte dans le cas inverse (c'est-à-dire lorsque la transmission effectuée par l'échantillon est maximale au point focal).

La partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre s'écrit en fonction du coefficient d'absorption non linéaire comme suit :

$$\text{Im}(\chi^{(3)})[\text{esu}] = f(\beta) \quad (2.64)$$

On écrit le coefficient d'absorption α en fonction de l'intensité comme pour $n(I)$ comme suit :

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta(I) \quad (2.65)$$

Avec I qui désigne l'intensité incidente [$W \cdot cm^{-2}$], α_0 est l'absorption linéaire [cm^{-1}] et β désigne le coefficient d'absorption non linéaire [$cm \cdot W^{-1}$].

L'expression de la transmission normalisée tout au long de l'axe Z est comme suit :

$$T_{\text{norm}}(Z) = \frac{c}{\sqrt{\pi}q_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(1 + q_0 e^{-t^2}) dt \quad (2.66)$$

Où c est la constante normalisée et q_0 s'écrit en fonction du coefficient β :

$$q_0 = \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{\left(1 + \frac{Z^2}{Z_0^2}\right)} \quad (2.67)$$

Avec Z_0 est la longueur Rayleigh du faisceau laser, I_0 désigne le maximum de l'intensité incidente (à $t = 0$) et L_{eff} est l'épaisseur effective de l'échantillon corrigée pour l'absorption linéaire et s'écrit en fonction de α comme suit : $L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}$.

On peut déduire facilement le coefficient non linéaire β et ce en réécrivant l'équation (2.67) (à $Z = 0$ et $t = 0$).

$$q_{(Z=0, t=0)} = \beta I_0 L_{\text{eff}} \quad (2.68)$$

Cette équation nous facilite la déduction du coefficient d'absorption non linéaire β , et d'en déduire par la suite l'expression de la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre qui sera écrite comme suit :

$$\text{Im}(\chi^{(3)})[\text{esu}] = \frac{10^{-7} c^2 n_0^2}{96\pi^2 \omega} \beta \quad (2.69)$$

Avec ω désigne la fréquence fondamentale, c est la vitesse de la lumière [cm/s] et n_0 est l'indice de réfraction linéaire.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les techniques de déposition en couches minces utilisées dans ce travail ainsi que les techniques utilisées pour déterminer les propriétés optiques non linéaire du deuxième et troisième ordre des matériaux étudiés tels que la technique de la Génération de la Seconde Harmonique (SHG), la Génération de la Troisième Harmonique (THG) et la technique de Z-scan. Nous avons également détaillé les différents modèles théoriques associés à chaque méthode, en prenant en considération que chaque modèle a une

particularité et une limite de validation en fonction du type de l'échantillon à étudier (couche mince, poudre, solution ou matériau massif).

Chacune des techniques expérimentales présentées dans ce chapitre donnera lieu à une contribution particulière des non linéarités optiques. Ces techniques sont basées sur une source laser en régime pulsé picoseconde, auquel nous avons accès à de fortes intensités. Le but de notre travail se poursuit dans le chapitre suivant, où nous allons présenter et étudier les propriétés optiques linéaires et non linéaires de nos matériaux organiques et organométalliques.

Références du chapitre II

- [1] F.W. Low, C.W. Lai, Recent developments of graphene-TiO₂ composite nanomaterials as efficient photoelectrodes in dye-sensitized solar cells: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82 (2018) 103–125. doi:10.1016/j.rser.2017.09.024.
- [2] P. Jiang, M.J. McFarland, Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating, *Journal of the American Chemical Society*. 126 (2004) 13778–13786. doi:10.1021/ja0470923.
- [3] R. Aslam, W. González-Viñas, Spin-coating of moderately concentrated superparamagnetic colloids in different magnetic field configurations, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 532 (2017) 530–534. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.04.007.
- [4] G.B. Bokas, L. Zhao, D. Morgan, I. Szlufarska, Increased stability of CuZrAl metallic glasses prepared by physical vapor deposition, *Journal of Alloys and Compounds*. 728 (2017) 1110–1115. doi:10.1016/j.jallcom.2017.09.068.
- [5] J.A. Stewart, D.E. Spearot, Phase-field simulations of microstructure evolution during physical vapor deposition of single-phase thin films, *Computational Materials Science*. 131 (2017) 170–177. doi:10.1016/j.commatsci.2017.01.034.
- [6] M.Z.B. Abdullah, M.A. Ahmad, A.N. Abdullah, M.H. Othman, P. Hussain, A. Zainuddin, Metal Release of Multilayer Coatings by Physical Vapour Deposition (PVD), *Procedia Engineering*. 148 (2016) 254–260. doi:10.1016/j.proeng.2016.06.612.
- [7] S.P. Stagon, *Physical Vapor Deposition of Nanorods from Science to Technology*, (2013).
- [8] H.M. Smith, A.F. Turner, Vacuum deposited thin films using a ruby laser, *Applied Optics*. 4 (1965) 147–148.
- [9] C.G. Levey, S. Etemad, A. Inam, Optically detected transient thermal response of high T_c epitaxial films, *Applied Physics Letters*. 60 (1992) 126–128. doi:10.1063/1.107345.
- [10] S.S. Bamji, K.J. Kao, M.M. Perlman, Piezoelectricity and pyroelectricity of polyvinylidene fluoride corona-poled at elevated temperature, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 18 (1980) 1945–1954.
- [11] B. Kulyk, A.P. Kerasidou, L. Soumahoro, C. Moussallem, F. Gohier, P. Frère, B. Sahraoui, Optimization and diagnostic of nonlinear optical features of π -conjugated

- benzodifuran-based derivatives, RSC Adv. 6 (2016) 14439–14447. doi:10.1039/C5RA25889H.
- [12] J. Nizioł, J.-L. Fillaut, M. Sniechowski, F. Khammar, B. Sahraoui, Alkynyl-ruthenium based azo-organometallics: Thermal evolution of thin films microstructure, *Optical Materials*. 34 (2012) 1670–1676. doi:10.1016/j.optmat.2012.02.048.
- [13] P. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *Physical Review Letters*. 7 (1961) 118.
- [14] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, 2008.
- [15] G.J. Lee, S.W. Cha, S.J. Jeon, J.I. Jin, J.S. Yoon, Second-order nonlinear optical properties of unpoled bent molecules in powder and in vacuum-deposited film, *Journal of the Korean Physical Society*. 39 (2001) 912–915.
- [16] F. Kajzar, Y. Okada-Shudo, C. Meritt, Z. Kafafi, Second-and third-order non-linear optical properties of multilayered structures and composites of C 60 with electron donors, *Synthetic Metals*. 117 (2001) 189–193.
- [17] S.K. Kurtz, T.T. Perry, A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials, *Journal of Applied Physics*. 39 (1968) 3798–3813. doi:10.1063/1.1656857.
- [18] M. Guillaume, E. Botek, B. Champagne, F. Castet, L. Ducasse, Theoretical investigation of the linear and second-order nonlinear susceptibilities of the 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide (POM) crystal, *The Journal of Chemical Physics*. 121 (2004) 7390–7400. doi:10.1063/1.1790952.
- [19] J. Jerphagnon, S.K. Kurtz, Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals, *Journal of Applied Physics*. 41 (1970) 1667–1681. doi:10.1063/1.1659090.
- [20] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage, Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics, *Physical Review Letters*. 8 (1962) 21.
- [21] W.N. Herman, L.M. Hayden, Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials, *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*. 12 (1995) 416–427. doi:10.1364/JOSAB.12.000416.
- [22] B. Sahraoui, J. Luc, A. Meghea, R. Czaplicki, J.-L. Fillaut, A. Migalska-Zalas, Nonlinear optics and surface relief gratings in alkynyl–ruthenium complexes, *Journal of*

- Optics A: Pure and Applied Optics. 11 (2009) 024005. doi:10.1088/1464-4258/11/2/024005.
- [23] F. Kajzar, J. Messier, Third-harmonic generation in liquids, *Physical Review A*. 32 (1985) 2352.
- [24] N. Bloembergen, P.S. Pershan, Light waves at the boundary of nonlinear media, *Physical Review*. 128 (1962) 606.
- [25] F. Kajzar, J. Messier, C. Rosilio, Nonlinear optical properties of thin films of polysilane, *Journal of Applied Physics*. 60 (1986) 3040–3044. doi:10.1063/1.337759.
- [26] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, U. Meier, Non-phase-matched optical third-harmonic generation in noncentrosymmetric media: cascaded second-order contributions for the calibration of third-order nonlinearities, *Physical Review B*. 61 (2000) 10688.
- [27] U. Gubler, C. Bosshard, Optical third-harmonic generation of fused silica in gas atmosphere: Absolute value of the third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$, *Physical Review B*. 61 (2000) 10702.
- [28] K. Kubodera, H. Kobayashi, Determination of Third-Order Nonlinear Optical Susceptibilities for Organic Materials by Third-Harmonic Generation, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*. 182 (1990) 103–113. doi:10.1080/00268949008047792.
- [29] X.H. Wang, D.P. West, N.B. McKeown, T.A. King, Determining the cubic susceptibility $\chi^{(3)}$ of films or glasses by the Maker fringe method: a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanine derivation, *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*. 15 (1998) 1895–1903. doi:10.1364/JOSAB.15.001895.
- [30] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, E.W. Van Stryland, High-sensitivity, single-beam n^2 measurements, *Optics Letters*. 14 (1989) 955–957.
- [31] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.-H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam, *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 26 (1990) 760–769.
- [32] E.W.V. Stryland, H. Vanherzeele, M.A. Woodall, M.J. Soileau, A.L. Smirl, S. Guha, T.F. Boggess, Two Photon Absorption, Nonlinear Refraction, And Optical Limiting In Semiconductors, *OE, OPEGAR*. 24 (1985) 244613. doi:10.1117/12.7973538.

- [33] B. Gu, J. Yan, Q. Wang, J.-L. He, H.-T. Wang, Z-scan technique for characterizing third-order optical nonlinearity by use of quasi-one-dimensional slit beams, *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*. 21 (2004) 968–972. doi:10.1364/JOSAB.21.000968.
- [34] S. Zongo, K. Sanusi, J. Britton, P. Mthunzi, T. Nyokong, M. Maaza, B. Sahraoui, Nonlinear optical properties of natural laccaic acid dye studied using Z-scan technique, *Optical Materials*. 46 (2015) 270–275. doi:10.1016/j.optmat.2015.04.031.
- [35] S. Mirershadi, S. Ahmadi-Kandjani, A. Zawadzka, H. Rouhbakhsh, B. Sahraoui, Third order nonlinear optical properties of organometal halide perovskite by means of the Z-scan technique, *Chemical Physics Letters*. 647 (2016) 7–13. doi:10.1016/j.cplett.2016.01.041.

Chapitre III

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires des matériaux organiques à base de BODIPY fonctionnalisés par des donneurs de type diméthylaminostyryle

Chapitre III

Table des matières

Chapitre III

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires des matériaux organiques à base de BODIPY fonctionnalisés par des donneurs de type diméthylaminostyryle

Introduction	73
III-1 Historique et contexte général.....	73
III-2 Les molécules de type BODIPY en ONL.....	75
III-3 Présentation des molécules organiques étudiées.....	76
III-3-1 La molécule B1.....	76
III-3-2 La molécule B2.....	77
III-4 Propriétés optiques linéaires des molécules BODIPYs.....	78
III-4-1 Préparation des échantillons	78
III-4-2 Etude de l'absorption et la fluorescence.....	79
III-5 Propriétés optiques non linéaires des molécules BODIPYs- diméthylaminostyryle(s).....	83
III-5-1 Propriétés optiques non linéaires du second ordre (SHG).....	83
III-5-2 Propriétés optiques non linéaires du troisième ordre (THG).....	86
III-5-3 Les résultats obtenus par la technique Z-scan	88
Conclusion.....	94
Références du chapitre III	96

Liste des Figures

Figure III. 1 : Structure chimique du BODIPY	74
Figure III. 2 : Synthèse du BODIPY	74
Figure III. 3 : Structure chimique de la molécule B1	77
Figure III. 4 : Synthèse de la molécule B2	78
Figure III. 5 : Images des films minces des composés B1 et B2 incorporés dans la matrice du PMMA.....	79
Figure III. 6 : Spectres d'absorption des films des composés B1 et B2 incorporés dans la matrice du PMMA.....	80
Figure III. 7 : Spectres d'absorption des composés B1 et B2 dissous dans le THF à la concentration de 10 μ M.....	81

Figure III. 8 : Spectres d'émission de fluorescence normalisés des composés B1 et B2 dissous dans le THF à une concentration de 10 μ M	82
Figure III. 9 : Intensité de fluorescence intégrée de B1, B2 et de Rhodamine.....	82
Figure III. 10 : Intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation s et p du faisceau fondamental des deux films B1 et B2	84
Figure III. 11 : La dépendance de l'intensité de la SHG en fonction de la polarisation du faisceau incident du film B1.....	85
Figure III. 12 : La dépendance de l'intensité GSH en fonction de la polarisation du faisceau incident du film B2.....	85
Figure III. 13 : Intensité de la THG en fonction de l'angle d'incidence à une configuration de polarisation s-s des deux films B1 et B2	87
Figure III. 14 : Les caractéristiques obtenues par Z-scan fermée pour le composé B1 à la concentration de 0,25 mM et à une énergie d'impulsion laser de 0,20 μ J.....	89
Figure III. 15 : La dépendance de la transmission normalisée entre le sommet et la vallée, ΔT_p-v en fonction de l'énergie incidente du laser pour le composé B1	89
Figure III. 16 : Spectre de transmissions normalisées obtenues par Z-scan ouverte à la concentration de 0,25 mM dans le THF à une énergie de 0,400 μ J pour le composé B1	90
Figure III. 17 : Spectre de transmissions normalisées obtenues par Z-scan ouverte à la concentration de 0,25 mM dans le THF à une énergie de 0,025 μ J pour le composé B2	90
Figure III. 18 : Transmittance de Z-scan ouverte de B1 et B2 en fonction de l'énergie incidente du laser.....	91
Figure III. 19 : La dépendance de l'énergie laser transmise par rapport à celle incidente et son influence sur les transmittances de Z-scan ouverte de B1 et B2	92

Liste des Tableaux

Tableau III. 1 : Valeurs des susceptibilités non linéaires du second ordre $\chi^{(2)}$ eff et des hyperpolarisabilités du premier ordre β eff des deux composés B1 et B2.....	86
Tableau III. 2 : Valeurs des susceptibilités non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ elec et des hyperpolarisabilités du second ordre γ elec des deux composés B1 et B2.....	87
Tableau III. 3 : Les valeurs obtenues de l'indice de réfraction non linéaire, du coefficient d'absorption non linéaire, de la partie réelle et imaginaire et des valeurs totales de $\chi^{(3)}$ pour les composés B1 et B2 dissous dans le THF	92
Tableau III. 4 : Valeurs obtenues des hyperpolarisabilités non linéaires du second ordre et des sections efficaces d'absorption non linéaire	93

Chapitre III :

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires des matériaux organiques à base BODIPY fonctionnalisés par des donneurs de type diméthylaminostyryle

Introduction

Le but de ce chapitre consiste à présenter les résultats de l'étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires de deux matériaux organiques à base de 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) substitué par un ou deux substituants diméthylaminostyryle. Nous commençons par une description des BODIPYs, leur histoire et leurs principales applications, en particulier les applications en ONL. Ensuite, les structures chimiques des deux matériaux à base BODIPY étudiés seront présentés. Pour l'étude des propriétés optiques linéaires de ces deux matériaux, nous décrirons leurs propriétés d'absorption UV-visible ainsi que leurs propriétés de fluorescence. Nous finirons par présenter les propriétés optiques non linéaires de ces matériaux. Pour cela nous nous sommes basés sur l'utilisation de la technique de la génération de la seconde harmonique (SHG) pour calculer la susceptibilité non linéaire du second ordre et avoir les propriétés optiques non linéaires du second ordre et la technique de la génération de la troisième harmonique (THG) ainsi que la technique Z-scan pour le calcul de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre et avoir les propriétés optiques non linéaires du troisième ordre.

III-1 Historique et contexte général

Le 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) [1] connu également sous le nom du BoronDiPyrromethen est un colorant fluorophore de marque déposée des sondes moléculaires. En effet, il s'agit d'un matériau hétéro-atomique qui est constitué de deux unités pyrroliques avec une complexation par le fragment BF₂. La structure chimique de la molécule de BODIPY est donnée dans la figure III.1.

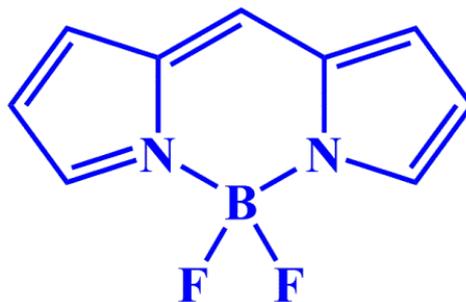


Figure III. 1 : Structure chimique du BODIPY

En 1968, Treibs et Kreuz sont les premiers chercheurs qui ont synthétisé la classe des colorants BODIPYs [2]. En effet, il existe deux voies de synthèse du BODIPY. La première voie consiste en la condensation, en milieu acide, d'un aldéhyde avec deux unités pyrroles. Ceci donne naissance au dipyrrométhane qui après oxydation en dipyrrométhène par la molécule 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone. Enfin la réaction avec l'éther trifluoroborate en milieu basique permet d'obtenir le BODIPY [3].

Les BODIPYs peuvent être obtenus facilement par cette deuxième voie qui consiste en la condensation de chlorures d'acyle avec des pyrroles. Ensuite, ceci est suivi d'une complexation avec $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$, et ce, en présence d'une base donnant les dérivés de BODIPY avec des rendements satisfaisants [4]. Cette synthèse est présentée dans la figure III.2.

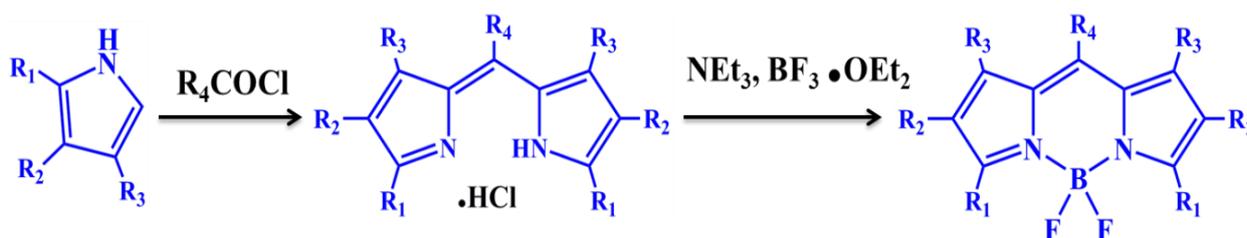


Figure III. 2 : Synthèse du BODIPY

R_1 , R_2 , R_3 , et R_4 sont les racines du BODIPY. R_1 représente la position α , R_2 la position β , R_3 la position β' et R_4 est appelée position méso.

En étant dépendant de la post-fonctionnalisation précise autour du noyau de BODIPY à savoir la position méso, α , β -pyrrolic ou même la position 4, la longueur d'onde d'émission maximale des BODIPYs s'étend dans la gamme de longueur d'onde de 510 nm jusqu'à 800 nm [5].

Ces matériaux ont été largement étudiés au cours des trois dernières décennies et ils trouvent leurs applications dans différents domaines qui ne cessent pas de croître au cours des années [6]. Et ce, grâce à leurs excellentes propriétés photophysiques et photochimiques ainsi que leur grande photostabilité. Ces propriétés se manifestent par leur large absorption et leur fluorescence dans le domaine UV-visible ainsi que la région proche de l'infrarouge (IR) [7]. A noter également que les dérivés du BODIPY possèdent un coefficient d'extinction molaire très élevé ($\epsilon > 50.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [8]. De ce fait, les BODIPYs représentent une classe de fluorophores la plus utilisée et la plus polyvalente grâce à leurs synthèses relativement aisées et leurs fonctionnalisations ainsi que leur stabilité chimique et photochimique [9].

De nombreux groupes de recherche se sont intéressés au développement des BODIPYs et ont tenté de synthétiser de nouveaux dérivés de ces colorants avec des modifications de leurs structures. En modifiant la structure de ces matériaux, un changement de leurs longueurs d'onde d'émission et d'absorption peut avoir lieu. De plus, leurs signatures électrochimiques peuvent aussi être ajustés et ce, en modifiant le noyau pyrrolique du BODIPY [10,11]. Parmi les groupes de recherche qui se sont focalisés sur les BODIPYs, il y a le groupe de recherche Akkaya [12], le groupe de recherche Dehaen et Boens [13] et le groupe de recherche Nagano [14].

Concernant les applications pratiques, les BODIPYs sont utilisés comme des marqueurs de molécules biologiques (sondes moléculaires) [15], des matrices de récupération de la lumière [16], des colorants lasers [17] et aussi comme photo-sensibilisateurs dans le domaine de la médecine en thérapie photodynamique [18]. Ces matériaux sont caractérisés par leurs insensibilités à la polarité du solvant dont lequel ils sont solubilisés (si on veut utiliser ces matériaux en solution) et au pH. Ceci montre que les colorants BODIPYs sont stables aux conditions environnementales et en plus, en modifiant le solvant dans lequel le colorant est solubilisé, il n'y a pas de changement de leurs propriétés optiques et électrochimiques.

III-2 Les molécules de type BODIPY en ONL

Les matériaux moléculaires organiques ont connu un développement important ces dernières décennies. Et ce, au niveau des recherches fondamentales et appliquées pour des applications en optique non linéaire aussi bien pour leurs propriétés quadratiques que pour celles du troisième ordre [19]. Ils ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur vaste portée et leur capacité de maximiser une réponse non linéaire par une modification adaptée de leur structure

moléculaire. Ceci, en faisant varier les substituants et leur position respective sur leur squelette moléculaire [20,21]. De plus, les matériaux de propriétés optiques non linéaires de type organique sont favorisés par rapport aux matériaux inorganiques [22,23]. Ceci peut être rationalisé par la restriction de la modulation de la réponse non linéaire dans le matériau inorganique contrairement au matériau organique qui fournit la flexibilité structurelle [24]. Récemment, de nombreux dérivés du BODIPY ont été synthétisés et les chercheurs ont montré leurs excellentes caractéristiques spectroscopiques telles que les bandes d'absorption larges dans le domaine visible, avec des coefficients d'extinctions molaire très élevé ainsi que de la fluorescence [8]. Les domaines d'applications des BODIPYs sont très nombreux dans les divers domaines tels que les systèmes lasers à colorant [25], les systèmes de récupération de la lumière [26,27], la bio-imagerie [28], la thérapie photodynamique [29] et les matériaux optiques [30,31]. Jusqu'à présent, quelques dérivés de BODIPY ont été étudiés dans le domaine d'optique non linéaire et ces composés présentent des propriétés optiques non linéaires intéressantes en deuxième ainsi qu'en troisième ordre [30,32–37] grâce à leur structure chimique spécifique (topologie, force des fragments donneur et accepteur d'électrons) et aussi la succession des liaisons doubles et de liaisons simples C-C qui conduit à avoir une meilleure délocalisation des charges de groupement donneur au groupement accepteur d'électrons.

III-3 Présentation des molécules organiques étudiées

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les deux molécules à base BODIPY que nous avons étudiées et qui possèdent une partie commune BODIPY et qui se différencient par le nombre de groupements donneurs d'électrons. La synthèse de ces molécules a été réalisée par le Dr. Jean-Luc Fillaut à l'Université de Rennes 1.

III-3-1 La molécule B1

La molécule B1 a été synthétisée par condensation du dérivé tétraméthyle BODIPY avec le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde en utilisant l'acétate de pipéridinium comme catalyseur [38]. La monocondensation a été contrôlée en ajustant le rapport molaire et en arrêtant la réaction après quelques heures. La masse molaire de la molécule B1 est égale à 586,54 g.mol⁻¹, sa formule chimique est : C₂₈H₂₈BF₂N₃ et sa structure chimique est illustrée dans la figure III.2. Elle possède un fragment donneur d'électrons qui est le diméthylaminostyryle et un fragment accepteur d'électrons qui est le noyau de BODIPY. Ce type de molécule est appelée « donneur-accepteur » ou « push-pull ».

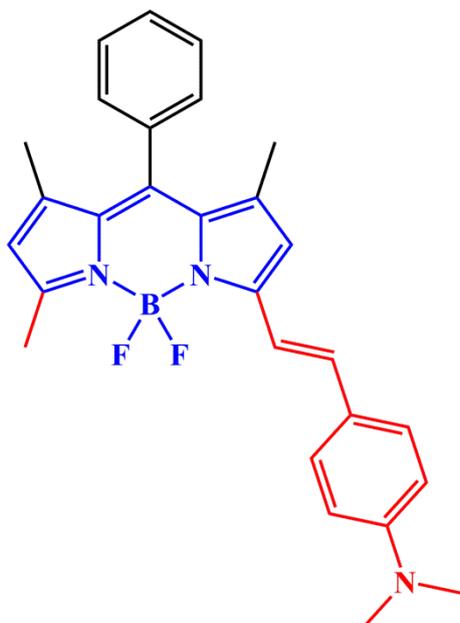


Figure III. 3 : Structure chimique de la molécule B1

III-3-2 La molécule B2

La molécule B2 (figure III.4) a été synthétisée avec des rendements satisfaisants après des procédures de purifications chromatographiques nécessaires pour avoir des composés purs. La synthèse de cette molécule est principalement basée sur la condensation de Knoevenagel entre le 3,5 diméthyl-BODIPY avec 4- diméthylaminobenzaldéhyde, comme c'est décrit par Deniz [39]. Contrairement à la synthèse de la molécule B1, lorsqu'il y a un grand excès de 4-diméthylaminobenzaldéhyde, ceci donne naissance à un temps de réaction plus long qui produit le composé B2 avec un rendement satisfaisant. La masse molaire de la molécule B2 est égale à $586,54 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa formule chimique est : $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{BF}_2\text{N}_4$ et sa structure chimique est illustrée dans la figure III.4.

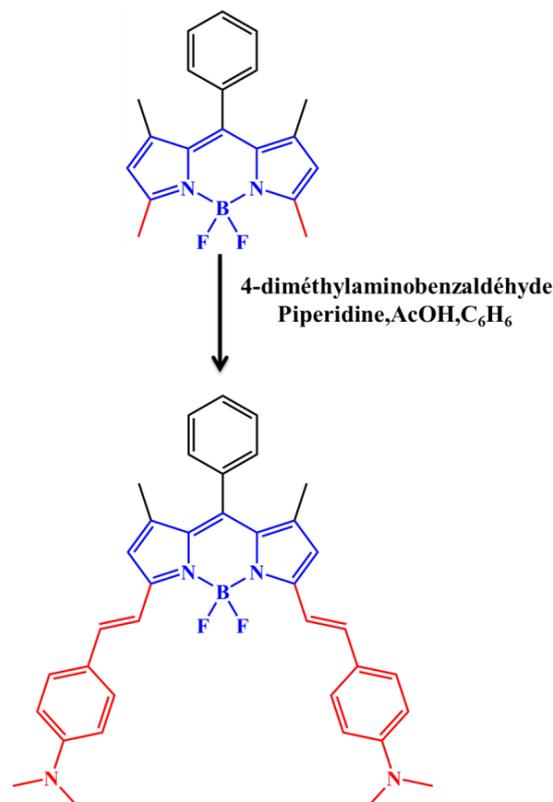


Figure III. 4 : Synthèse de la molécule B2

II-4 Propriétés optiques linéaires des molécules BODIPYs

Dans ce paragraphe, nous allons décrire la technique ainsi que les étapes suivies pour préparer les films minces des deux composés de type BODIPY B1 et B2 en utilisant la technique de spin-coating et des substrats en verre afin d'étudier leurs propriétés optiques linéaires telles que les propriétés d'absorption à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-VIS-NIR et aussi les propriétés de fluorescence.

III-4-1 Préparation des échantillons

Afin de caractériser les deux composés, nous avons utilisé la technique de spin-coating pour préparer les couches minces déposées sur des substrats du verre de type BK7 avec 1 mm d'épaisseur.

Avant de commencer la déposition, les surfaces des substrats ont été nettoyées afin d'éliminer toutes les impuretés en utilisant des bains à ultrasons successifs de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol. Afin d'évaporer les solvants, les lames ont été séchées dans une étuve à température de 100°C pendant 30 min. Pour la préparation des solutions, nous avons dissous

les composés et le polymère de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (Sigma-Aldrich, $M_w = 350\,000$ g / mol) dans le 1,1,2-trichloroéthane à une concentration de 50 g / L. Les concentrations des composés dans le polymère est de 100 μmol dans 1 g de PMMA. Après l'agitation des solutions (PMMA + composés) pendant vingt-quatre heures, nous les avons déposées sur des substrats de verre en utilisant le spin-coater (SCS G3) à une rotation de 1000 tours par minute. Une fois les films minces sont formés, on les a placés dans une étuve à 90°C afin d'éliminer tout le reste du solvant résiduel. L'épaisseur des films déposés a été mesurée dans différentes régions de chaque film en utilisant un profilomètre de surface (Dektak 6M, Veeco) et a donné une épaisseur d'environ 700 nm.

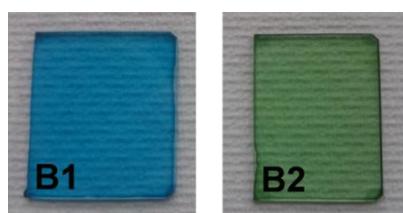


Figure III. 5 : Images des films minces des composés B1 et B2 incorporés dans la matrice du PMMA

III-4-2 Etude de l'absorption et la fluorescence

Les spectres d'absorption des deux composés B1 et B2 incorporés dans la matrice du PMMA ont été mesurés par un appareil Perkin Elmer Lambda 19 ou Lambda 950 UV / Vis / NIR dans la gamme de 300 nm-1200 nm. Le film de PMMA pur déposé sur un substrat du verre a été utilisé comme référence dans le spectrophotomètre pour les mesures des spectres d'absorption des chromophores et sont représentées dans la figure III.6.

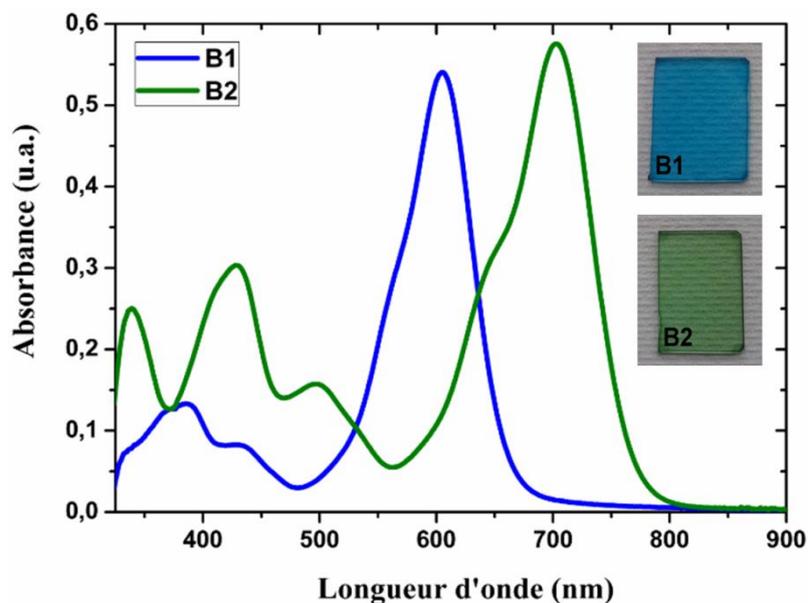


Figure III. 6 : Spectres d'absorption des films des composés B1 et B2 incorporés dans la matrice du PMMA

Comme prévu, les deux groupes donneurs d'électrons de diméthylamino situés aux positions 3 et 5, dans la molécule B2, conduisent à un déplacement considérable de la bande d'absorption vers la région du rouge, et ceci par comparaison avec le composé BODIPY parent [1,34]: les longueurs d'ondes maximales correspondant aux pics d'absorption des films des molécules B1 et B2 dissous dans le 1,1,2-trichloroéthane et sont respectivement situés aux longueurs d'onde $\lambda_{\text{max}}(\text{abs}) = 598 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max}}(\text{abs}) = 692 \text{ nm}$. Donc on peut souligner la présence d'un effet bathochrome des deux bandes d'absorption avec un décalage de 94 nm (Figure III.6). Ce déplacement indique une augmentation du pouvoir donneur-accepteur par la présence des deux groupements donneurs d'électrons de diméthylamino dans la molécule B2.

Les spectres d'absorption UV-Visible des composés B1 et B2 dissous dans le Tétrahydrofurane (THF) à la concentration de $10 \mu\text{M}$ sont représentés dans la figure III.7.

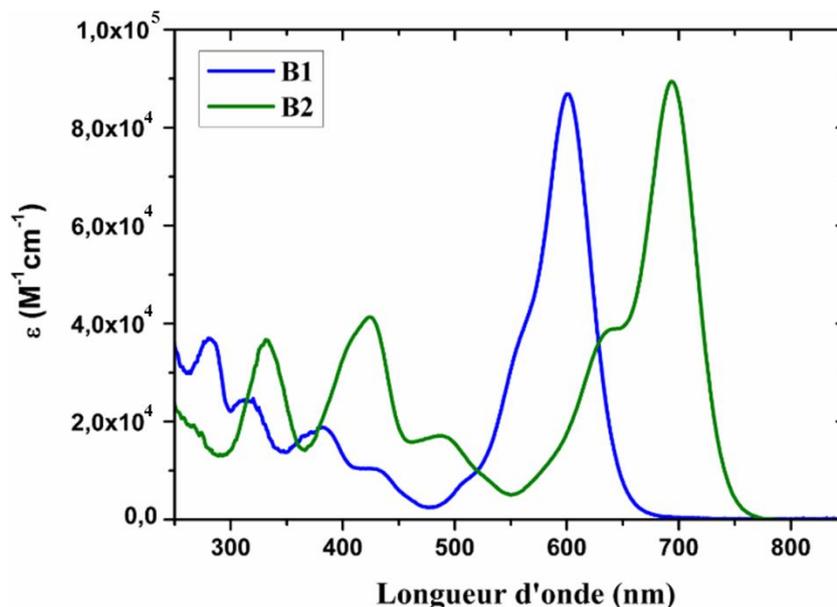


Figure III. 7 : Spectres d'absorption des composés B1 et B2 dissous dans le THF à la concentration de 10 μM

Les spectres des deux composés présentent des bandes d'absorption larges, avec une absorbance maximale à $\lambda_{\text{max}}(\text{abs}) = 601 \text{ nm}$ et à $\lambda_{\text{max}}(\text{abs}) = 694 \text{ nm}$ pour B1 et B2, respectivement avec un coefficient d'extinction molaire d'environ $9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ce qui correspond aux transitions $S_0 \rightarrow S_1(\pi - \pi^*)$. L'introduction du second groupe donneur d'électrons diméthylaminostyryle exerce un décalage vers le rouge de 93 nm de la bande d'absorption en raison de l'extension de la longueur de conjugaison du système sans modification considérable de son intensité [40]. Les pics d'absorption compris entre 300 nm et 500 nm pourraient être attribués à des transitions $S_0 \rightarrow S_2(\pi - \pi^*)$ partiellement interdites dans le noyau BODIPY [41] et à l'absorption par transfert de charge [35]. Aux longueurs d'onde supérieures à 700 nm et 800 nm respectivement pour B1 et B2, les composés présentent une transparence optique très élevée.

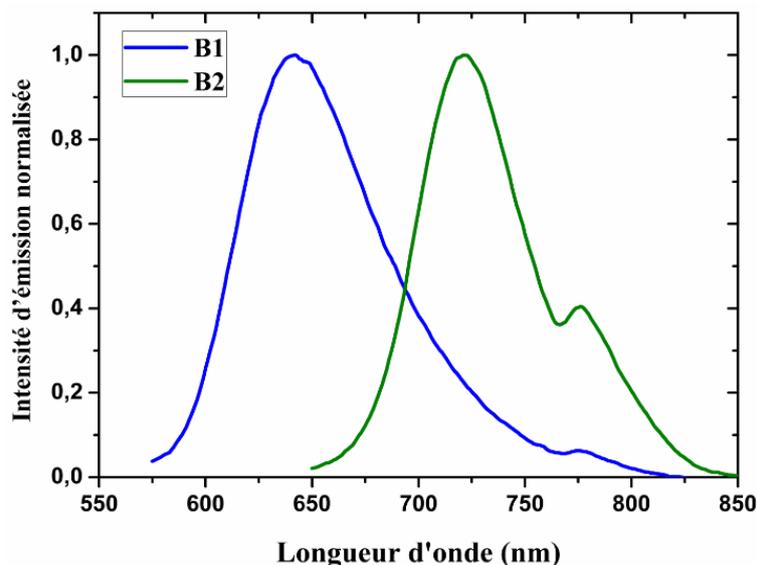


Figure III. 8 : Spectres d'émission de fluorescence normalisés des composés B1 et B2 dissous dans le THF à une concentration de 10 μM

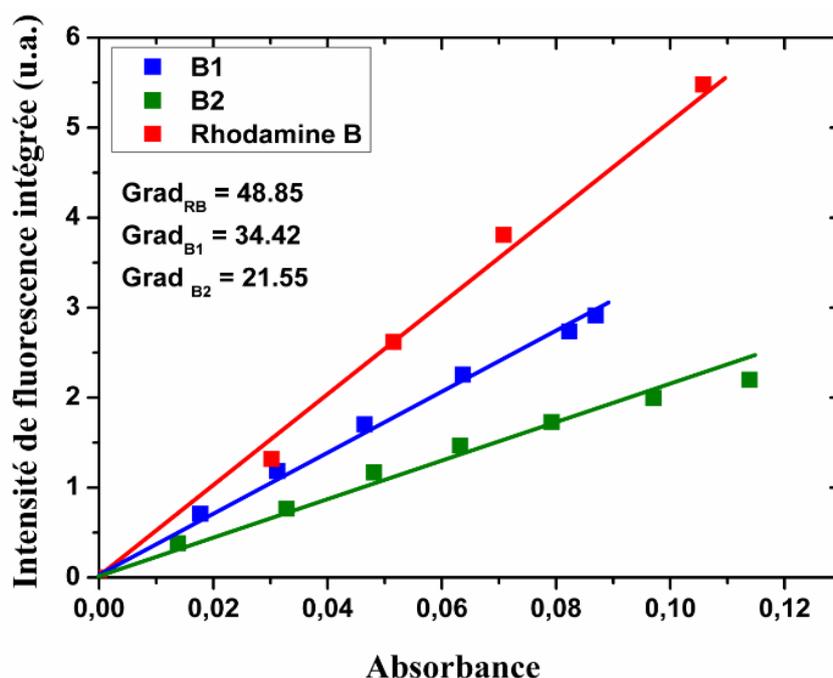


Figure III. 9 : Intensité de fluorescence intégrée de B1, B2 et de Rhodamine

Les spectres d'absorption UV-Visible et d'émission fluorescence sont liés à la taille du système π délocalisé [42]. Les longueurs de fluorescence maximales sont situées à 643 nm (B1) et 722 nm (B2), avec les décalages de Stokes de 42 nm et 28 nm pour B1 et B2, respectivement (Figure III.8). Ces bandes d'émission sont attribuées à l'état S1 de B1 et B2. En utilisant la rhodamine B comme référence, les rendements quantiques de fluorescence sont

0,24 et 0,15 pour B1 et B2 respectivement [31]. Le décalage du pic vers le rouge à 775 nm dans les spectres d'émission (plus visible pour B2) est probablement dû à l'émission de l'état de transfert de charge intramoléculaire (ICT). Les ICT peuvent également être responsables de la diminution considérable du rendement quantique de fluorescence dans B2. Le déplacement bathochrome significatif des bandes d'absorption et d'émission est lié au nombre des substituants diméthylaminostyryles attachés au noyau BODIPY. C'est-à-dire l'extinction est dû principalement à la différence de la longueur de chaîne du système π -conjugué [1].

III-5 Propriétés optiques non linéaires des molécules BODIPYs-diméthylaminostyryle(s)

Ce paragraphe porte pour l'étude des propriétés optiques non linéaires du deuxième et de troisième ordre des deux molécules B1 et B2 : sous forme de films minces en utilisant les deux techniques expérimentales, la technique de la génération de la seconde Harmonique (SHG) et la technique de la génération de la troisième harmonique (THG), et sous forme des solutions en utilisant la technique Z-scan.

III-5-1 Propriétés optiques non linéaires du second ordre (SHG)

Les propriétés optiques non linéaires du second ordre des deux molécules B1 et B2 ont été obtenues à l'aide de la technique de la génération de la seconde harmonique, en se basant sur le montage expérimental décrit dans le paragraphe I-3-2 du chapitre 2. Ce montage est constitué d'un laser impulsif Nd:YAG/YVO₄ (EKSPLA) qui est utilisé comme faisceau d'excitation avec une longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm. Les pulsations ont une durée de 30 ps et une fréquence de répétition de 10 Hz. L'énergie d'entrée des impulsions laser est 90 μ J. Le faisceau laser est donc focalisé sur l'échantillon placé sur une platine de rotation motorisée qui permet de faire varier l'angle d'incidence du faisceau avec une résolution de 0.5°, de -85° à +85°, autour de la normale du faisceau incident dans le but d'enregistrer le faisceau transmis par l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence.

Afin d'améliorer le signal de la génération de la seconde harmonique par l'orientation des chromophores sur la surface des couches minces, nous avons utilisé la technique Corona poling (voir le paragraphe I-2 chapitre 2) juste avant les mesures de la SHG.

Pour les deux composés, les calculs ont été faits pour les deux configurations de polarisation s et p afin de vérifier la dépendance de la réponse optique non linéaire en fonction de la polarisation du faisceau laser fondamental (s-vertical et p-horizontal).

Les courbes expérimentales caractéristiques des deux composés B1 et B2 sont illustrées dans la figure ci-dessous.

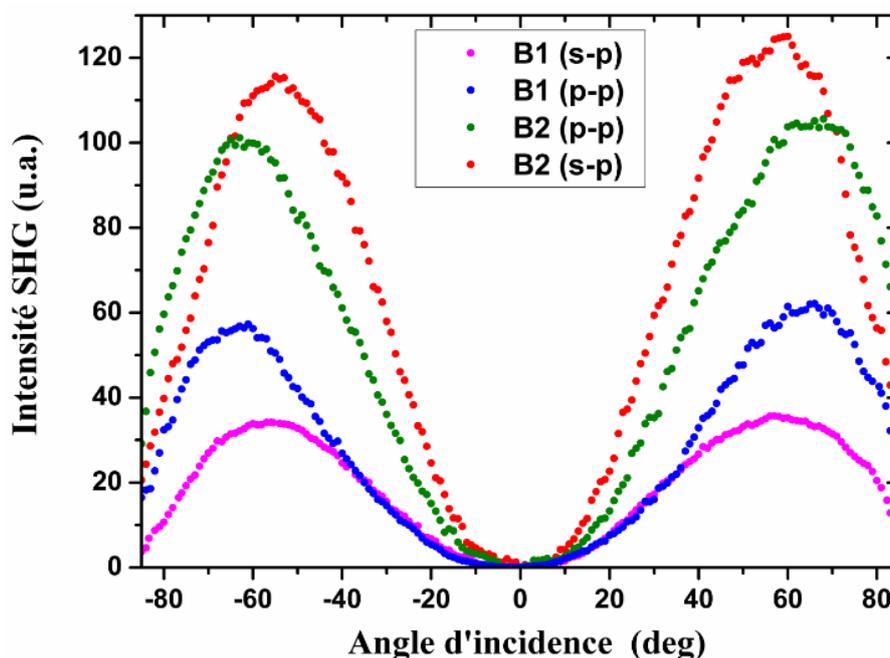


Figure III. 10 : Intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation s et p du faisceau fondamental des deux films B1 et B2

La figure III.10 représente l'intensité de la génération de la seconde harmonique en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation s et p du faisceau fondamental des deux films B1 et B2. D'après cette figure, nous pouvons constater que les courbes présentent un signal de bonne symétrie. Cette dernière peut justifier la bonne qualité des couches minces élaborées.

Les intensités maximales sont obtenues entre 55° et 65°. L'intensité à l'incidence normale du faisceau fondamental dans toutes les configurations de polarisation est nulle. Comme on peut constater pour les polarisations s-p ou p-p, l'intensité de la génération de la seconde harmonique du composé B2 qui a deux unités de diméthylaminostyryle est trois fois plus élevée que celle de B1 qui n'a qu'une seule unité de diméthylaminostyryle. Contrairement au film B1, l'intensité de la seconde harmonique du film B2, pour la configuration de la polarisation s-p est plus élevée que celle de la configuration de la polarisation p-p. Cela signifie que pour B1, le signal maximal de la SHG est obtenu lorsque la polarisation du faisceau incident est proche de son moment dipolaire ou de sa direction entre le groupement donneur d'électrons (D) (diméthylaminostyryle) et le groupement accepteur d'électrons (A) (noyau BODIPY). Tandis que le signal de la SHG maximal pour B2 est obtenu lorsque la

polarisation du faisceau incident est plutôt perpendiculaire à la direction D-A [43]. Pour confirmer les résultats observés, nous avons effectués des mesures de l'intensité de la SHG à un angle fixe du faisceau incident de 60° en fonction de la polarisation. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures III.11 et III.12.

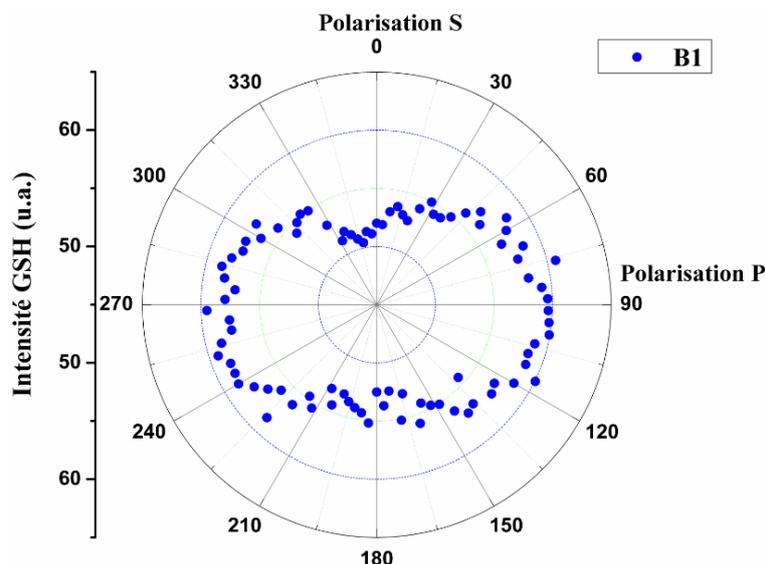


Figure III. 11 : La dépendance de l'intensité de la SHG en fonction de la polarisation du faisceau incident du film B1

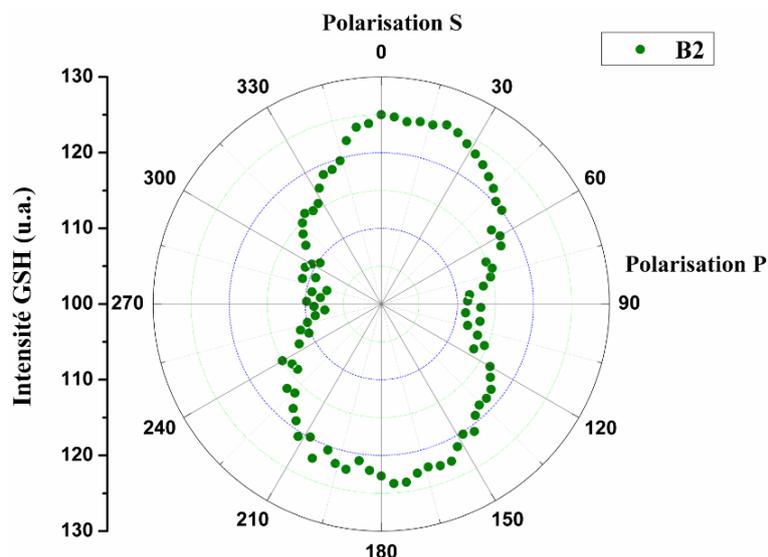


Figure III. 12 : La dépendance de l'intensité GSH en fonction de la polarisation du faisceau incident du film B2

Les résultats obtenus (figures III.11 et III.12) confirment les directions contraires où la réponse la plus élevée se produit pour les deux composés B1 (polarisation p-p) et B2

(polarisation s-p). Puisque les films ont une épaisseur supérieure à leur longueur de cohérence. Les intensités de la SHG des films ont été comparées à celles d'une plaque de quartz d'une épaisseur de 0,5 mm. Les susceptibilités électriques non linéaires du deuxième ordre ont été calculées en utilisant le modèle théorique de Lee et *al.* [44] (voir le paragraphe I-3-3-1 chapitre 2) en tenant compte de l'absorption optique linéaire des échantillons qui sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III. 1 : Valeurs des susceptibilités non linéaires du second ordre $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ et des hyperpolarisabilités du premier ordre β_{eff} des deux composés B1 et B2

Composés	$\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ (pm V ⁻¹)		β_{eff} (10 ⁻³² m ⁴ V ⁻¹)
	Polarisation s-p	Polarisation p-p	
B1	2.58	3.38	1.86
B2	5.51	5.09	2.79

Les valeurs obtenues des susceptibilités électriques non linéaires du deuxième ordre $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ du composé B2 sont légèrement supérieures à celles de B1. Ceci est dû au transfert de charge intramoléculaire (ICT) entre le donneur et l'accepteur d'électrons, qui joue un rôle crucial dans le comportement non linéaire d'une molécule. Ce qui est confirmé aussi par les valeurs des hyperpolarisabilités du premier ordre β_{eff} obtenues pour la molécule B2. Cette différence de la réponse non linéaire du second ordre grâce au nombre de substituants diméthylaminostyryles attachés au noyau BODIPY, est plus efficace dans l'architecture D-A-D (B2), dans laquelle deux processus de charge transfert intramoléculaire (ICT) contribuent à la réponse non linéaire, en comparaison avec l'architecture D-A (B1).

III-5-2 Propriétés optiques non linéaires du troisième ordre (THG)

L'étude de la réponse non linéaire du troisième ordre dans les films B1 et B2 a été effectuée par la technique de la génération de la troisième harmonique dont les mesures ont été effectués en utilisant le montage expérimental détaillé dans le paragraphe I-4-2 du chapitre 2. Dans cette expérience, nous avons utilisé la silice (SiO₂) comme matériau de référence afin de déterminer les franges de Maker. La figure III.13 illustre les résultats obtenus à travers des franges de Maker pour une configuration de polarisation s-s des deux composés B1 et B2.

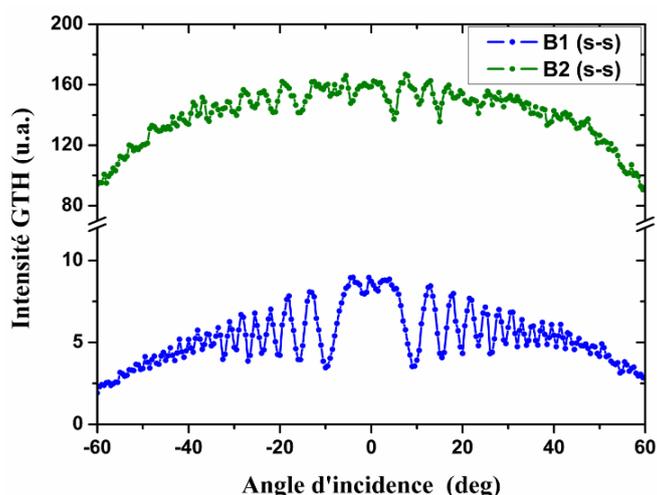


Figure III. 13 : Intensité de la THG en fonction de l'angle d'incidence à une configuration de polarisation s-s des deux films B1 et B2

Comme la réponse non linéaire de troisième ordre des films étudiés provient du film avec le substrat de verre, l'impact du substrat a été pris en compte lors du traitement des données et des calculs. D'après la figure III.13, on peut voir que le film B2 montre une réponse de la troisième harmonique beaucoup plus élevée par rapport au film B1. Cette différence est due à une forte délocalisation électronique intramoléculaire dans la molécule B2 par rapport à B1. Dans cette technique, les résultats obtenus des susceptibilités électriques non linéaires de troisième ordre $\chi_{\text{elec}}^{(3)}$ ont été calculées à l'aide du modèle de Kubodera et Kobayashi [45] (voir le paragraphe I-4-3-3 chapitre 2).

Tableau III. 2 : Valeurs des susceptibilités non linéaire du troisième ordre $\chi_{\text{elec}}^{(3)}$ et des hyperpolarisabilités du second ordre γ_{elec} des deux composés B1 et B2

Composés	$\chi_{\text{elec}}^{(3)}$ ($10^{-20}\text{m}^2\text{V}^{-2}$)	$\chi_{\text{elec}}^{(3)}$ (10^{-13}esu)	γ_{elec} ($10^{-47}\text{m}^5\text{V}^{-2}$)
B1	0.32	2.29	1.16
B2	1.79	12.82	6.37

Les valeurs calculées de $\chi_{\text{elec}}^{(3)}$ des films montrent clairement qu'elles sont de un à deux ordres de grandeur plus élevées pour B1 et B2 respectivement par rapport à la valeur $\chi_s^{(3)}$ de la silice ($\chi_s^{(3)} = 2,0 \cdot 10^{-22}\text{m}^2\text{V}^{-2}$). Le composé B2 présente une meilleure performance en terme de susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre par rapport à celle du composé

B1, en raison d'une délocalisation électronique plus efficace provoquée par une conjugaison du système π . Il en résulte alors des transferts de charges importants des groupes diméthylamino donneur d'électrons au centre de BODIPY accepteur d'électrons. La contribution électronique de la seconde hyperpolarisabilité γ_{elec} pour les molécules B1 et B2 a été déduite à partir de la susceptibilité du troisième ordre, en tenant compte de la concentration de la molécule et du facteur du champ local, car les mesures de la THG ne traitent que la contribution électronique [46,47]. En comparant les valeurs obtenues de γ_{elec} on peut en déduire que la valeur obtenue pour B2 est plus élevée que celle de B1. Cela est dû à la présence de deux substituants diméthylaminostyryles qui confèrent un plus grand caractère de transfert de charge intramoléculaire par rapport au composé B1 car, l'hyperpolarisabilité du second ordre dépend de la force des fragments donneur et accepteur d'électrons.

III-5-3 Les résultats obtenus par la technique Z-scan

La réponse non linéaire du troisième ordre liée à l'indice de réfraction non linéaire n_2 ainsi que le coefficient d'absorption non linéaire β des deux composés B1 et B2 a été mesurée à l'aide de la technique Z-scan. Et ce, en se basant sur le montage expérimental décrit dans le paragraphe I-5-2 du chapitre 2. Il s'agit d'un laser Nd : YAG de longueur d'onde de 532 nm, dont la durée de pulsation est 30 ps et une fréquence de répétition de 10 Hz. Les composés B1 et B2 ont été préparés sous forme de solutions dans le Tétrahydrofurane (THF) à la concentration de 0,25 mM et ont été mis à l'intérieur des cuvettes de quartz de 1 mm.

La figure III.14 présente les caractéristiques obtenues par Z-scan fermée pour le composé B1. Ceux-ci présentent une configuration "vallée-pic" correspondant à une réfraction non linéaire positive (c'est-à-dire un comportement d'auto-focalisation). L'amplitude de la réfraction non linéaire de B2 n'a pas pu être estimée à partir des mesures, car une importante distorsion du Z-scan fermée est due à une absorption non linéaire importante ($\frac{\beta}{2k n_2} > 1$). Ceci signifie que les effets d'absorption non linéaires dominent sur la réfraction non linéaire.

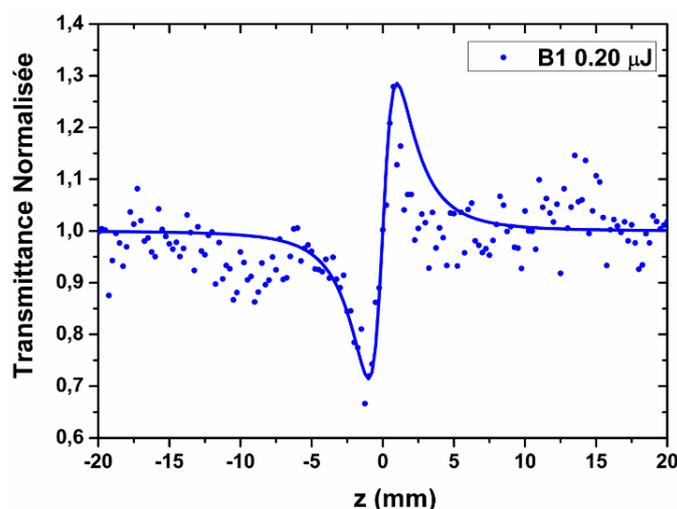


Figure III. 14 : Les caractéristiques obtenues par Z-scan fermée pour le composé B1 à la concentration de 0,25 mM et à une énergie d'impulsion laser de 0,20 μJ

La seule confirmation selon laquelle B2 a une réfraction non linéaire négative, peut être supposée à partir de ses caractéristiques de "sommet-vallée" déformées. D'après ces résultats, on peut constater que le comportement de réfraction non linéaire positif ou négatif est causé par différentes anisotropies des polarisabilités dans les structures $D - \pi - A$ (B1) et $D - \pi - A - \pi - D$ (B2) qui possèdent des axes diélectriques différents. Ce qui génère une contribution moléculaire liée à l'orientation moléculaire ce qui nous pousse à dire donc qu'on a une hyperpolarisabilité optique du second ordre très importante.

Les valeurs de ΔT_{p-v} (La différence de la transmission entre le sommet et la vallée) et l'énergie incidente du laser pour B1 sont représentées dans la figure III.15.

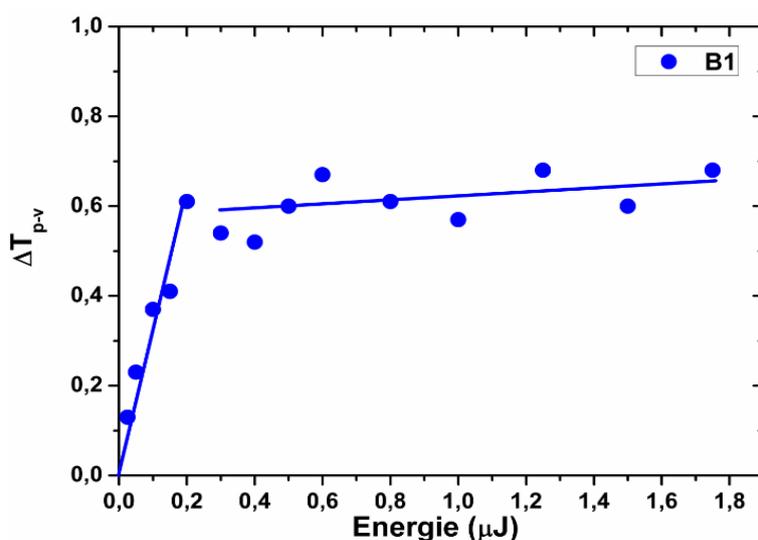


Figure III. 15 : La dépendance de la transmission normalisée entre le sommet et la vallée, ΔT_{p-v} en fonction de l'énergie incidente du laser pour le composé B1

Le comportement linéaire entre les valeurs de $\Delta T_p - v$ et l'énergie incidente du laser pour B1 a été observé jusqu'à $0,20\mu\text{J}$. A des énergies plus élevées (au-delà de $0,20\mu\text{J}$), la saturation de la réponse non linéaire se produit. Cependant, les calculs ont été faits pour la région des énergies en dessous de la saturation.

Les spectres des transmissions normalisées obtenues par Z-scan ouverte pour B1 et B2 sont présentés sur les figures III.16 et III.17. Les résultats obtenus montrent que ces composés présentent un comportement de type absorption saturable inversée (ASR) correspondant à une diminution de la transmittance autour du point focal agissant en tant que limiteur optique d'impulsions de laser de picoseconde avec une longueur d'onde de 532 nm.

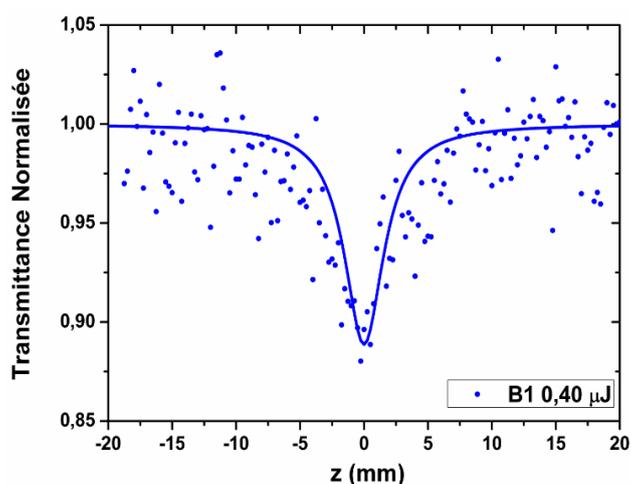


Figure III. 16 : Spectre de transmissions normalisées obtenues par Z-scan ouverte à la concentration de $0,25\text{ mM}$ dans le THF à une énergie de $0,400\ \mu\text{J}$ pour le composé B1

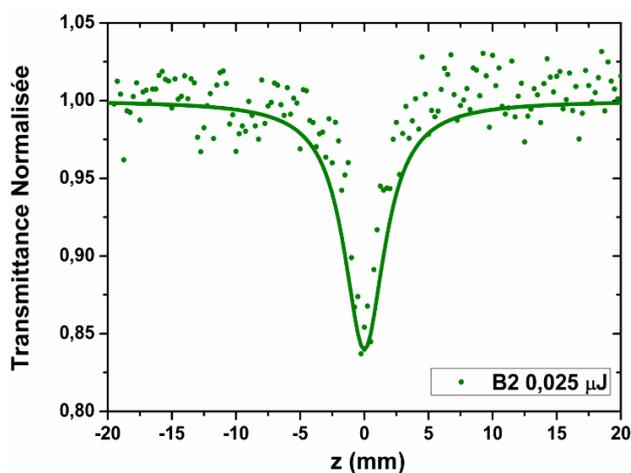


Figure III. 17 : Spectre de transmissions normalisées obtenues par Z-scan ouverte à la concentration de $0,25\text{ mM}$ dans le THF à une énergie de $0,025\ \mu\text{J}$ pour le composé B2

L'effet d'absorption saturable inversée (Reverse Saturable Absorption en anglais (RSA)) observée peut être dû à l'absorption à deux photons (ADP) des états singulets supérieurs et à l'absorption d'état excité (Excited State Absorption en anglais (ESA)) impliquant les états excités électroniques S_1 et S_n puisque la longueur d'onde d'excitation recouvre un peu la bande d'absorption. Il convient de noter que le THF a montré une réfraction non linéaire négligeable et une absence d'absorption non linéaire aux différentes intensités du laser.

Les composés B1 et B2 étudiés se sont révélés présenter une forte absorption saturable inverse (RSA) tandis qu'avec l'augmentation de l'énergie, la saturation semble conduire à l'accumulation de la population dans les états supérieurs. Pour explorer le comportement d'absorption non linéaire, les transmittances de Z-scan ouverte de B1 et B2 par rapport à l'énergie incidente du laser sont présentées dans la figure III.18.

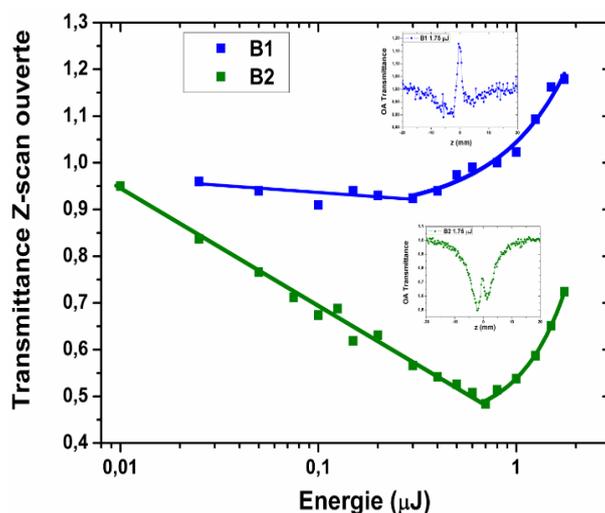


Figure III. 18 : Transmittance de Z-scan ouverte de B1 et B2 en fonction de l'énergie incidente du laser

La dépendance linéaire de la diminution de la transmittance peut être observée aux faibles énergies d'impulsions laser dues au processus d'absorption saturable inversée. Mais à un moment donné, la transmittance commence rapidement à augmenter avant d'atteindre la saturation. Pour savoir la valeur de l'énergie de saturation de la transmittance, nous avons étudié la dépendance de l'énergie laser transmise par rapport à celle incidente. Cette dépendance est représentée dans la figure III.19.

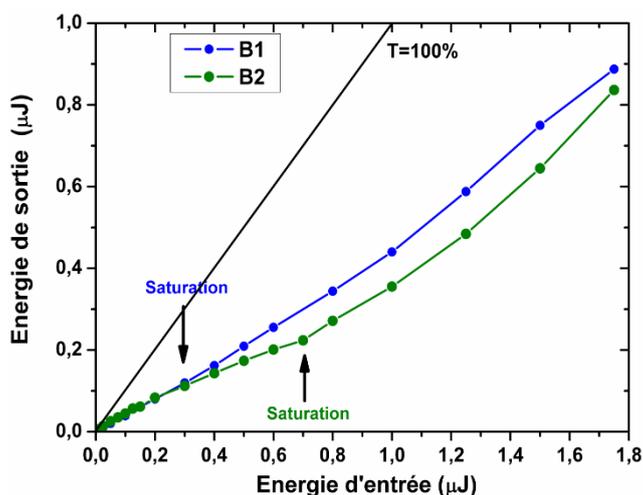


Figure III. 19 : La dépendance de l'énergie laser transmise par rapport à celle incidente et son influence sur les transmittances de Z-scan ouverte de B1 et B2

Les valeurs de l'énergie de saturation ont été trouvées égales à 0,3 et 0,7 μJ qui correspondent aux intensités laser 2,2 et 5,1 GW cm^{-2} pour B1 et B2 respectivement.

L'apparition relativement rapide de la saturation dans B1 pourrait être due au fait que son pic d'absorption résultant de la transition $S_0 \rightarrow S_1 (\pi - \pi^*)$ est plus proche de la longueur d'onde de la mesure de Z-scan (532 nm) comparée à B2 [48].

L'indice de réfraction non linéaire n_2 et les coefficients d'absorption non linéaires β ont été extraits de l'ajustement de Z-scan fermée et ouverte en utilisant les équations détaillées dans les paragraphes I-5-3 et I-5-4 du chapitre 2.

Tableau III. 3 : Les valeurs obtenues de l'indice de réfraction non linéaire, du coefficient d'absorption non linéaire, de la partie réelle et imaginaire et des valeurs totales de $\chi^{(3)}$ pour les composés B1 et B2 dissous dans le THF

Composés	C mM	n_2 $10^{-18} \text{ m}^2 \text{ w}^{-1}$	β 10^{-10} mw^{-1}	$\text{Re}(\chi^{(3)})$, $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ w}^{-2}$	$\text{Im}(\chi^{(3)})$ $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ w}^{-2}$	$\chi^{(3)}$, $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ w}^{-2}$
B1	0.25	5.50	0.19	3.80	0.56	3.80
B2	0.25	-	3.90	-	11.50	>11.50

Afin de caractériser les propriétés optiques non linéaires microscopiques, l'hyperpolarisabilité du second ordre γ a été déduite de la susceptibilité du troisième ordre [31,46]. Les résultats sont présentés dans le tableau III.4.

Comme les composés étudiés ont une absorption linéaire importante à la longueur d'onde de l'excitation laser (532nm), la contribution significative de l'absorption d'état excité (ESA) permet de rendre l'absorption à deux photons (ADP) moins importante. Et comme il est difficile de séparer ces deux contributions par la mesure de la transmittance non linéaire dans la gamme nanoseconde-picoseconde, la section efficace d'absorption non linéaire σ_{eff} qui décrit l'efficacité d'une molécule particulière dans l'état fondamental à atteindre les états excités est utilisée pour décrire l'absorption non linéaire au niveau microscopique dans ces conditions d'excitation. Les valeurs σ_{eff} correspondant aux composés étudiés dont sont présentées dans le tableau III.4.

Tableau III. 4 : Valeurs obtenues des hyperpolarisabilités non linéaires du second ordre et des sections efficaces d'absorption non linéaire

Composés	γ $10^{-43} \text{ m}^5 \text{V}^{-2}$	σ_{eff} $10^{-52} \text{ m}^4 \text{s}$
B1	0.82	0.47
B2	>2.49	8.73

Les sections efficaces mesurées dans le régime nanoseconde par la méthode de transmission non linéaire, sont plus élevées de deux ordres de grandeur par rapport à celles obtenues en régime femtoseconde [49].

Puisque le substituant diméthylaminostyryle est un groupe donneur d'électrons et que le noyau BODIPY lui-même a un caractère accepteur d'électrons considérable et tandis que le composé B2 a une structure de type D- π -A- π -D avec deux substituants diméthylaminostyryle et le composé B1 possède une structure de type D- π -A avec un seul substituant de diméthylaminostyryle, les résultats représentés dans le tableau III.4 indiquent clairement que le groupe substituant diméthylaminostyryle a un grand effet sur la section efficace d'absorption non linéaire des dérivés de BODIPY. L'extension de la chaîne π -conjuguée est

plus appropriée pour un transfert de charge intramoléculaire efficace. Ce qui joue un rôle très important dans l'amélioration des propriétés du processus de l'absorption à deux photons par rapport l'absorption d'état excité (ESA) du composé B2. Aussi comme il a été montré précédemment que l'augmentation de la taille du système π -conjugué modifie radicalement la section efficace de l'absorption de l'état excité tout en conservant une section transversale quasi constante à l'état fondamental [42]. De plus, le nombre de groupements donneur d'électrons ainsi que l'allongement du système conjugué permet un transfert de charge intramoléculaire important et améliore le croisement intersystème ainsi que les propriétés l'absorption à deux photons [50]. Comme on peut le voir, il est possible d'optimiser la réponse optique non-linéaire du système BODIPY avec les substituants diméthylaminostyryles. Ces résultats indiquent clairement que le système BODIPY est très prometteur pour la conception de futurs matériaux organiques absorbants non linéaires via des mécanismes d'absorption excités ou multi-photons.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires de deux composés B1 et B2 comportant un fragment de type BODIPY. Ces derniers se différencient par le nombre substituants donneurs d'électrons diméthylaminostyryles pour mettre en évidence l'influence des structures moléculaires sur leurs propriétés optiques non linéaires. Nous avons commencé par l'étude des propriétés optiques linéaires de ces deux matériaux, nous nous sommes basés sur l'étude de leurs spectres d'absorption optiques et de fluorescence. Ensuite, une étude des propriétés optiques non linéaires du second ordre a été faite à l'aide de la technique de la génération de la seconde harmonique. Les propriétés optiques non linéaires du troisième ordre des deux matériaux B1 et B2 ont été étudiées à l'aide de la technique de la génération de la troisième harmonique et la technique Z-scan.

Nous avons constaté que B1 et B2 présentent des réponses optiques non linéaires du second et du troisième ordre considérables à 1064 nm qui sont de un à deux ordres de grandeur plus élevées pour B1 (avec une structure de type D- π -A) et B2 (avec une structure de type D- π -A- π -D) respectivement par rapport à la valeur $\chi_s^{(3)}$ de la silice ($\chi_s^{(3)} = 2,0 \cdot 10^{-22} \text{m}^2 \text{v}^{-2}$).

Les mesures obtenues à l'aide de la transmittance non linéaire montrent que les deux composés B1 et B2 présentent un comportement de réfraction non linéaire opposé. Ils possèdent également des propriétés d'absorption saturable inverse (RSA) importantes, qui

sont causées par la contribution significative de l'absorption d'état excité (ESA) et qui peuvent être ajustées par le nombre de substituants diméthylaminostyryles, c'est-à-dire la longueur de la chaîne π -conjuguée. Les résultats des mesures des propriétés optiques non linéaires obtenus pour les composés BODIPY substitués par diméthylaminostyryles peuvent avoir un impact sur la conception de nouveaux matériaux efficaces pour l'ONL. Comme perspectives à ce travail, nous pouvons jouer sur la modification de la nature des groupements donneurs et/ou accepteurs d'électrons et leurs positions dans les systèmes BODIPY afin d'établir des relations entre la structure, les propriétés et leurs applications.

Références du chapitre III

- [1] K. Tram, H. Yan, H.A. Jenkins, S. Vassiliev, D. Bruce, The synthesis and crystal structure of unsubstituted 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY), *Dyes Pigments*. 82 (2009) 392–395. doi:10.1016/j.dyepig.2009.03.001.
- [2] A. Treibs, F.-H. Kreuzer, Difluorboryl-Komplexe von Di-und Tripyrrylmethenen, *Eur. J. Org. Chem.* 718 (1968) 208–223.
- [3] G. Ulrich, R. Ziessel, Functional dyes: bipyridines and bipyrimidine based boradiazaindacene, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 1949–1953. doi:10.1016/j.tetlet.2003.12.122.
- [4] B.J. Littler, M.A. Miller, C.-H. Hung, R.W. Wagner, D.F. O’Shea, P.D. Boyle, J.S. Lindsey, Refined synthesis of 5-substituted dipyrromethanes, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 1391–1396.
- [5] W. Zhao, E.M. Carreira, Conformationally Restricted Aza-Bodipy: A Highly Fluorescent, Stable, Near-Infrared-Absorbing Dye, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 1677–1679. doi:10.1002/anie.200461868.
- [6] N.S. Makarov, M. Drobizhev, A. Rebane, Two-photon absorption standards in the 550–1600 nm excitation wavelength range, *Opt. Express*. 16 (2008) 4029–4047.
- [7] M. Wada, S. Ito, H. Uno, T. Murashima, N. Ono, T. Urano, Y. Urano, Synthesis and optical properties of a new class of pyrromethene–BF₂ complexes fused with rigid bicyclo rings and benzo derivatives, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 6711–6713. doi:10.1016/S0040-4039(01)01299-0.
- [8] H. Lu, J. Mack, Y. Yang, Z. Shen, Structural modification strategies for the rational design of red/NIR region BODIPYs, *Chem Soc Rev.* 43 (2014) 4778–4823. doi:10.1039/C4CS00030G.
- [9] M. Graser, H. Kopacka, K. Wurst, M. Ruetz, C.R. Kreutz, T. Müller, C. Hirtenlehner, U. Monkowius, G. Knör, B. Bildstein, Efficient fluorophores based on pyridyl-enolato and enamido difluoroboron complexes: Simple alternatives to boron-dipyrromethene (bodipy) dyes, *Inorganica Chim. Acta.* 405 (2013) 116–120. doi:10.1016/j.ica.2013.05.034.

- [10] A. Coskun, E.U. Akkaya, Difluorobora-s-diazaindacene dyes as highly selective dosimetric reagents for fluoride anions, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 4947–4949. doi:10.1016/j.tetlet.2004.04.130.
- [11] T. Rohand, W. Qin, N. Boens, W. Dehaen, Palladium-Catalyzed Coupling Reactions for the Functionalization of BODIPY Dyes with Fluorescence Spanning the Visible Spectrum, *Eur. J. Org. Chem.* 2006 (2006) 4658–4663. doi:10.1002/ejoc.200600531.
- [12] D.-G. Wang, L.-N. Zhang, Q. Li, Y. Yang, Y. Wu, X. Fan, M. Song, G.-C. Kuang, Dimeric BODIPYs with different linkages: A systematic investigation on structure-properties relationship, *Tetrahedron*. (2017). doi:10.1016/j.tet.2017.10.042.
- [13] P.-Z. Chen, H.-R. Zheng, L.-Y. Niu, Y.-Z. Chen, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, Q.-Z. Yang, A BODIPY analogue from the tautomerization of sodium 3-oxide BODIPY, *Chin. Chem. Lett.* 26 (2015) 631–635. doi:10.1016/j.ccllet.2015.04.018.
- [14] S. Kolemen, E.U. Akkaya, Reaction-based BODIPY probes for selective bio-imaging, *Coord. Chem. Rev.* (2017). doi:10.1016/j.ccr.2017.06.021.
- [15] M. Yee, S.C. Fas, M.M. Stohlmeyer, T.J. Wandless, K.A. Cimprich, A Cell-permeable, Activity-based Probe for Protein and Lipid Kinases, *J. Biol. Chem.* 280 (2005) 29053–29059. doi:10.1074/jbc.M504730200.
- [16] M.D. Yilmaz, O.A. Bozdemir, E.U. Akkaya, Light Harvesting and Efficient Energy Transfer in a Boron-dipyrrin (BODIPY) Functionalized Perylenediimide Derivative, *Org. Lett.* 8 (2006) 2871–2873. doi:10.1021/ol061110z.
- [17] J. Bañuelos, V. Martín, C.F.A. Gómez-Durán, I.J.A. Córdoba, E. Peña-Cabrera, I. García-Moreno, Á. Costela, M.E. Pérez-Ojeda, T. Arbeloa, Í.L. Arbeloa, New 8-Amino-BODIPY Derivatives: Surpassing Laser Dyes at Blue-Edge Wavelengths, *Chem. - Eur. J.* 17 (2011) 7261–7270. doi:10.1002/chem.201003689.
- [18] A. Loudet, K. Burgess, BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4891–4932. doi:10.1021/cr078381n.
- [19] J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [20] B. Kulyk, A.P. Kerasidou, L. Soumahoro, C. Moussallem, F. Gohier, P. Frère, B. Sahraoui, Optimization and diagnostic of nonlinear optical features of π -conjugated

- benzodifuran-based derivatives, RSC Adv. 6 (2016) 14439–14447. doi:10.1039/C5RA25889H.
- [21] D.S. Chemla, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Elsevier, 2012.
- [22] L.R. Dalton, S.J. Benight, L.E. Johnson, D.B. Knorr, I. Kosilkin, B.E. Eichinger, B.H. Robinson, A.K.-Y. Jen, R.M. Overney, Systematic Nanoengineering of Soft Matter Organic Electro-optic Materials, Chem. Mater. 23 (2011) 430–445. doi:10.1021/cm102166j.
- [23] L.R. Dalton, P.A. Sullivan, D.H. Bale, Electric Field Poled Organic Electro-optic Materials: State of the Art and Future Prospects, Chem. Rev. 110 (2010) 25–55. doi:10.1021/cr9000429.
- [24] S.S. Thakare, M.C. Sreenath, S. Chitrabalam, I.H. Joe, N. Sekar, Non-linear optical study of BODIPY-benzimidazole conjugate by solvatochromic, Z-scan and theoretical methods, Opt. Mater. 64 (2017) 453–460. doi:10.1016/j.optmat.2017.01.020.
- [25] A. Costela, I. García-Moreno, C. Gomez, R. Sastre, F. Amat-Guerri, M. Liras, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, I. López Arbeloa, Photophysical and Lasing Properties of New Analogs of the Boron–Dipyrromethene Laser Dye PM567 in Liquid Solution, J. Phys. Chem. A. 106 (2002) 7736–7742. doi:10.1021/jp0209897.
- [26] W. Wu, H. Guo, W. Wu, S. Ji, J. Zhao, Organic Triplet Sensitizer Library Derived from a Single Chromophore (BODIPY) with Long-Lived Triplet Excited State for Triplet–Triplet Annihilation Based Upconversion, J. Org. Chem. 76 (2011) 7056–7064. doi:10.1021/jo200990y.
- [27] C.N. Hunter, R. van Grondelle, J.D. Olsen, Photosynthetic antenna proteins: 100 ps before photochemistry starts, Trends Biochem. Sci. 14 (1989) 72–76.
- [28] Y. Ni, J. Wu, Far-red and near infrared BODIPY dyes: synthesis and applications for fluorescent pH probes and bio-imaging, Org. Biomol. Chem. 12 (2014) 3774. doi:10.1039/c3ob42554a.
- [29] A. Kamkaew, S.H. Lim, H.B. Lee, L.V. Kiew, L.Y. Chung, K. Burgess, BODIPY dyes in photodynamic therapy, Chem Soc Rev. 42 (2013) 77–88. doi:10.1039/C2CS35216H.

- [30] W.-J. Shi, P.-C. Lo, A. Singh, I. Ledoux-Rak, D.K.P. Ng, Synthesis and second-order nonlinear optical properties of push-pull BODIPY derivatives, *Tetrahedron*. 68 (2012) 8712–8718. doi:10.1016/j.tet.2012.08.033.
- [31] B. Kulyk, S. Taboukhat, H. Akdas-Kilig, J.-L. Fillaut, Y. Boughaleb, B. Sahraoui, Nonlinear refraction and absorption activity of dimethylaminostyryl substituted BODIPY dyes, *RSC Adv.* 6 (2016) 84854–84859. doi:10.1039/C6RA19023E.
- [32] M. Zhu, L. Jiang, M. Yuan, X. Liu, C. Ouyang, H. Zheng, X. Yin, Z. Zuo, H. Liu, Y. Li, Efficient tuning nonlinear optical properties: Synthesis and characterization of a series of novel poly(aryleneethynylene)s co-containing BODIPY, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 46 (2008) 7401–7410. doi:10.1002/pola.23045.
- [33] D. Zhang, Y. Wang, Y. Xiao, S. Qian, X. Qian, Long-wavelength boradiazaindacene derivatives with two-photon absorption activity and strong emission: versatile candidates for biological imaging applications, *Tetrahedron*. 65 (2009) 8099–8103. doi:10.1016/j.tet.2009.08.002.
- [34] Y. Wang, D. Zhang, H. Zhou, J. Ding, Q. Chen, Y. Xiao, S. Qian, Nonlinear optical properties and ultrafast dynamics of three novel boradiazaindacene derivatives, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 033520. doi:10.1063/1.3457859.
- [35] G. Ulrich, A. Barsella, A. Boeglin, S. Niu, R. Ziessel, BODIPY-Bridged Push-Pull Chromophores for Nonlinear Optical Applications, *ChemPhysChem*. 15 (2014) 2693–2700. doi:10.1002/cphc.201402123.
- [36] D. Potamianos, P. Giannakopoulou, A. Kaloudi-Chantzea, G. Pistolis, S. Couris, Third-order nonlinear optical properties of some novel BODIPYs, in: *Transparent Opt. Netw. ICTON 2014 16th Int. Conf. On, IEEE, 2014*: pp. 1–3.
- [37] P.-A. Bouit, K. Kamada, P. Feneyrou, G. Berginc, L. Toupet, O. Maury, C. Andraud, Two-Photon Absorption-Related Properties of Functionalized BODIPY Dyes in the Infrared Range up to Telecommunication Wavelengths, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1151–1154. doi:10.1002/adma.200801778.
- [38] K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, Molecular switching in the near infrared (NIR) with a functionalized boron–dipyrromethene dye, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 385–387.

- [39] E. Deniz, G.C. Isbasar, Ö.A. Bozdemir, L.T. Yildirim, A. Siemiarczuk, E.U. Akkaya, Bidirectional Switching of Near IR Emitting Boradiazaindacene Fluorophores, *Org. Lett.* 10 (2008) 3401–3403. doi:10.1021/ol801062h.
- [40] A. Schmitt, B. Hinkeldey, M. Wild, G. Jung, Synthesis of the Core Compound of the BODIPY Dye Class: 4,4'-Difluoro-4-bora-(3a,4a)-diazas-indacene, *J. Fluoresc.* 19 (2009) 755–758. doi:10.1007/s10895-008-0446-7.
- [41] D.W. Cho, M. Fujitsuka, J.H. Ryu, M.H. Lee, H.K. Kim, T. Majima, C. Im, S₂ emission from chemically modified BODIPYs, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3424. doi:10.1039/c2cc30569k.
- [42] D.K. Kölmel, A. Hörner, J.A. Castañeda, J.A.P. Ferencz, A. Bihlmeier, M. Nieger, S. Bräse, L.A. Padilha, Linear and Nonlinear Optical Spectroscopy of Fluoroalkylated BODIPY Dyes, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 4538–4545. doi:10.1021/acs.jpcc.6b00096.
- [43] B. Kulyk, S. Taboukhat, H. Akdas-Kilig, J.-L. Fillaut, M. Karpierz, B. Sahraoui, Tuning the nonlinear optical properties of BODIPYs by functionalization with dimethylaminostyryl substituents, *Dyes Pigments.* 137 (2017) 507–511. doi:10.1016/j.dyepig.2016.10.045.
- [44] G.J. Lee, S.W. Cha, S.J. Jeon, J.I. Jin, J.S. Yoon, Second-order nonlinear optical properties of unpoled bent molecules in powder and in vacuum-deposited film, *J. Korean Phys. Soc.* 39 (2001) 912–915.
- [45] K. Kubodera, H. Kobayashi, Determination of Third-Order Nonlinear Optical Susceptibilities for Organic Materials by Third-Harmonic Generation, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* 182 (1990) 103–113. doi:10.1080/00268949008047792.
- [46] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, 2008.
- [47] G.I. Stegeman, R.A. Stegeman, *Nonlinear Optics: Phenomena, Materials and Devices*, John Wiley & Sons, 2012.
- [48] B. Liu, L. Li, C. Lin, J. Zhou, Z. Zhu, H. Xu, H. Qiu, S. Yin, Polyacetylenes containing BODIPY pendants with different connectivities: synthesis, characterization and optoelectronic properties, *Polym Chem.* 5 (2014) 372–381. doi:10.1039/C3PY01021J.

- [49] G.S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, P.N. Prasad, Multiphoton Absorbing Materials: Molecular Designs, Characterizations, and Applications, *Chem. Rev.* 108 (2008) 1245–1330. doi:10.1021/cr050054x.
- [50] B. Küçüköz, G. Sevinç, E. Yildiz, A. Karatay, F. Zhong, H. Yılmaz, Y. Tutel, M. Hayvalı, J. Zhao, H.G. Yaglioglu, Enhancement of two photon absorption properties and intersystem crossing by charge transfer in pentaaryl boron-dipyrromethene (BODIPY) derivatives, *Phys. Chem.* 18 (2016) 13546–13553. doi:10.1039/C6CP01266C.

Chapitre IV

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires des complexes organométalliques à base de Ruthénium(II) et de Fer(II)

Chapitre IV

Table des matières

Chapitre IV

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires des complexes organométalliques à base de Ruthénium(II) et de Fer(II)

Introduction	105
IV-1 Histoire et applications des complexes organométalliques	105
IV-2 Complexes organométalliques en ONL.....	107
IV-3 Les complexes organométalliques à base de Ruthénium	109
IV-4 Les complexes organométalliques à base de Fer	110
IV-5- Présentation des complexes organométalliques étudiés à base de Ruthénium(II) et de Fer(II)	111
IV-5-1 La molécule A	111
IV-5-2 La molécule B	112
IV-5-2 La molécule C	112
IV-5-2 La molécule D	112
IV-6 Propriétés optiques linéaires des complexes organométalliques étudiés.....	113
IV-6-1 Préparation des échantillons	113
IV-6-2 Etude de l'absorption optique.....	114
IV-7 Propriétés optiques non linéaires des complexes organométalliques étudiés.....	115
IV-7-1 Propriétés optiques non linéaires de second ordre (SHG).....	115
IV-7-2 Propriétés optiques non linéaires du troisième ordre (THG).....	118
Conclusion.....	120
Références du chapitre IV	121

Liste des Figures

Figure IV. 1 : La structure chimique du composé A	111
Figure IV. 2 : La structure chimique du composé B	112
Figure IV. 3 : La structure chimique du composé C	112
Figure IV. 4 : La structure chimique du composé D.....	113

Figure IV. 5 : Images des films minces des composés organométalliques A, B, C et D incorporés dans la matrice du PMMA.....	114
Figure IV. 6 : Spectres d'absorptions normalisés des films des composés organométalliques A, B, C et D incorporés dans la matrice du PMMA.....	114
Figure IV. 7 : Intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation s et p du faisceau fondamental des complexes A et B	116
Figure IV. 8 : Intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation s et p du faisceau fondamental du complexe C.....	116
Figure IV. 9 : Intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation s et p du faisceau fondamental du complexe D	117
Figure IV. 10 : Intensité THG en fonction de l'angle d'incidence à une configuration de polarisation s-s du faisceau fondamental des complexes A, B, C et D	119

Liste des Tableaux

Tableau IV. 1 : Valeurs des susceptibilités non linéaires du second ordre $\chi^{(2)}$ eff des complexes A, B, C et D.....	118
Tableau IV. 2 : Valeurs des susceptibilités non linéaires du troisième ordre $\chi^{(3)}$ elec et des hyperpolarisabilités du second ordre γ elec des complexes A, B, C et D.....	119

Chapitre IV :

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires des complexes organométalliques à base de Ruthénium(II) et de Fer(II)

Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons d'une façon détaillée les complexes organométalliques et leurs histoires depuis leur apparition jusqu'à présent. Ensuite, leurs applications et utilisations en optique non linéaire seront citées. Les complexes organométalliques à base de Ruthénium(II) et de Fer(II) sont les matériaux étudiés dans ce chapitre. Leurs structures chimiques seront présentées dans cette partie. Les propriétés optiques linéaires de ces complexes sont obtenues en mesurant leurs absorptions linéaires. Enfin, les propriétés optiques non linéaires (ONL) du second et du troisième ordre de ces molécules seront détaillées dans ce chapitre en calculant leurs susceptibilités non linéaires du second et du troisième ordre. Ces propriétés sont obtenues en utilisant la technique de la génération de la seconde harmonique (SHG) pour les propriétés non linéaires du second ordre et la génération de la troisième harmonique (THG) pour les propriétés optiques non linéaires du troisième ordre.

IV-1 Histoire et applications des complexes organométalliques

Au cours de ces dernières années, les complexes organométalliques ont connu un intérêt dans les domaines de la physique et la chimie. Ce type de complexes présente des propriétés photochimiques et électrochimiques très intéressantes. Ces propriétés peuvent être modulées, ce qui rend ce type de complexes exploitables et intéressants dans différents secteurs. Ces propriétés uniques ont été largement utilisés pour affecter les transformations synthétiques pour l'obtention des complexes ayant des propriétés prédictibles [1].

L'histoire des complexes organométalliques a été entamée par la mise au point du premier complexe organométallique qui est l'oxyde de diméthylarsanyle $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$ par Cadet en

1760. Le chimiste Danois W. C. Zeise qui est de spécialité organique, a décrit le premier composé organométallique nommé $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$ ou encore baptisé le sel de Zeise, et ceci en 1827. Après 22 ans, Frankland a préparé et exploité les propriétés de l'iodure d'éthylzinc et du diéthylzinc. Ceci lui a permis d'établir l'existence d'une valence spécifique dite une sphère de coordination du cation métallique pour chacun des éléments métalliques. Après trois ans, une nouvelle série de complexes de type halogénure d'alkyle de mercure a été décrite [2]. Ces complexes de mercure ont servi à l'élaboration d'un grand nombre de nouveaux complexes organométalliques qui sont dérivés des éléments des groupes principaux. Dans la même année C. J. Löwig et M. E. Schweizer ont élaborés de nouveaux complexes organométalliques à base de l'iodure d'éthyle et des alliages Pb/Na, Sb/Na et Bi/Na. En 1951, Wilkinson et Woodward [3] ont découvert le ferrocène dont la structure a été optimisée pour donner le départ des énormes progrès de la chimie organométallique. Plus tard, en 1955, une nouvelle famille de catalyseurs a été découverte par Ziegler et Natta. Ces nouveaux complexes permettent la polymérisation du propylène et de l'éthylène. La nature du métal dans un complexe organométallique est le premier critère suivi pour décrire ses propriétés. Il est également à noter que les complexes organométalliques sont connus par leurs propriétés de luminescence intéressantes, ils ont joué en particulier récemment un rôle important comme étant des composants phosphorescents pour les diodes électroluminescentes OLEDs « Organic Light-Emitting Diodes » [4].

Ces complexes ainsi que d'autres complexes organométalliques basés sur le platine (Pt) ont été utilisés dans des applications polyvalentes, et ce dans différents domaines. Ils représentent ainsi des composés prometteurs et avec un intérêt croissant pour la recherche, ceci grâce à leur utilisation dans la construction de structures supramoléculaires organométalliques [5] et leur utilisation dans les dispositifs de détection des gaz [6].

Au cours de ces dernières années, ce type de complexes a été utilisé aussi comme des agents anticancéreux, c'est le cas des complexes organométalliques à base de métaux arènes [7,8]. Ces complexes organométalliques à base d'arènes tels que les complexes ruthéniums arènes sont des agents anticancéreux potentiels, et ce à cause de leurs propriétés pharmacologiques qui peuvent être réglées ou modifiées. Ceci, en faisant tout simplement varier les propriétés de l'arène, du ligand chélate XY, du ligand monoionique Z et aussi du métal lui-même [9].

Les chimistes ont préparé de nouveaux complexes organométalliques qui sont insaturés en électrons, et ce pour leur donner la possibilité d'avoir la propriété d'entrer en réaction avec

l'oxygène, qui en fait des absorbeurs potentiels d'oxygène. Comme par exemple, le cas de l'introduction dans l'emballage d'un produit de type alimentaire d'une capsule qui contient un complexe organométallique afin de le mettre à l'abri de l'oxygène. L'astuce revient à ce que la capsule protège de produit alimentaire de la dégradation et ceci se fait en absorbant l'oxygène à l'intérieur du produit.

Ces dernières années, l'industrie chimique tend à utiliser d'une manière assez fréquente des complexes organométalliques, et ce pour leurs capacités d'utiliser un minimum d'énergie en participant dans des réactions chimiques dans la transformation des éléments naturels.

La fonctionnalisation des complexes organométalliques ont fait l'objet de nombreuses investigations motivées par leurs applications potentielles telles que les photodétecteurs, les ordinateurs optiques et les mémoires de stockage ainsi qu'ils présentent une classe de matériaux prometteurs pour de nombreuses applications en photonique [1,10].

IV-2 Complexes organométalliques en ONL

L'étude des propriétés optiques non linéaires (ONL) des matériaux organométalliques a démarré au cours des 27 dernières années [11–13]. Les complexes organométalliques sont définis comme étant des molécules polyvalentes contenant des liaisons entre le carbone et le métal qui sont connues depuis longtemps. Des métaux de transition ont été incorporés dans des composés organiques, ce qui a donné naissance à des complexes organométalliques qui ont une réponse importante en ONL. Celle-ci revient à une diversité de ligands importante dans les métaux de transition. En effet, ils ont été largement étudiés en ONL grâce à leurs transferts de charge importants [14,15]. L'étude des nouveaux matériaux organométalliques avec la non-linéarité optique représente récemment un domaine avec un intérêt considérable [16]. Les complexes organométalliques tendent à avoir une faible énergie et parfois intense, à cause des excitations de transfert de charge métal-ligand électronique qui se produisent et qui peuvent donner lieu à des valeurs très élevées de l'hyperpolarisabilité moléculaire non linéaire du second ordre [17]. Cette dernière est liée à la force des fragments donneur et accepteur d'électrons ainsi qu'à la longueur de la chaîne π -conjuguée.

Les complexes organométalliques offrent une variété de structures moléculaires en raison des changements dans la sélection des ligands, des métaux, etc... [18]. Cette diversité donne l'opportunité de régler les propriétés électroniques des molécules, ce qui pousse à exploiter leurs propriétés optiques linéaires et non linéaires [18].

De plus les complexes organométalliques offrent une plus grande variété de structures et une stabilité plus élevée par rapport aux molécules organiques [19]. Ils représentent des candidats très intéressants pour leurs étude en optique non linéaire spécialement le cas du second ordre en tant que chromophores, et ce, en raison de leur transfert de charge électronique important (CT) [19]. En effet, l'augmentation de la réponse non linéaire du second ordre est due aux multiples liaisons métal-carbone qui sont présentes dans ces complexes organométalliques [15]. BLA (en anglais Bond Length Alternation) représente le paramètre principal qui évalue les non linéarités optiques des composés et mesure la différence des longueurs moyennes de leurs liaisons simples et doubles. Ce dernier dépend essentiellement de la structure chimique du complexe organométallique étudié. Donc, il est possible d'atteindre de très grandes réponses optoélectroniques et ce car le BLA nous donne la possibilité d'optimiser la géométrie des complexes organométalliques. Ce type de molécules est connu aussi par leurs temps de réponse ultrarapides, une bonne aptitude au traitement comme dispositifs à couche mince et des réponses non résonantes améliorées [20]. Ils représentent de fortes absorptions dans les régions UV /visible par rapport aux molécules organiques. Ceci grâce au transfert de charge métal-ligand et ligand-métal important [21]. Le métal des complexes organométalliques représente souvent soit un donneur ou un accepteur d'électrons extrêmement fort [22].

Ces complexes présentent également une meilleure efficacité non linéaire, une faible sensibilité angulaire et une stabilité structurelle élevée [23,24] et jouent un rôle important dans une large gamme d'applications photoniques [25]. Des études systématiques récemment faites sur les complexes organométalliques ont permis une compréhension satisfaisante des relations liant entre la structure de ces derniers à leurs propriétés optiques non linéaires [26,27].

Quand toutes les propriétés des complexes organométalliques se combinent, ils les rendent des candidats prometteurs pour le développement de matériaux multifonctionnels [28].

En effet, un type des complexes organométalliques qui a une structure basé sur $M-C\equiv C-R$, donnent des non linéarités optiques très importantes, et ce grâce au couplage électronique important entre le métal et la chaîne organique π -conjuguée [29]. La présence des centres métalliques à activité redox dans les complexes organométalliques est la raison pour laquelle la transition organométallique des matériaux complexes constitue une classe importante de

molécules optiques non linéaires (NLO) et donnant de grandes possibilités de modulation des réponses NLO [1].

IV-3 Les complexes organométalliques à base de Ruthénium

Le ruthénium est un matériau connu depuis longtemps. En 1807, Jędrzej Sniadecki, un scientifique polonais, fut le premier à isoler l'élément net trouvé dans l'Amérique du sud par Antonio de Ullua (scientifique et explorateur espagnol) et à lui attribuer le numéro atomique 44 [30]. En 1828, Gottfried Wilhelm Osann, un scientifique allemand, trouva plusieurs nouveaux éléments dans les minerais de platine; y compris le ruthénium. Cependant, après l'annonce de cette découverte, plusieurs sources de recherche attribuent à Osann le nom du premier chercheur qui a pu découvrir le ruthénium. Mais ce n'est qu'en 1844 que le chimiste Karl Karlovich Klaus a pu séparer et isoler le ruthénium du platine pour pouvoir identifier correctement ses propriétés [30]. Depuis les années 1980, cet élément de symbole Ru a fait l'objet de plusieurs études intensives en tant que candidat potentiel, qui remplace le platine dans le domaine de la médecine [31] et plus précisément dans le traitement du cancer. En effet, le ruthénium existe sous quatre états d'oxydation: Ru (0), Ru (II), Ru (III) et Ru (IV). Le ruthénium a été considéré comme une alternative au platine intéressante, et ceci parce que plusieurs composés du ruthénium ne sont pas très toxiques et que quelques-uns de ses composés se sont révélés très sélectifs pour les cellules cancéreuses [32,33].

Cet élément ainsi que ses dérivés constituent une classe importante de catalyseurs. Ils sont impliqués dans la métathèse d'oléfines [34], la réaction de Fischer-Tropsch [35] et des réactions d'hydrogénolyse [36]. Il est connu par sa capacité spécifique élevée, sa grande stabilité chimique à basse température et par la facilité de son utilisation pour d'autres matériaux composites [37,38]. Le ruthénium soit l'un des matériaux les moins chers du groupe des platines. Et ce, malgré le fait que ce dernier est l'un des matériaux les plus importants et que sa teneur en croûte terrestre est très faible [39]. Et il est connu aussi par sa forte résistance à la corrosion [40,41].

Actuellement, les chercheurs s'intéressent de plus en plus à la synthèse des complexes organométalliques à base de ruthénium pour les réactions catalytiques [42] et les nanoparticules de ruthénium qui ont une très grande importance dans la science des matériaux [43].

Les applications potentielles des complexes organométalliques à base de ruthénium vont des dispositifs magnétiques à la détection sélective des gaz et ce, grâce à leurs propriétés physico-chimiques, résultants des effets de surface ou de la taille quantique [44].

Cependant, les complexes organométalliques à base de ruthénium (II) ont une géométrie tétraédrique avec au moins une liaison π à un ligand arène, c'est ce que l'on appelle des complexes de (piano-stool en anglais). Le ruthénium possédant des orbitales atomiques d avec des niveaux d'énergie qui tendent vers les niveaux d'énergie des orbitales des systèmes π -conjugués. Ceci permet une très bonne interaction entre les deux orbitales.

Les complexes organométalliques de ruthénium ont été beaucoup étudiés en ONL [45–47]. Et ceci, grâce à la stabilité physique et chimique de ces complexes à base de ruthénium, leurs accessibilités synthétiques et leurs versatilités [48]. Le métal qui est dans notre cas le ruthénium agit en tant qu'un donneur d'électrons dans une structure [Donneur-système π conjugué-Accepteur]. Dans ces complexes, les fragments métalliques s'incorporent dans le même plan que celui du système π -conjugué, c'est le cas des chromophores de type push-pull qui contiennent de fortes efficacités de la seconde harmonique [49]. Et de nombreux chercheurs dont le Dr. Jérôme Luc durant sa thèse dirigée par le Prof. Sahraoui [50], a basé ses recherches sur des molécules de ce type afin d'étudier leurs aspects non linéaires en utilisant les techniques de la génération de la seconde harmonique pour étudier les propriétés du second ordre et la technique de la troisième harmonique pour étudier les propriétés non linéaires du troisième ordre.

IV-4 Les complexes organométalliques à base de Fer

Le fer (Fe) dont le numéro atomique est 26 est un métal de couleur noir ou gris ayant des propriétés magnétiques, a été découvert la première fois, dans le nord de l'Europe et en Afrique, en a peu près mille années avant Jésus-Christ.

Le ferrocène Fe(II) qui est défini comme étant un type de composé organométallique est constitué de deux cycles cyclopentadiényle liés sur les côtés opposés d'un atome de fer [51]. Ce matériau présente des caractéristiques idéales de haute stabilité chimique et thermique, stabilité électrochimique et une excellente réponse électrochimique [52]. Il a été rapporté que le ferrocène s'intègre en général d'une façon facile dans les polymères et peut être utilisé en tant que matériau actif cathodique dans les LIBs (Lithium-Ion Battery en anglais), qui présentent une densité de puissance très élevée [53].

L'utilisation des ligands donneurs à base de fer(II) (ferrocène) dans la conception des chromophores a été inexplicable jusqu'au milieu des années 1980, quand le potentiel des complexes organométalliques a été effectué en tant que matériaux ONL [54]. L'utilisation des ligands donneurs à base de ferrocène a augmenté d'une manière exponentielle. Elle reposait principalement sur des propriétés très intéressantes telles que la facilité de fonctionnalisation chimique et le réglage de la capacité de donation des électrons donneurs, stabilité thermique et photochimique [55].

Comme c'est noté dans l'introduction de ce chapitre, nous allons présenter dans les parties suivantes de ce chapitre les propriétés optiques linéaires et non linéaires des complexes organométalliques à base de fer (Fer(II)) et de ruthénium (Ru(II)).

IV-5- Présentation des complexes organométalliques étudiés à base de Ruthénium(II) et de Fer(II)

Dans ce paragraphe, nous allons présenter une série de complexes organométalliques étudiés et qui sont sous la forme de donneurs-accepteurs d'électrons espacés par un transmetteur π -conjugué (D- π -A). Ces molécules possèdent un fragment donneur d'électrons et un système π -conjugué étendu et diffèrent par le fragment accepteur d'électrons ainsi que la nature du métal (Ruthénium ou Fer) dans le but d'évaluer l'effet du métal sur la réponse optique non linéaire.

IV-5-1 La molécule A

La molécule A présentée dans la figure IV.1 est caractérisée par sa masse molaire qui est égale à 1237,79 g.mol⁻¹ et sa formule chimique est C₇₂H₇₀ClN₃P₄Ru. Elle possède un ligand composé d'un fragment N,N-dibutylamine et d'un fragment azobenzène ainsi que des ligands auxiliaires de la diphenylphosphine (PPh₂). Un atome de chlore comme fragment accepteur d'électrons est relié au fragment donneur d'électrons du ruthénium.

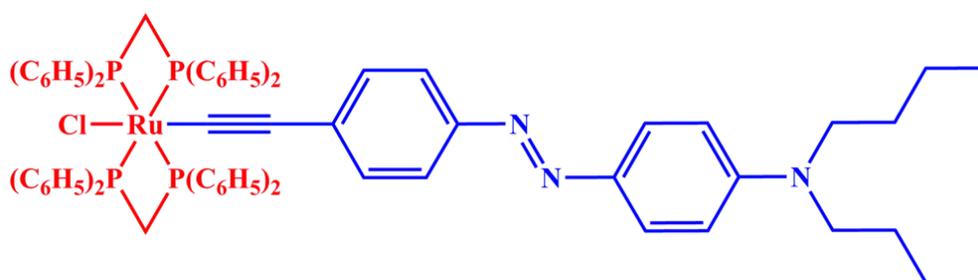


Figure IV. 1 : La structure chimique du composé A

IV-5-2 La molécule B

La molécule **B** présentée dans la figure IV.2 est caractérisée par sa masse molaire qui est égale à $1023,22 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa formule chimique est $\text{C}_{63}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{P}_2\text{Ru}$. Elle possède un ligand composé d'un fragment N,N-dibutylamine et d'un fragment azobenzène. Un cyclopentane et des triphénylphosphine (PPh_3) sont reliés au fragment donneur d'électrons du ruthénium.

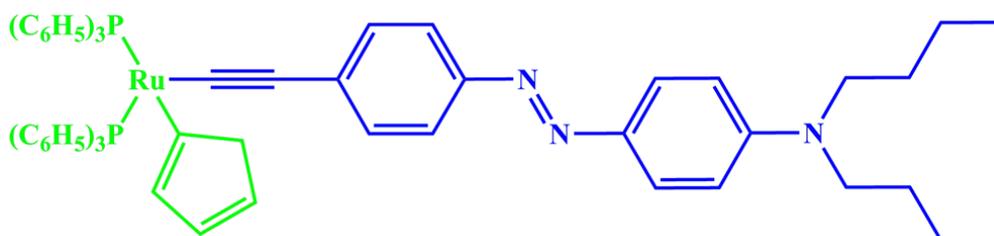


Figure IV. 2 : La structure chimique du composé B

IV-5-2 La molécule C

La molécule **C** présentée dans la figure IV.3 est caractérisée par sa masse molaire qui est égale à $1177,82 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa formule chimique est $\text{C}_{70}\text{H}_{68}\text{ClN}_5\text{P}_2\text{Ru}$. Elle possède un ligand composé d'un fragment N,N-dibutylamine et d'un fragment azobenzène. Un atome de chlore comme fragment accepteur d'électrons et des triphénylphosphine (PPh_3) ainsi que l'unité 2,2'-bipyridine qui sont reliés au fragment donneur d'électrons du ruthénium.

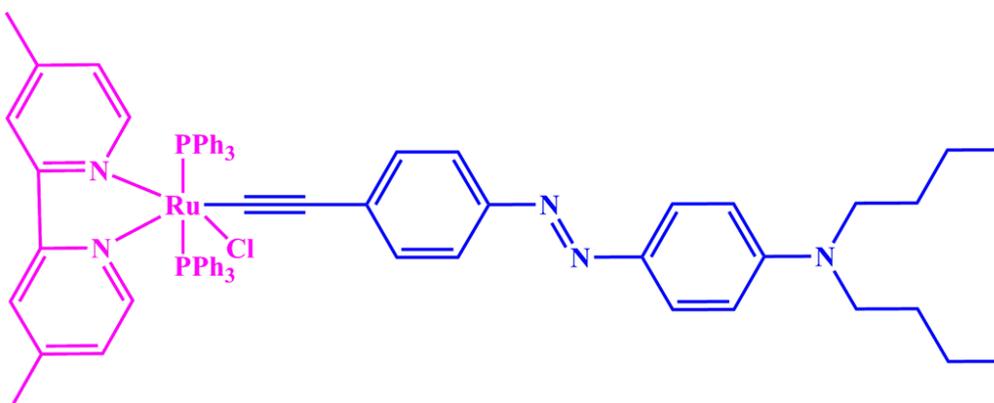


Figure IV. 3 : La structure chimique du composé C

IV-5-2 La molécule D

La molécule **D** présentée dans la figure IV.4 est caractérisée par sa masse molaire qui est égale à $517,50 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa formule chimique est $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{FeN}_3$. Elle possède un ligand

composé d'un fragment N,N-dibutylamine et d'un fragment azobenzène qui est relié à un fragment donneur d'électrons du ferrocène

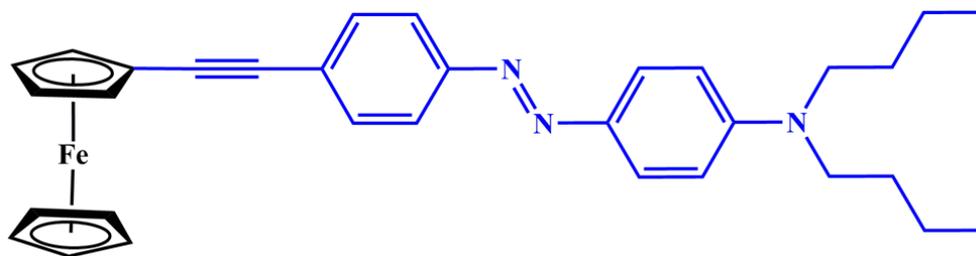


Figure IV. 4 : La structure chimique du composé D

IV-6 Propriétés optiques linéaires des complexes organométalliques étudiés

Ce paragraphe décrit les étapes suivies pour préparer les films minces des composés organométalliques étudiés en utilisant la technique de déposition en couches minces « spin-coating ». Les propriétés optiques linéaires telles que les propriétés d'absorptions ont été étudiées en se basant sur la technique de la spectroscopie d'absorption UV-VIS-NIR.

IV-6-1 Préparation des échantillons

La déposition des couches minces des complexes organométalliques étudiés a été réalisée à l'aide de la technique de spin-coating sur des substrats du verre de type BK7 avec 1 mm d'épaisseur.

Dans un premier temps, les surfaces des substrats ont été nettoyées afin d'éliminer toutes les impuretés avant de commencer la déposition et ceci par l'utilisation des bains à ultrasons successifs d'eau distillée, d'acétone et d'éthanol. Les lames des substrats ont été séchées dans une étuve à la température de 100°C pendant 30 min afin d'évaporer les solvants du nettoyage.

Pour la préparation des solutions, nous avons dissous les composés organométalliques et le polymère qui est le Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA) (Sigma-Aldrich, $M_w = 350\,000$ g / mol) dans du dichlorométhane à une concentration de 50 g / L. La concentration des composés dans le polymère est de 100 μ mol dans 1 g de PMMA. Après l'agitation des solutions (PMMA + composés) pendant vingt-quatre heures, nous les avons déposées sur des substrats en verre en utilisant le spin-coater (SCS G3) à une rotation de 1000 tours par minute. Une fois les films minces sont formés, on les a placés dans une étuve à 90°C afin d'éliminer

toute trace de solvant résiduel. L'épaisseur des films déposés a été mesurée dans différentes régions de chaque film en utilisant un profilomètre de surface (Dektak 6M, Veeco) et ont été trouvées ayant une épaisseur d'environ 800 nm.

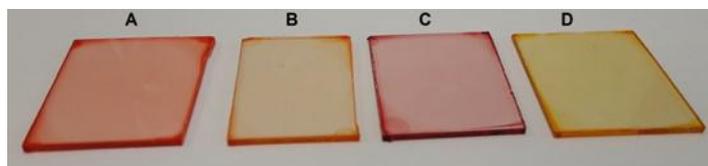


Figure IV. 5 : Images des films minces des composés organométalliques A, B, C et D incorporés dans la matrice du PMMA

IV-6-2 Etude de l'absorption optique

Les spectres d'absorption des composés organométalliques A, B, C, et D incorporés dans la matrice du PMMA ont été mesurés par un appareil Perkin Elmer Lambda 19 ou Lambda 950 UV / Vis / NIR dans la gamme de 300 nm-1200 nm. Le film de PMMA pur déposé sur un substrat de verre a été utilisé comme référence dans le spectrophotomètre pour les mesures des spectres d'absorption des chromophores qui sont représentés dans la figure IV.6.

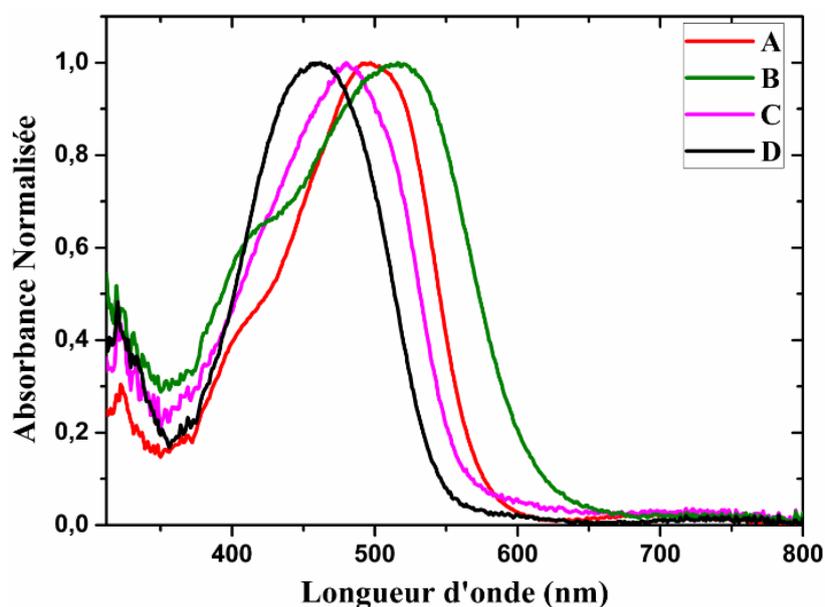


Figure IV. 6 : Spectres d'absorptions normalisés des films des composés organométalliques A, B, C et D incorporés dans la matrice du PMMA

Comme nous pouvons observer dans la figure IV.6 qui représente les spectres d'absorption normalisés des complexes organométalliques étudiés, tous les complexes présentent le même

comportement au niveau des spectres d'absorption UV-Visible qui montrent de larges bandes liées au transfert de charge métal-ligand ou MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer en anglais) de complexes du Ruthénium(II) et du Fer(II) et aussi à la contribution $\pi-\pi^*$ du système azobenzène [56]. Les bandes intenses des spectres d'absorptions des complexes A, B, C et D sont situées respectivement à des longueurs d'ondes de 500 nm, 514 nm, 481 nm et 464 nm. Ceci montre que les spectres des complexes à base de Ruthénium(II) A, B et C se sont déplacés vers le rouge. Par contre, le spectre d'absorption du complexe à base de Fer D a été déplacé vers le bleu. Au-delà de la longueur d'onde qui est supérieure à 700 nm, les complexes présentent une transparence optique très élevée.

IV-7 Propriétés optiques non linéaires des complexes organométalliques étudiés

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les propriétés optiques non linéaires du deuxième et du troisième ordre des complexes organométalliques A, B, C et D sous forme de films minces. Ceci, en utilisant les deux techniques expérimentales en ONL qui sont la technique de la génération de la seconde Harmonique (SHG) et la technique de la génération de la troisième harmonique (THG).

IV-7-1 Propriétés optiques non linéaires de second ordre (SHG)

L'étude des propriétés optiques non linéaires du second ordre des complexes A, B, C et D a été réalisée à l'aide de la technique de la génération de la seconde harmonique, en se basant sur le montage expérimental décrit dans le paragraphe I-3-2 du chapitre 2. Ce montage est constitué d'un laser impulsif Nd:YAG/YVO₄ (EKSPLA) qui est utilisé comme faisceau d'excitation avec une longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm. Les pulsations ont une durée de 30 ps et une fréquence de répétition de 10 Hz. L'énergie d'entrée des impulsions laser est de 95 μ J. Le faisceau laser est donc focalisé sur l'échantillon placé sur une platine de rotation motorisée qui permet de faire varier l'angle d'incidence du faisceau avec une résolution de 0.5° et d'angle variant entre -75° et +75°, autour de la normale du faisceau incident dans le but d'enregistrer le faisceau transmis par l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence.

Nous avons utilisé la technique Corona poling (voir le paragraphe I-2 chapitre 2) juste avant les mesures de la SHG dans le but d'améliorer le signal de la génération de la seconde harmonique. Ceci a été effectué par l'orientation des chromophores sur la surface des films minces.

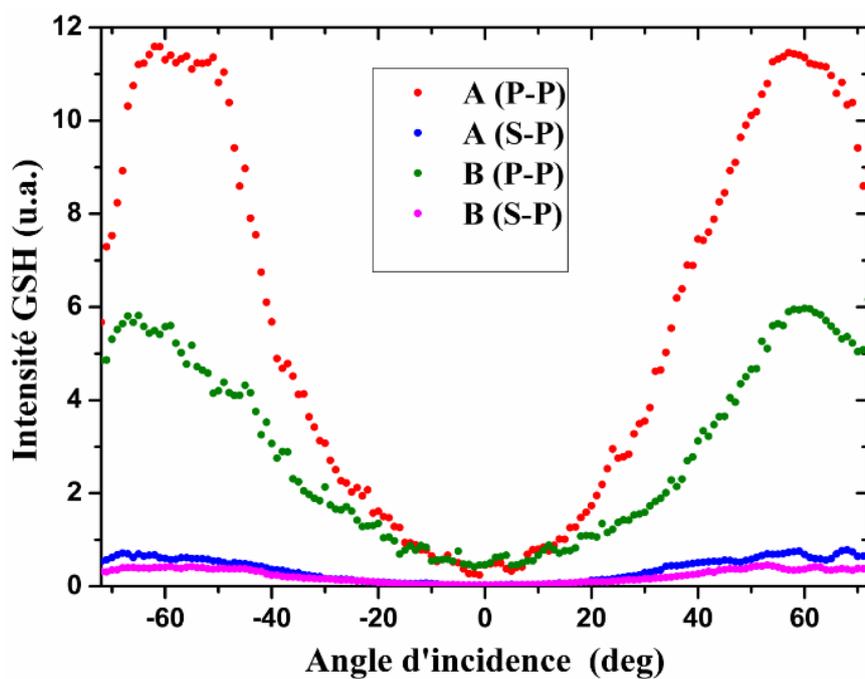


Figure IV. 7 : Intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation s et p du faisceau fondamental des complexes A et B

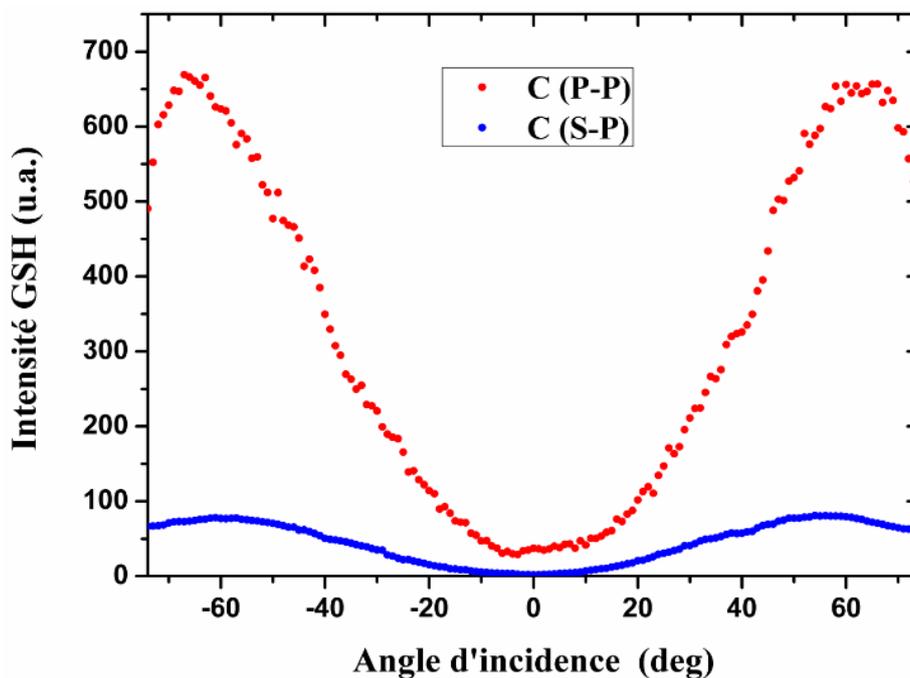


Figure IV. 8 : Intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation s et p du faisceau fondamental du complexe C

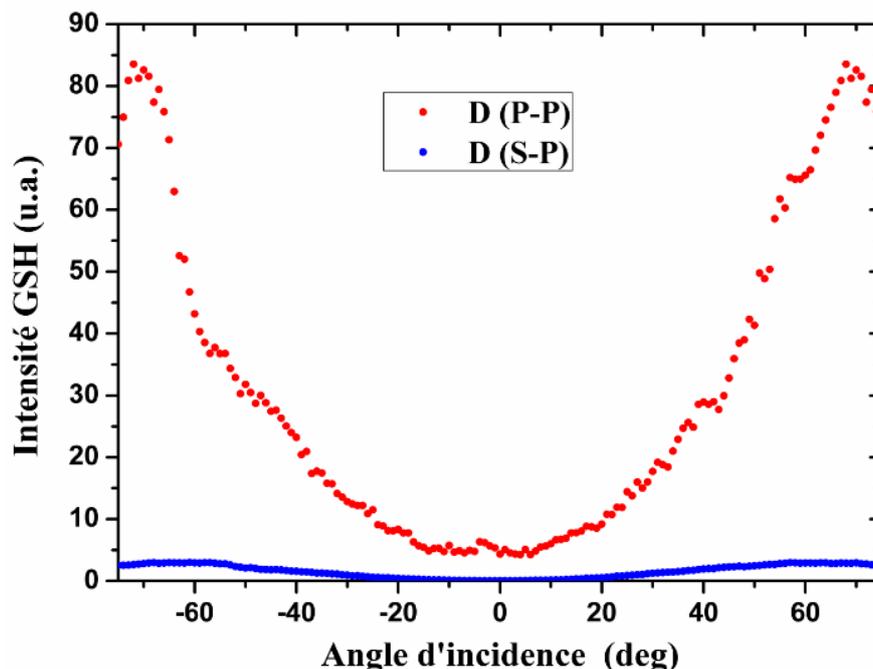


Figure IV. 9 : Intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation s et p du faisceau fondamental du complexe D

Nous pouvons constater (Figures IV.7 , IV.8 et IV.9) que les courbes présentent des signaux de bonne symétrie. Cette dernière peut justifier la bonne qualité des couches minces élaborées. L'intensité à l'incidence normale du faisceau fondamental dans toutes les configurations de polarisation est nulle. Les intensités maximales sont obtenues entre 60° et 65° . Pour tous les complexes, l'intensité de la configuration de polarisation p-p est plus importante que celle de la configuration de polarisation s-p. Les intensités de la SHG des films ont été comparées à celles d'une plaque de quartz d'une épaisseur de 0,5 mm. Les susceptibilités électriques non linéaires du deuxième ordre ont été calculées en utilisant le modèle théorique de Lee et *al.* [57] (voir le paragraphe I-3-3-1 chapitre 2) en tenant compte de l'absorption optique linéaire des échantillons qui sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV. 1 : Valeurs des susceptibilités non linéaires du second ordre $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ des complexes A, B, C et D

Composés	$\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ (pm V ⁻¹)	
	Polarisation s-p	Polarisation p-p
A	0.09	0.69
B	0.05	0.35
C	0.99	5.41
D	0.15	1.46

Les valeurs obtenues des susceptibilités électriques non linéaires du deuxième ordre $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ de la configuration de polarisation p-p sont plus élevées que celles de la polarisation s-p. D'après ces résultats (tableau IV.1), on constate que le complexe C présente une non-linéarité optique de second ordre très élevée par rapport aux trois autres complexes. Ce résultat est dû à une polarité différente et donc à une distribution électronique différente dans le complexe C par rapport aux autres complexes.

IV-7-2 Propriétés optiques non linéaires du troisième ordre (THG)

Les mesures des propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre des complexes organométalliques A-D sous forme des couches minces ont été effectuées par la technique de la génération de la troisième harmonique en utilisant le montage expérimental détaillé dans le paragraphe I-4-2 du chapitre 2. Dans cette expérience, les franges de Maker ont été obtenues en utilisant la silice (SiO₂) comme matériau de référence. Les signaux de la troisième harmonique générés des films étudiés pour une configuration de polarisation s-s illustrés sur la figure IV.10.

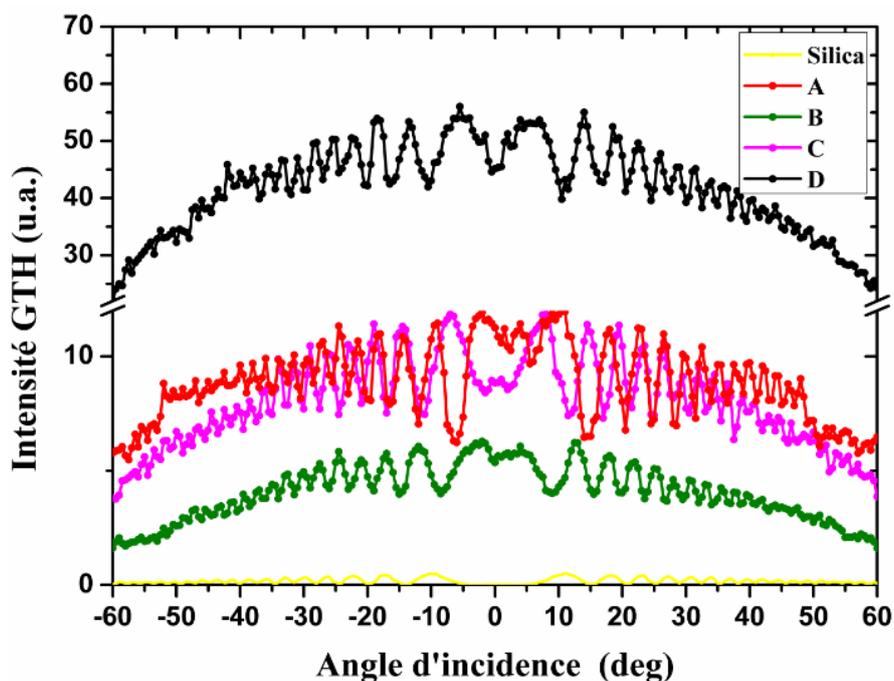


Figure IV. 10 : Intensité THG en fonction de l'angle d'incidence à une configuration de polarisation s-s du faisceau fondamental des complexes A, B, C et D

Les susceptibilités électriques non linéaires du troisième ordre sont calculées en utilisant le modèle théorique de Kubodera et Kobayashi [58]. Et ceci, en tenant compte de l'absorption des complexes organométalliques étudiés.

Tableau IV. 2 : Valeurs des susceptibilités non linéaires du troisième ordre $\chi_{\text{elec}}^{(3)}$ et des hyperpolarisabilités du second ordre γ_{elec} des complexes A, B, C et D

Composés	$\chi_{\text{elec}}^{(3)}$ ($10^{-22} \text{m}^2 \text{V}^{-2}$)	$\chi_{\text{elec}}^{(3)}$ (10^{-13}esu)	γ_{elec} ($10^{-47} \text{m}^5 \text{V}^{-2}$)
A	35.43	2.54	3.22
B	24.93	1.78	2.26
C	26.90	1.93	2.44
D	61.04	4.37	5.55

D'après les valeurs de $\chi_{\text{elec}}^{(3)}$ et les signaux d'intensités, nous constatons une grande réponse du troisième ordre des complexes organométalliques étudiés par rapport à celle du matériau de référence qui est une lame de silice SiO_2 . Le complexe D qui est à base de fer présente la

plus forte susceptibilité non linéaire du troisième ordre $\chi_{elec}^{(3)}$ ainsi qu'une forte hyperpolarisabilité du second ordre γ_{elec} par rapport aux autres complexes A, B et C qui sont à base de ruthénium. Ceci montre l'effet du type de métal sur la réponse non linéaire. Pour le complexe de fer(II) il s'agit d'un système ferrocénique qui est connu pour être un bon donneur d'électrons, contrairement aux fragments ruthénium qui sont plus des accepteurs d'électrons. Cette forte réponse peut également être due à la participation du système ferrocénique à la délocalisation électronique dans le système conjugué.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini les complexes organométalliques d'une façon générale, leurs histoires et leurs applications dans divers secteurs. Par la suite, nous avons cité quelques-unes des applications de ces complexes en ONL et nous nous sommes focalisés sur ce type de complexes à base de Ruthénium(II) et de Fer(II) à savoir les complexes A, B, C et D. Nous avons conclu que ce type de molécules présente une non linéarité optique du second et du troisième ordre très importante pour les quatre complexes. Ceci est dû à la présence des forts groupements donneurs et accepteurs d'électrons ce qui induit un transfert de charge intéressant entre le métal et le ligand et vice versa. Nous avons également déduit que le type de métal joue un rôle important dans la réponse non linéaire du troisième ordre (complexe D).

Ces résultats indiquent que les complexes étudiés représentent des systèmes prometteurs pour de nombreuses applications en optique non linéaire telles qu'en photonique, en optoélectronique et en stockage de données.

Références du chapitre IV

- [1] S. Arroudj, A. Aamoum, L. Messaadia, A. Bouraiou, S. Bouacida, K. Bouchouit, B. Sahraoui, Effect of the complexation on the NLO electronic contribution in film based conjugated quinoline ligand, *Phys. B Condens. Matter.* 516 (2017) 1–6. doi:10.1016/j.physb.2017.04.011.
- [2] B.S. Devaramani, B.A. Manjasetty, T.R. Nair, The Novelty of Syntheses & Varied Applications of ZnO nano systems, *ArXiv Prepr. ArXiv10020199.* (2010).
- [3] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, The structure of iron bis-cyclopentadienyl, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 2125–2126.
- [4] C.-L. Ho, H. Li, W.-Y. Wong, Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications, *J. Organomet. Chem.* 751 (2014) 261–285.
- [5] G. Rodríguez, M. Albrecht, J. Schoenmaker, A. Ford, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, Bifunctional Pincer-type Organometallics as Substrates for Organic Transformations and as Novel Building Blocks for Polymetallic Materials, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5127–5138. doi:10.1021/ja0177657.
- [6] M. Albrecht, N.J. Hovestad, J. Boersma, G. van Koten, Multiple use of soluble metallodendritic materials as catalysts and dyes, *Chem.- Eur. J.* 7 (2001) 1289–1294.
- [7] R.E. Aird, J. Cummings, A.A. Ritchie, M. Muir, R.E. Morris, H. Chen, P.J. Sadler, D.I. Jodrell, In vitro and in vivo activity and cross resistance profiles of novel ruthenium (II) organometallic arene complexes in human ovarian cancer, *Br. J. Cancer.* 86 (2002) 1652–1657.
- [8] R.E. Morris, R.E. Aird, P. del Socorro Murdoch, H. Chen, J. Cummings, N.D. Hughes, S. Parsons, A. Parkin, G. Boyd, D.I. Jodrell, P.J. Sadler, Inhibition of Cancer Cell Growth by Ruthenium(II) Arene Complexes, *J. Med. Chem.* 44 (2001) 3616–3621. doi:10.1021/jm010051m.
- [9] A.F.A. Peacock, A. Habtemariam, R. Fernández, V. Walland, F.P.A. Fabbiani, S. Parsons, R.E. Aird, D.I. Jodrell, P.J. Sadler, Tuning the Reactivity of Osmium(II) and Ruthenium(II) Arene Complexes under Physiological Conditions, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 1739–1748. doi:10.1021/ja055886r.

- [10] O. Maury, H. Le Bozec, *Molecular Engineering of Octupolar NLO Molecules and Materials Based on Bipyridyl Metal Complexes*, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 691–704. doi:10.1021/ar020264l.
- [11] S.M.R. Kumar, S. Selvakumar, P. Sagayaraj, *Synthesis, growth and physicochemical properties of an organometallic nonlinear optical crystal: Mercury cadmium chloride thiocyanate*, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 125 (2014) 1071–1074. doi:10.1016/j.ijleo.2013.09.001.
- [12] M. Nadafan, Z. Dehghani, S.I. Fakhrinia, *Synthesis and nonlinear optical studies of organometallic Cobalt (II) with polyurethane elastomer*, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 127 (2016) 9361–9366. doi:10.1016/j.ijleo.2016.07.004.
- [13] H.S. Nalwa, *Organometallic materials for nonlinear optics*, *Appl. Organomet. Chem.* 5 (1991) 349–377. doi:10.1002/aoc.590050502.
- [14] S. Barlow, S.R. Marder, *Electronic and optical properties of conjugated group 8 metallocene derivatives*, *Chem. Commun.* (2000) 1555–1562. doi:10.1039/b004907g.
- [15] J.C. Calabrese, L.T. Cheng, J.C. Green, S.R. Marder, W. Tam, *Molecular second-order optical nonlinearities of metallocenes*, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7227–7232.
- [16] K.S. Kumar, A. Baskaran, V. Ramesh, S. Murugavel, P. Sagayaraj, K. Rajarajan, *Synthesis, growth, spectral, optical and thermal properties of a novel metal–organic family single crystal: Bis (thiocyanato) cobalt(II) di thiourea*, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 127 (2016) 4964–4969. doi:10.1016/j.ijleo.2016.02.035.
- [17] M.H. Garcia, P.J. Mendes, A.R. Dias, *Synthesis and electrochemical studies of organometallic cobalt(III) complexes with substituted benzonitrile chromophores: NMR spectroscopic data as a probe on the second-order non-linear optical properties*, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 4063–4071. doi:10.1016/j.jorganchem.2005.06.004.
- [18] K. Rajarajan, G. Mani, I. Vetha Potheher, J.G.M. Jesudurai, M. Vimalan, D. Christy, J. Madhavan, P. Sagayaraj, *Growth, optical, dielectric and ESR studies on tetrathiourea mercury(II) tetrathiocyanato manganate(II): An organometallic complex NLO crystal*, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 2370–2375. doi:10.1016/j.jpcs.2007.07.036.
- [19] P.S. Liyanage, R.M. de Silva, K.M.N. de Silva, *Nonlinear optical (NLO) properties of novel organometallic complexes: high accuracy density functional theory (DFT)*

- calculations, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 639 (2003) 195–201. doi:10.1016/j.theochem.2003.08.009.
- [20] M.R.S.A. Janjua, S. Jamil, T. Ahmad, Z. Yang, A. Mahmood, S. Pan, Quantum chemical perspective of efficient NLO materials based on dipolar trans-tetraammineruthenium (II) complexes with pyridinium and thiocyanate ligands: First theoretical framework, *Comput. Theor. Chem.* 1033 (2014) 6–13. doi:10.1016/j.comptc.2014.01.031.
- [21] Y. Zhang, B. Champagne, Understanding the Second-Order Nonlinear Optical Properties of One-Dimensional Ruthenium(II) Ammine Complexes, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 1833–1848. doi:10.1021/jp309309v.
- [22] I. Aiello, U. Caruso, M. Ghedini, B. Panunzi, A. Quatela, A. Roviello, F. Sarcinelli, NLO active Pd(II)-based organometallic side-chain polymers with C,N or N,O-chelating chromophoric ligands, *Polymer.* 44 (2003) 7635–7643. doi:10.1016/j.polymer.2003.09.063.
- [23] M. Anis, S.S. Hussaini, A. Hakeem, M.D. Shirsat, G.G. Muley, Synthesis, growth and optical studies of novel organometallic NLO crystal: Calcium bis-thiourea chloride, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 127 (2016) 2137–2142. doi:10.1016/j.ijleo.2015.11.097.
- [24] A. Roshan S, C. Joseph, M.A. Ittyachen, Growth and characterization of a new metal-organic crystal: potassium thiourea bromide, *Mater. Lett.* 49 (2001) 299–302. doi:10.1016/S0167-577X(00)00388-8.
- [25] T. Guerrero, P.G. Lacroix, H. García-Ortega, O.G. Morales-Saavedra, D. Agustin, N. Farfán, Enhanced NLO properties of molybdenum push–pull coordination compounds with tridentate ONO organic ligands, *Inorganica Chim. Acta.* 442 (2016) 10–15. doi:10.1016/j.ica.2015.11.008.
- [26] S.D. Cummings, L.-T. Cheng, R. Eisenberg, Metalloorganic compounds for nonlinear optics: Molecular hyperpolarizabilities of M (diimine)(dithiolate) complexes (M= Pt, Pd, Ni), *Chem. Mater.* 9 (1997) 440–450.
- [27] S. Di Bella, Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes, *Chem. Soc. Rev.* 30 (2001) 355–366.
- [28] D. Osella, L. Milone, C. Nervi, M. Ravera, Electronic interactions in organometallic dimers. An electrochemical approach, *J. Organomet. Chem.* 488 (1995) 1–7. doi:10.1016/0022-328X(94)00019-9.

- [29] M.P. Cifuentes, M.G. Humphrey, Alkynyl compounds and nonlinear optics, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 3968–3981. doi:10.1016/j.jorganchem.2004.06.027.
- [30] R.E. Krebs, *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*, Greenwood Publishing Group, 2006.
- [31] T. Lazarević, A. Rilak, Ž.D. Bugarčić, Platinum, palladium, gold and ruthenium complexes as anticancer agents: Current clinical uses, cytotoxicity studies and future perspectives, *Eur. J. Med. Chem.* 142 (2017) 8–31. doi:10.1016/j.ejmech.2017.04.007.
- [32] C.S. Allardyce, P.J. Dyson, Ruthenium in medicine: current clinical uses and future prospects, *Platin. Met. Rev.* 45 (2001) 62–69.
- [33] T. Lazarević, A. Rilak, Ž.D. Bugarčić, Platinum, palladium, gold and ruthenium complexes as anticancer agents: Current clinical uses, cytotoxicity studies and future perspectives, *Eur. J. Med. Chem.* 142 (2017) 8–31. doi:10.1016/j.ejmech.2017.04.007.
- [34] C. Six, K. Beck, A. Wegner, W. Leitner, Ligand effects in novel ruthenium-based ROMP catalysts bearing bidentate phosphines, *Organometallics*. 19 (2000) 4639–4642.
- [35] P.M. Maitlis, Fischer–Tropsch, organometallics, and other friends, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 4366–4374. doi:10.1016/j.jorganchem.2004.05.037.
- [36] G.C. Bond, B. Coq, R. Dutartre, J.G. Ruiz, A.D. Hooper, M.G. Proietti, M.C.S. Sierra, J.C. Slaa, Effect of various pretreatments on the structure and properties of ruthenium catalysts, *J. Catal.* 161 (1996) 480–494.
- [37] J.-S. Ye, H. Cui, X. Liu, T. Lim, W.-D. Zhang, F.-S. Sheu, Preparation and Characterization of Aligned Carbon Nanotube-Ruthenium Oxide Nanocomposites for Supercapacitors, *Small*. 1 (2005) 560–565. doi:10.1002/sml.200400137.
- [38] N. Jha, E. Bekyarova, P. Ramesh, M.E. Itkis, R.C. Haddon, Ruthenium oxide-single walled carbon nanotube composite based high energy supercapacitor, in: *Adv. Nanomater. Emerg. Eng. Technol. ICANMEET 2013 Int. Conf. On, IEEE*, 2013: pp. 436–439.
- [39] Q. Li, S. Zheng, Y. Xu, H. Xue, H. Pang, Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 333 (2018) 505–518. doi:10.1016/j.cej.2017.09.170.

- [40] L. Ackermann, A.V. Lygin, N. Hofmann, Ruthenium-Catalyzed Oxidative Annulation by Cleavage of C-H/N-H Bonds, *Angew. Chem.* 123 (2011) 6503–6506. doi:10.1002/ange.201101943.
- [41] X. Huo, D.J. Van Hoomissen, J. Liu, S. Vyas, T.J. Strathmann, Hydrogenation of aqueous nitrate and nitrite with ruthenium catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 211 (2017) 188–198. doi:10.1016/j.apcatb.2017.04.045.
- [42] G. Chelucci, S. Baldino, W. Baratta, Ruthenium and osmium complexes containing 2-(aminomethyl)pyridine (Ampy)-based ligands in catalysis, *Coord. Chem. Rev.* 300 (2015) 29–85. doi:10.1016/j.ccr.2015.04.007.
- [43] A. Adamczyk, Y. Xu, B. Walaszek, F. Roelofs, T. Pery, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, H.-H. Limbach, H. Breitzke, G. Buntkowsky, Solid State and Gas Phase NMR Studies of Immobilized Catalysts and Catalytic Active Nanoparticles, *Top. Catal.* 48 (2008) 75–83. doi:10.1007/s11244-008-9054-7.
- [44] W.P. Halperin, Quantum size effects in metal particles, *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986) 533.
- [45] P. Yuan, J. Yin, G. Yu, Q. Hu, S.H. Liu, Synthesis and Second-Order NLO Properties of Donor–Acceptor σ -Alkenyl Ruthenium Complexes, *Organometallics.* 26 (2007) 196–200. doi:10.1021/om0605736.
- [46] S. Kaur, M. Kaur, P. Kaur, K. Clays, K. Singh, Ferrocene chromophores continue to inspire. Fine-tuning and switching of the second-order nonlinear optical response, *Coord. Chem. Rev.* 343 (2017) 185–219. doi:10.1016/j.ccr.2017.05.008.
- [47] Y. Umemura, A. Yamagishi, R. Schoonheydt, A. Persoons, F. De Schryver, Langmuir–Blodgett Films of a Clay Mineral and Ruthenium(II) Complexes with a Noncentrosymmetric Structure, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 992–997. doi:10.1021/ja016005t.
- [48] M. Zhao, R.M. Crooks, Homogeneous hydrogenation catalysis with monodisperse, dendrimer-encapsulated Pd and Pt nanoparticles, *Angew. Chem.-Int. Ed.* 38 (1999) 364–365.
- [49] D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh, Second-order nonlinearity in poled-polymer systems, *Chem. Rev.* 94 (1994) 31–75.
- [50] J. Luc, Propriétés optiques non linéaires et structuration photo-induite de nouveaux complexes organométalliques à base de ruthénium, Université d'Angers, 2008.

- [51] Z. Liu, L. Feng, X. Su, C. Qin, K. Zhao, F. Hu, M. Zhou, Y. Xia, Micro-sized organometallic compound of ferrocene as high-performance anode material for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 375 (2018) 102–105. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.11.064.
- [52] J. Xiang, K. Sato, H. Tokue, K. Oyaizu, C.-L. Ho, H. Nishide, W.-Y. Wong, M. Wei, Synthesis and Charge-Discharge Properties of Organometallic Co-polymers of Ferrocene and Triphen-ylamine as Cathode Active Materials for Organic-Battery Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016 (2016) 1030–1035. doi:10.1002/ejic.201501169.
- [53] K. Tamura, N. Akutagawa, M. Satoh, J. Wada, T. Masuda, Charge/Discharge Properties of Organometallic Batteries Fabricated with Ferrocene-Containing Polymers, *Macromol. Rapid Commun.* 29 (2008) 1944–1949. doi:10.1002/marc.200800526.
- [54] S. Kaur, M. Kaur, P. Kaur, K. Clays, K. Singh, Ferrocene chromophores continue to inspire. Fine-tuning and switching of the second-order nonlinear optical response, *Coord. Chem. Rev.* 343 (2017) 185–219. doi:10.1016/j.ccr.2017.05.008.
- [55] S. Salman, J.-L. Brédas, S.R. Marder, V. Coropceanu, S. Barlow, Dipolar Ferrocene and Ruthenocene Second-Order Nonlinear Optical Chromophores: A Time-Dependent Density Functional Theory Investigation of Their Absorption Spectra, *Organometallics*. 32 (2013) 6061–6068. doi:10.1021/om400617d.
- [56] K.N. Gherab, R. Gatri, Z. Hank, B. Dick, R.-J. Kutta, R. Winter, J. Luc, B. Sahraoui, J.-L. Fillaut, Design and photoinduced surface relief grating formation of photoresponsive azobenzene based molecular materials with ruthenium acetylides, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 2858. doi:10.1039/b921450j.
- [57] G.J. Lee, S.W. Cha, S.J. Jeon, J.I. Jin, J.S. Yoon, Second-order nonlinear optical properties of unpoled bent molecules in powder and in vacuum-deposited film, *J. Korean Phys. Soc.* 39 (2001) 912–915.
- [58] K. Kubodera, H. Kobayashi, Determination of Third-Order Nonlinear Optical Susceptibilities for Organic Materials by Third-Harmonic Generation, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* 182 (1990) 103–113. doi:10.1080/00268949008047792.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été l'étude des propriétés optiques non linéaires de deux types de molécules sous forme de films minces ou en solutions selon la technique expérimentale utilisée. Nous avons particulièrement étudié les réponses non linéaires des composés organiques de type BODIPY B1 et B2 et des complexes organométalliques à base de ruthénium(II) et de fer(II) A, B, C et D.

Ainsi l'élaboration des films minces de ces molécules (mélangées avec le polymère PMMA et dissoutes dans des solvants appropriés en fonction de la molécule à déposer) ont été déposées sur des substrats en verre de type BK7 par la technique de spin-coating.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet des structures moléculaires sur les propriétés optiques non linéaires des molécules organiques de type BODIPY B1 et B2, qui diffèrent par leurs substituants donneurs d'électrons diméthylaminostyryles. Pour cette étude, nous avons utilisé la technique de la génération de la seconde harmonique pour les réponses du second ordre et les deux techniques de la génération de la troisième harmonique ainsi que la technique Z-scan pour les réponses non linéaires du troisième ordre en utilisant un laser impulsif Nd:YAG/YVO4 (EKSPLA). Ce dernier est utilisé comme faisceau d'excitation avec des pulsations qui ont une durée de 30 ps et une fréquence de répétition de 10 Hz. Dans le cas de la génération de la seconde harmonique et de la troisième harmonique la longueur d'onde d'excitation est de $\lambda = 1064$ nm et les molécules sont sous forme de films minces. Pour le cas de la technique Z-scan, la longueur d'onde d'excitation est $\lambda = 532$ nm et les molécules étudiées sont sous forme de solutions.

Nous avons constaté que B1 et B2 présentent des propriétés optiques non linéaires du second et du troisième ordre importantes à 1064 nm. Ainsi la molécule B1 (avec une structure de type D- π -A) présente une réponse d'un ordre de grandeur plus élevé que celle de la référence, alors que la molécule B2 (avec une structure de type D- π -A- π -D) présente une réponse ONL de deux ordres de grandeur plus élevée que la référence. Les résultats obtenus en mesurant la transmittance non linéaire montrent que les deux composés B1 et B2 présentent un comportement de réfraction non linéaire opposé. Ces composés possèdent également des propriétés d'absorption saturable inverse (RSA) qui sont considérables causés par la contribution significative de l'absorption d'état excité (ESA) et qui peuvent être ajustées par le nombre de substituants diméthylaminostyryles.

Dans le cas des complexes organométalliques à base de ruthénium(II) et de fer(II) A, B, C et D. Les propriétés optiques non linéaires du deuxième ordre ont été mises en évidence en utilisant la technique de la génération de la seconde harmonique et celles du troisième ordre en utilisant la technique de la génération de la troisième harmonique. D'après les résultats obtenus pour les quatre complexes, nous avons conclu que ce type de molécules révèle des propriétés optiques non linéaires de second et de troisième ordre très importantes. Ce comportement est probablement dû à la présence des forts groupements donneurs et accepteurs d'électrons, ce qui induit un transfert de charge efficace entre le métal et le ligand et vice versa. Nous avons également déduit que le type de métal (Ru ou Fe) joue un rôle important dans la réponse non linéaire du troisième ordre (complexe D).

Les résultats intéressants obtenus pour les deux types de molécules étudiés peuvent avoir un impact important sur la stratégie de conception de nouveaux matériaux afin d'optimiser les réponses ONL pour des applications bien ciblées, que ce soit dans le domaine photonique, optoélectronique ou en stockage de données.

Perspectives

Comme perspective, nous allons caractériser les molécules organométalliques A, B, C et D en utilisant la technique Z-scan, et ce afin d'obtenir des informations sur l'indice de réfraction non linéaire ainsi que le coefficient d'absorption non linéaire. Ces molécules possédant des propriétés d'isomérisation trans-cis (grâce à la présence des fragments azobenzènes) vont être étudiées pour la formation des réseaux de surfaces photo-induits ainsi que la biréfringence photoinduite (Effet Kerr optique).

Vu l'importance des résultats, nous souhaitons donner suite à notre travail en collaboration avec le Dr. Jean-Luc Fillaut (directeur de recherches CNRS à l'Université de Rennes 1) et le Dr. Abdelkrim El-Ghayoury de l'Université d'Angers, il serait intéressant de synthétiser de nouvelles molécules de type BODIPY en jouant sur la modification de la nature des groupements donneurs et accepteurs d'électrons et leurs positions dans les systèmes BODIPY. Ceci dans le but d'établir des relations entre la structure, les propriétés ONL et leurs applications.

Annexe

❖ La synthèse des matériaux organiques à base de BODIPY B1 et B2

Preparation of B1: ((E)-4,4-difluoro-5-(4-(dimethylamino)styryl)-1,3,7-trimethyl-8-phenyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene): 4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (650 mg, 2 mmol) and 4-dimethylaminobenzaldehyde (350 mg, 2.3 mmol) were refluxed for 24 h in a mixture of toluene (50 mL), glacial acetic acid (1.5 mL) and piperidine (1.8 mL). Any water formed during the reaction was removed azeotropically by heating in a Dean-Stark apparatus. After cooling to room temperature, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure and then subjected to silica gel column chromatography with AcOEt/Hexane (2:1). The blue fraction was collected and recrystallized from CHCl₃/cyclohexane to give B1 as deep blue needles (230 mg, 0.50 mmol, 25 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.36 (s, 3 H), 1.40 (s, 3 H), 1.45 (s, 3 H), 3.05 (s, 6 H), 5.99 (s, 1 H), 6.62 (s, 1 H), 6.71 (m, 2 H), 7.22 (d, 1 H, J=16.3 Hz), 7.30–7.34 (m, 2 H), 7.48–7.54 (m, 6 H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) 157.3, 151.1, 142.4, 138.8, 136.2, 135.7, 131.6, 129.4, 129.2, 129.1, 128.9, 128.2, 125.2, 121.2, 117.5, 116.9, 115.8, 112.6, 40.3, 14.7, 14.6, 14.3. HR-MS (EI, 70 eV): m/z found 456.2452, calcd for [M+H]⁺ C₂₈H₂₈N₃BF₂ 456.2423.

Preparation of B2: ((E)-4,4-difluoro-3,5-di-(4-(dimethylamino)styryl)-1,7-dimethyl-8-phenyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene): The same conditions were applied to 4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (650 mg, 2 mmol) and 4-dimethylaminobenzaldehyde (760 mg, 5.0 mmol). After cooling to room temperature, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure and then subjected to silica gel column chromatography with AcOEt/Hexane (2:1). The green fraction was collected and recrystallized from CHCl₃/cyclohexane to give B2 as black needles (235 mg, 0.4 mmol, 20 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.44 (s, 6 H), 3.05 (s, 12 H), 6.62 (s, 2 H), 6.70 (m, 4 H), 7.21 (d, 2 H, J=16.3 Hz), 7.28–7.33 (m, 5 H), 7.45–7.55 (m, 6 H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 152.7, 150.8, 141.5, 136.8, 135.7, 135.6, 131.9, 129.2, 128.6, 128.4, 125.6, 125.2, 117.8, 115.1, 112.1, 40.3, 14.5. HR-MS (EI, 70 eV): m/z found 587.3152, calcd for [M+H]⁺ C₃₇H₃₈N₄BF₂ 587.3158.

❖ La synthèse des complexes organométalliques à base de Ruthénium(II) et de Fer(II) (A, B, C et D)

Preparation of A: cis-[Ru(dppm)₂Cl₂], (300 mg, 0.22 mmol) was added to **6** (74 mg, 0.22 mmol) and KPF₆ (0.6 mmol) in CH₂Cl₂ (25 mL) and stirred for 16 h. The dark red solution

was filtered and the solvent removed in vacuo. The solid residue was washed with deoxygenated diethylether (3 x 10 mL) to remove any excess of **6** and then redissolved in CH₂Cl₂, and K₂CO₃ (0.6 mmol) was added to the vinylidene solution (³¹P{¹H}NMR: δ (ppm) -16.7 (s, PPh₂)) and the stirring continued for a further 2 h. The resulting red-orange solution was filtered before 20 ml of heptane was added. The solid thus obtained was isolated by filtration, washed with pentane, and dried under vacuum to give the product as a red-orange crystalline powder. Complex **2**, yield 163 mg, 60%. ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ -6.7 ppm. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.81 (d, 7.8 Hz, 2H), 7.53-7.44 (m, 16H) 7.32 (t, 8.0 Hz, 4H), 7.30 (t, 8.0 Hz, 4H), 7.28 (t, 8.0 Hz, 8H), 7.21(t, 8.0 Hz, 8H), 7.11 (t, 7.2 Hz, 2H), 6.72 (d, 7.8 Hz, 2H), 6.14 (d, 7.8 Hz, 2H), 4.96 (m., 4H), 3.38 (d, 7.8 Hz, 2H), 1.66 (m., 4H) 1.42 (m., 4H), 1.02 (t., 7.0 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 149.8, 148.6, 143.5, 134.2 (quint., J_{CP} = 11Hz), 133.8 (quint., J_{CP} = 11Hz), 133.4, 132.3, 129.28, 127.81, 127.56, 124.54, 121.22, 114.59, 111.13, 50.97, 50.32 (t., J_{CP} = 10Hz), 29.55, 20.36, 14.02. Anal. Calcd for C₇₂H₇₀ClN₃P₄Ru: C, 69.87; H, 5.70; N, 3.39. Found: C, 69.05; H, 5.93, N, 3.14.

Preparation of B: A deoxygenated solution of the complex *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)] (200 mg, 0.24 mmol), **6** (135 mg, 0.4 mmol) and KPF₆ (43.1 mg, 0.23 mmol) in 20 mL of CH₂Cl₂/MeOH (1/1) was stirred for 48 h at room temperature. The mixture was filtered off in celite column, concentrated to ca. 1 mL and precipitated with heptane. The solid obtained was washed with pentane, dried under vacuum and dissolved in CH₂Cl₂ (15 mL) (³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃): 20.9 ppm (singlet, PPh₃), -143.92 (septet, PF₆, ¹J_{PF} = 710 Hz). K₂CO₃ (2 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for another 6 h. The crude product was purified by chromatography on silica gel eluted with CH₂Cl₂/petroleum ether (1/2, v/v) to give a red-orange solid identified as **3**. Yield 130 mg, 45%. ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ, 29.5 ppm. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.90 (d, 5.5 Hz, 1H), 8.22 (d, 5.5 Hz, 1H), 7.81 (d, 7.8 Hz, 2H), 7.72-7.46 (unresolved m., 20H), 7.16 – 6.93 (unresolved m., 16H), 6.72 (d, 7.8 Hz, 2H), 6.63 (d, 5.5 Hz, 1H), 5.95 (d, 5.5 Hz, 1H), 3.38 (t, 7.2 Hz, 4H), 2.33 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 1.65 (s, 4H), 1.42 (s, 4H), 1.00 (s, 7.8 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156.59, 155.53, 154.88, 151.93, 149.72, 144.73, 143.51, 142.60, 134.18 (t, 4.2 Hz), 133.95, 133.03, 132.14, 132.05, 131.97, 131.94, 128.57, 128.45, 128.04, 127.05 (t, 4.0 Hz), 124.55, 120.63, 120.37, 111.14, 50.95, 29.56, 21.03, 20.65, 20.35, 14.02. Anal. Calcd for C₇₀H₆₈ClN₅P₂Ru : C, 71.38; H, 5.82; N, 5.95. Found: C, 71.96; H, 5.58; N, 5.74.

Preparation of C: A solution of $\text{RuCl}(\text{dppe})\eta^5\text{-Cp}$, (380 mg, 0.5 mmol), **6** (200 mg, 0.6 mmol), and KPF_6 (2.5 mmol) in 15 mL of CH_2Cl_2 was stirred for 48 h at room temperature under argon. Deoxygenated diethyl ether (2 x 50 mL) was added and the mixture filtered. The filtrate was dissolved in CH_2Cl_2 (15 mL) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (singlet at 42 ppm (PPh_3), -143.87 (septet, PF_6 , $^1J_{\text{PF}} = 709$ Hz). Then K_2CO_3 (2 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for another 6 h. The crude product was purified by chromatography on silica gel eluted with diethylether/petroleum ether (1/2, v/v) to give **4**. Red solid, yield 250 mg, 48%. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ , 50.2 ppm (s, PPh_3). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (d, 7.8Hz, 2H), 7.70 (d., 7.8Hz, 2H), 7.51 (m, 10H), 7.23 (m, 8H), 7.16 (m, 12H), 6.71 (d, 7.8Hz, 2H), 4.37 (s, 5H) 3.38 (t, 7.0 Hz, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.42 (m, 4H), 1.01 (t, 7.1 Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 149.88, 149.19, 143.47, 138.77 (m, $^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 42$ Hz), 133.82, 130.93, 128.81, 128.47, 127.27, 124.66, 122.57, 122.02, 116.33, 111.13, 85.32, 50.96, 29.51, 20.35, 14.01. Anal. Calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{P}_4\text{Ru}$: C, 71.78; H, 5.83; N, 3.99. Found: C, 71.96; H, 5.58; N, 3.74.

Preparation of D: 250 mg (1.2 mmol) of ferrocenylacetylene and 466 mg (1.2 mmol) of **5** were dissolved in 20 mL of THF and 20 mL of Et_3N in a round bottom flask. This flask was purged three times with argon. 11 mg (60 μmol) of copper iodide and 41 mg (60 μmol) of bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride were added and the reaction mixture was stirred overnight at 50°C . After the solvent was removed, the residue was extracted 3 times with 25 mL of CH_2Cl_2 and washed with 50 ml of water, and then dried over Na_2SO_4 . The resulting mixture was concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by chromatography on silica gel eluted with ether/petroleum ether (1/4, v/v) to give **1**. Red-orange crystalline powder, yield 366 mg, 59%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.89 (d, 7.8Hz, 2H), 7.84 (d, 7.8Hz, 2H), 7.62 (d, 8.0 Hz, 2H), 6.72, (d, 8.0 Hz, 2H), 4.56 (s, 2H), 4.29 (br. s., 7H), 3.39 (t, 7.8 Hz, 4H), 1.66 (m, 4H) 1.43 (m, 4H), 1.01 (t, 7.7 Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 152.22, 150.69, 143.21, 132.04, 125.37, 124.59, 122.19, 111.13, 90.25, 86.12, 71.49, 70.03, 68.96, 65.25, 50.99, 29.53, 20.34, 14.01. MALDI-TOF MS calculated for $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{FeN}_3$ m/z : 517.22, found: 517.56.

Liste des travaux scientifiques

Publications:

- [1] **S. Taboukhat**, M. Lougdali, Y. El Kouari, A. Zawadzka, A. Ayadi, A. El-Ghayoury, Y. Boughaleb, B. Sahraoui, Nonlinear optical properties of some selected highly conjugated molecules based on TTF for optoelectronics applications, in: Transparent Optical Networks (ICTON), 2017 19th International Conference On, IEEE, 2017: pp. 1–4.
- [2] B. Kulyk, **S. Taboukhat**, H. Akdas-Kilig, J.-L. Fillaut, M. Karpierz, B. Sahraoui, Tuning the nonlinear optical properties of BODIPYs by functionalization with dimethylaminostyryl substituents, *Dyes and Pigments*. 137 (2017) 507–511. doi:10.1016/j.dyepig.2016.10.045.
- [3] B. Kulyk, **S. Taboukhat**, H. Akdas-Kilig, J.-L. Fillaut, Y. Boughaleb, B. Sahraoui, Nonlinear refraction and absorption activity of dimethylaminostyryl substituted BODIPY dyes, *RSC Adv.* 6 (2016) 84854–84859. doi:10.1039/C6RA19023E.
- [4] M. Bouchouit, Y. Elkouari, L. Messaadia, A. Bouraiou, S. Arroudj, S. Bouacida, **S. Taboukhat**, K. Bouchouit, Synthesis, spectral, theoretical calculations and optical properties performance of substituted-azobenzene dyes, *Optical and Quantum Electronics*. 48 (2016). doi:10.1007/s11082-016-0455-8.
- [5] A. Karakas, M. Karakaya, Y. Ceylan, Y. El Kouari, **S. Taboukhat**, Y. Boughaleb, Z. Sofiani, Ab-initio and DFT methodologies for computing hyperpolarizabilities and susceptibilities of highly conjugated organic compounds for nonlinear optical applications, *Optical Materials*. 56 (2016) 8–17. doi:10.1016/j.optmat.2016.01.036.
- [6] S. Arroudj, M. Bouchouit, K. Bouchouit, A. Bouraiou, L. Messaadia, B. Kulyk, V. Figa, S. Bouacida, Z. Sofiani, **S. Taboukhat**, Synthesis, spectral, optical properties and theoretical calculations on schiff bases ligands containing o-tolidine, *Optical Materials*. 56 (2016) 116–120. doi:10.1016/j.optmat.2015.12.046.
- [7] S. Abed, K. Bouchouit, M.S. Aida, **S. Taboukhat**, Z. Sofiani, B. Kulyk, V. Figa, Nonlinear optical properties of zinc oxide doped bismuth thin films using Z-scan technique, *Optical Materials*. 56 (2016) 40–44. doi:10.1016/j.optmat.2015.12.014.
- [8] A. Zawadzka, P. Płóciennik, D. Guichaoua, **S. Taboukhat**, A. Korcala and B. Sahraoui, Optical properties of self-assembled aluminum phthalocyanine chloride thin films *Display and Imaging Volume 2*, Pages: 93 – 106, (2016).

Communications:

1- **Said Taboukhat**, Jean-Luc Fillaut, Bohdan Kulyk, Yahia Boughaleb, Bouchta Sahraoui, Effect of the metal incorporation on nonlinear optical response in some specific azo-based organometallic complexes, Conférence Internationale : IWNBP 2017, “4th International Workshop on Nano- and Biophotonics” du 24 au 29 septembre 2017 Vogüé France.

2- **Said Taboukhat**, Jean-Luc Fillaut, Bohdan Kulyk, Yahia Boughaleb, Bouchta Sahraoui, Nonlinear optical response in some selected azo-based organometallic complexes, Conférence Internationale AETEEMS 2017, “International Conference on Advances in Energy Technology, Environmental Engineering and Materials Science” du 10 au 11 juillet 2017 Mohammedia-Maroc.

3- **Said Taboukhat**, Meriem Lougdali, Youssef El Kouari, Awatef Ayadi, Abdelkrim El-Ghayoury, Yahia Boughaleb, Bouchta Sahraoui, Nonlinear Optical Properties of some Selected Highly Conjugated Molecules based on TTF for Optoelectronics Applications, Conférence Internationale ICTON 2017, “19th International Conference on Transparent Optical Networks” du 02 au 06 juillet 2017, Girona-Spain.

4- **Said Taboukhat**, Bohdan Kulyk, Jean-Luc Fillaut, Yahia Boughaleb, Bouchta Sahraoui, Study of the Nonlinear Optical Properties of Azo-based new Organometallic Ruthenium and Iron Complexes

Journée doctorale de l'école doctorale 3MPL le 24 juin 2017 à Angers France.

5- **Said Taboukhat**, Bohdan Kulyk¹, Jean-Luc Fillaut, Yahia Boughaleb, Bouchta Sahraoui, Nonlinear Optical Properties of Azo-based new Organometallic Ruthenium and Iron Complexes, Conférence Internationale AMPSECA 2017 “Conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Applications” Mars, 28, 29, 30, 2017 Agadir –Maroc.

Posters:

1- Aouatif Aamoum, **Said Taboukhat**, Mina Bakasse, Hafida Bougharraf and Yahia Boughaleb, Study of nonlinear optical properties of industrial organic dyes

Conférence Internationale AMPSECA 2017 “Conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Applications” Mars, 28, 29, 30, 2017 Agadir –Maroc.

2- H. El ouazzani, D. Guichaoua, **S. Taboukhat**, J. Mysliwiec, O. Krupka, V.Smokal, B.Sahraoui, Optical kerr effect of photochromic molecule

Conférence Internationale AMPSECA 2017 “Conference on Advanced Materials for Photonics, Sensing and Energy Applications” Mars, 28, 29, 30, 2017 Agadir –Maroc.

3- **Said Taboukhat**, Bohdan Kulyk, Jean-Luc Fillaut, Yahia Boughaleb, Bouchta Sahraoui, Nonlinear Optical Properties of BODIPYs Functionalized with Dimethylaminostyryl Substituents

Journées doctorales de l'école doctorale 3MPL le 23-24 juin 2016 à Nantes France.

4- **Taboukhat S**, Migalska - Zalas A, Charaf A, Bakasse M., Boughaleb Y, Theoretical calculation of the optical properties of P-nitroaniline individual molecules

Attestation du meilleur poster décernée par ICFPAM 2015 "13th international conference on frontiers of polymers & advanced materials 2015".

5- **Taboukhat S**, Migalska - Zalas A, Charaf A, Bakasse M., Boughaleb Y, Theoretical calculation of the optical properties of P-nitroaniline individual molecules

Conférence Internationale ICFPAM 2015 "13th international conference on frontiers of polymers & advanced materials 2015".

6- **S.Taboukhat**, Y.Boughaleb, A.Migalska- Zalas, B.Sahraoui, Z.Sofiani, Study of nonlinear optics properties of P-nitroaniline molecules

Conférence Internationale CIMFAT 2014 "Functional Materials and their Technological Applications".

Résumé

Les composés organiques et organométalliques représentent des matériaux prometteurs pour leurs applications dans divers domaines tels que l'optique non linéaire, l'optoélectronique, la photonique et le stockage des données par voie optique. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés optiques non linéaires (ONL) de deux familles de composés à savoir des molécules organiques à base de BODIPY et des complexes organométalliques à base de ruthénium(II) et de fer(II). Pour cette étude nous avons utilisé un laser pulsé en régime picoseconde qui délivre deux longueurs d'ondes : 1064 nm et 532 nm. Nous avons utilisé 1064nm pour les techniques de la génération de la seconde harmonique (SHG) et la génération de la troisième harmonique (THG) et 532 nm pour celle de Z-scan. Les résultats obtenus sont intéressants et originaux et montrent bien que la réponse non linéaire dépend du nombre de groupements donneurs d'électrons pour les molécules organiques à base de BODIPY. Le même comportement a été observé dans le cas des complexes organométalliques à base de ruthénium(II) et de fer(II) mettant en évidence la modulation de la réponse optique non linéaire en fonction de la nature du métal de transition utilisé (Ru(II) ou Fe(II)) et de la nature des ligands auxiliaires autour du fragment organométallique (Ru(II)).

Mots clés:

Molécules organiques, BODIPY, complexes organométalliques, optique non linéaire (ONL), SHG, THG, Z-scan.

Abstract:

Organic and organometallic compounds represent a great potential in many applications field such as optics, optoelectronics, photonics and optical data storage.

In this work, we have studied nonlinear optical properties of two kind of compounds; organic molecules based on BODIPY and organometallic complexes based on ruthenium (II) and iron (II). For this, the experimental techniques used were based on SHG, THG and on Z-scan techniques. For this study we used a pulsed laser in picosecond regime which delivers two wavelengths: 1064 nm and 532 nm. 1064 nm for the SHG and THG techniques and 532 nm for Z-scan technique were utilized, respectively. The results obtained are interesting and original and showed that the nonlinear optical response of the organic molecules based on BODIPY depends especially on the number of electron donor groups. The same behavior was observed in the case of organometallic complexes based on ruthenium (II) and iron (II), highlighting the modulation of the nonlinear optical response as a function of the nature of the transition metal used (Ru (II) or Fe (II)) and the nature of the ancillary ligands around the organometallic moiety (Ru (II)).

Key words:

Organic molecules, BODIPY, Organometallic compounds, Nonlinear optic (NLO), SHG, THG, Z-scan.

Titre : Etude et diagnostic des propriétés optiques non linéaires de composés organiques et organométalliques hautement conjugués en vue d'application dans des dispositifs optoélectroniques.

Mots clés : Molécules organiques, BODIPY, complexes organométalliques, optique non linéaire (ONL), SHG, THG, Z-scan.

Résumé : Les composés organiques et organométalliques représentent des matériaux prometteurs pour leurs applications dans divers domaines tels que l'optique non linéaire, l'optoélectronique, la photonique et le stockage des données par voie optique. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés optiques non linéaires (ONL) de deux familles de composés à savoir des molécules organiques à base de BODIPY et des complexes organométalliques à base de ruthénium(II) et de fer(II). Pour cette étude nous avons utilisé un laser pulsé en régime picoseconde qui délivre deux longueurs d'ondes: 1064 nm et 532 nm.

Nous avons utilisé 1064nm pour les techniques de la génération de la seconde harmonique (SHG) et la génération de la troisième harmonique (THG) et 532 nm pour celle de Z-scan.

Les résultats obtenus sont intéressants et originaux et montrent bien que la réponse non linéaire dépend du nombre de groupements donneurs d'électrons pour les molécules organiques à base de BODIPY. Le même comportement a été observé dans le cas des complexes organométalliques à base de ruthénium(II) et de fer(II) mettant en évidence la modulation de la réponse optique non linéaire en fonction de la nature du métal de transition utilisé (Ru(II) ou Fe(II)) et de la nature des ligands auxiliaires autour du fragment organométallique (Ru(II)).

Title : Study and diagnostic of nonlinear optical properties of highly conjugated organic and organometallic compounds for application in optoelectronic devices.

Keywords: Organic molecules, BODIPY, Organometallic compounds, Nonlinear optic (NLO), SHG, THG, Z-scan.

Abstract: Organic and organometallic compounds represent a great potential in many applications field such as optics, optoelectronics, photonics and optical data storage.

In this work, we have studied nonlinear optical properties of two kind of compounds; organic molecules based on BODIPY and organometallic complexes based on ruthenium (II) and iron (II). For this, the experimental techniques used were based on SHG, THG and on

Z-scan techniques. For this study we used a pulsed laser in picosecond regime which delivers two wavelengths: 1064 nm and 532 nm. 1064 nm for the SHG and THG techniques and 532 nm for Z-scan technique were utilized, respectively.

The results obtained are interesting and original and showed that the nonlinear optical response of the organic molecules based on BODIPY depends especially on the number of electron donor groups. The same behavior was observed in the case of organometallic complexes based on ruthenium (II) and iron (II), highlighting the modulation of the nonlinear optical response as a function of the nature of the transition metal used (Ru (II) or Fe (II)) and the nature of the ancillary ligands around the organometallic moiety (Ru (II)).