

# **Chapitre III**

## **L'absorption saturable inverse**

---

Nous rappelons dans une première partie le principe de l'absorption saturable inverse (ASI) dans les milieux moléculaires. Nous discutons ensuite des diagrammes énergétiques décrivant le mécanisme d'ASI. La troisième partie est consacrée à l'étude de phtalocyanines encagées dans des matrices xérogels et polymères. Ces molécules sont fournies par le groupe de recherche Thomson-CSF-LCR. De nouvelles porphyrines substituées encagées dans les matrices xérogels à l'École Polytechnique sont étudiées dans la quatrième partie.

### **III.1. Principe du mécanisme d'absorption saturable inverse**

L'absorption saturable inverse (ASI) est un mécanisme d'absorption non linéaire faisant intervenir les niveaux moléculaires excités. Les molécules organiques présentant un comportement d'ASI sont caractérisées par une absorption plus forte des états excités comparativement à l'état fondamental.

Aussi longtemps que le flux de photons est faible, la molécule absorbe dans son état fondamental (régime linéaire). Pour un flux de photons plus élevé (fort éclairage), la population des états excités tend à être dominante vis à vis de celle de l'état fondamental. Puisque les niveaux excités ont une probabilité plus grande d'absorber un photon, alors l'absorption globale de la molécule devient plus forte (régime non linéaire) : **la transmission diminue.**

Le processus d'interaction peut être décrit à l'aide du diagramme de Jablonski [Birks] (figure III.1 que nous décrivons dans la partie III.2). Nous présentons dans la deuxième partie du chapitre les différents schémas possibles et décrivons le type d'approximation qui est associé à chacune de ces représentations.

Les molécules organiques présentant ce type de mécanisme non linéaire sont de très bons candidats pour obtenir des limiteurs optiques passifs. Parmi les molécules couramment utilisées, on peut citer les phtalocyanines [Henari 1997] et ses dérivés (les naphthalocyanines), les porphyrines substituées [Chen 1996], les fullerènes [Klimov 1997] et ses dérivés [Henari 1992]. Le greffage de radicaux (chaînes organiques) sur ces molécules est plus que jamais d'actualité pour accroître les performances de limitation. Le greffage de radicaux permet d'améliorer la stabilité des molécules et de modifier les propriétés spectroscopiques (décalage des bandes d'absorption).

Le temps de réponse d'une molécule ASI est instantané en raison des fortes déformations du cortège électronique: des expériences de limitation en régime impulsif femtoseconde ont été démontrées (Thèses de M. Brunel [Brunel 1996] et M. Pittman [Pittman 1997]). Ceci permet de faire face à une menace laser dont la durée d'impulsion est ultra courte (femtoseconde à nanoseconde). La fenêtre spectrale sur laquelle la molécule est efficace a en général une largeur de 100 nm. Elle est par conséquent insuffisante pour couvrir l'ensemble du spectre visible, ce qui constitue un inconvénient pour la protection contre les lasers agiles en fréquence. Des mélanges de molécules sont réalisables et permettent de s'affranchir de ce type de problème. Toutefois d'autres difficultés, liées à l'agrégation des molécules entre elles ou à des interactions intramoléculaires peuvent apparaître. Il est alors possible d'empiler les molécules indépendamment les unes par rapport aux autres en les déposant en couche mince. La technique sol-gel permet ce genre de manipulation.

Un autre inconvénient de l'utilisation d'une molécule ASI est sa forte coloration. De manière générale, les chromophores utilisés possèdent un pic d'absorption (la bande Q) dans le spectre rouge du visible. Cette coloration peut nuire au confort visuel. De la même manière, des mélanges de chromophores peuvent pallier cet inconvénient. Le choix des composants dépend principalement de leur spectre d'absorption et de leur concentration. Le mélange obtenu peut ainsi présenter une relative neutralité dans le triangle des couleurs.

Nous présentons dans la seconde partie les différents diagrammes énergétiques utilisés pour décrire les processus ASI, et discuterons du meilleur choix pour des applications s'étendant du régime impulsif femtoseconde à nanoseconde.

Nous nous intéressons dans une troisième partie à la famille des phtalocyanines. Nous présentons des expériences préliminaires de limitation optique obtenues avec une molécule de chloro-alumino-phtalocyanine en étudiant l'influence du profil incident. Nous présentons ensuite une étude complète des résultats obtenus avec des molécules de phtalocyanines d'étain et des phtalocyanines de silicium substituées.

Dans une quatrième partie, nous examinons les performances en limitation optique de nouvelles porphyrines de platine et de zinc bromées.

Quand l'intégration des molécules dans des matrices xérogel massives a été possible, nous comparons les performances obtenues avec une solution équivalente.

Nous discuterons du choix de la configuration géométrique et des caractéristiques des échantillons testés.

### III.2. Présentation des schémas d'énergie

Les molécules organiques que nous étudions possèdent des bandes d'absorption dans une partie du spectre visible. Dans nos applications à la limitation optique, il est impératif que la longueur d'onde d'utilisation se situe loin d'une résonance, puisque la transmission linéaire doit être élevée (70 %). Ainsi, il est raisonnable d'affirmer que le photon absorbé excite la molécule dans un niveau vibrationnel de l'état excité. Le temps de vie de cet état étant généralement très court (la centaine de femtosecondes), l'inversion de population à cette longueur d'onde est très faible. Par conséquent, quel que soit le niveau d'énergie où s'effectuent des transitions intrabandes, **nous négligeons la désexcitation par émission stimulée**, car les durées d'impulsions laser expérimentales sont de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes à quelques nanosecondes.

Le schéma le plus complet fait intervenir les états singulets  $S_n$  et triplets  $T_n$  de la molécule (figure III.1). Chaque niveau d'énergie est décomposé en sous-niveaux caractérisant les états vibrationnels. Le temps de relaxation intrabande  $\tau_{nr}$  est très rapide (sub-picoseconde). Ainsi la molécule se désexcite non radiativement vers la couche de plus basse énergie de l'état excité et s'y maintient avec un temps caractéristique correspondant à la durée de vie du niveau, puis se désexcite via une relaxation radiative ou non radiative vers un état énergétique plus profond. La désexcitation des premiers états excités  $S_1$  et  $T_1$  s'effectue de manière radiative. L'émission spontanée de l'état singulet  $S_1$  est caractérisée par de la **fluorescence**, la transition s'effectuant entre deux états de même multiplicité (singulet-singulet). La durée de vie  $\tau_{S_1}$  est typiquement de quelques nanosecondes. L'état triplet se désexcite par **phosphorescence** (transition entre deux états de multiplicité différente, triplet-singulet) avec un temps de vie  $\tau_{T_1}$  beaucoup plus long d'environ quelques microsecondes. Le croisement inter-système (passage de  $S_1$  vers  $T_1$ ) s'effectue non radiativement avec un temps de passage  $\tau_{ST}$  de l'ordre de la nanoseconde. Les deuxièmes états excités  $S_2$  et  $T_2$  ainsi que les niveaux d'ordre supérieurs  $S_n$  et  $T_n$  possèdent des temps de relaxation courts (très inférieurs à la picoseconde).

Un schéma à six niveaux ou plus permet de décrire finement les processus d'interaction à condition de connaître chacun des paramètres spectroscopiques intervenant dans le système. Des expériences de pompe-sonde résolues en temps en régime femtoseconde permettent de remonter à certains paramètres tels que les durées de vie des états excités et de quantifier les rendements quantiques du passage de l'état singulet vers l'état triplet. Mais, à moins de connaître les valeurs de tous les paramètres et, sous certaines conditions d'utilisation, l'usage d'un tel diagramme est superflu.

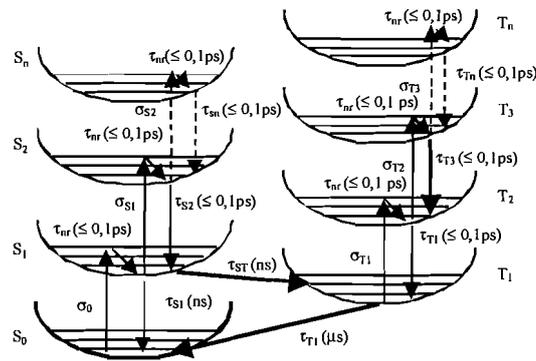


Figure III.1 : Diagramme de Jablonski à plusieurs niveaux d'énergie. États singulets  $S_n$  et états triplets  $T_n$ . Temps de vie des niveaux singulets et triplets:  $\tau_{S_n}$  et  $\tau_{T_n}$ . Section efficace d'absorption des niveaux d'énergie  $\sigma_{S_n}$  et  $\sigma_{T_n}$ . Désexcitation non radiative intra-bande:  $\tau_{nr}$ .

### III.2.A. Simplification du système

Pour une caractérisation pratique en régime impulsionnel nanoseconde, l'utilisation d'un système à 5 niveaux (figure III.2) semble plus approprié, à la seule condition de connaître tous les paramètres spectroscopiques. La participation des niveaux supérieurs est éliminée, puisqu'en raison de leur faible durée de vie (sub-picoseconde) comparée à l'échelle de la nanoseconde, nous pouvons considérer que les populations des états excités supérieurs sont négligeables par rapport aux couches plus profondes. Le passage inter-système  $\tau_{ST}$  n'est pas à négliger, car la longue durée de vie de l'état triplet  $T_1$ , ainsi que sa forte section efficace d'absorption sont très intéressants pour la limitation.

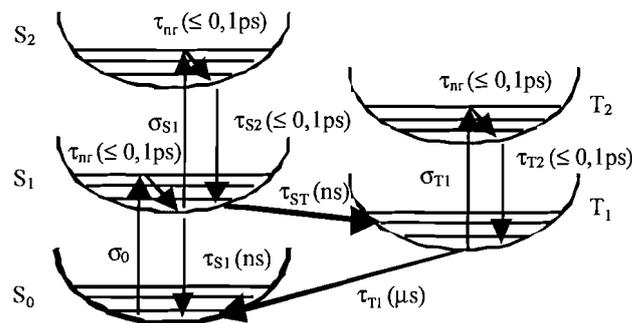


Figure III.2 : Elimination des états de plus haute énergie. Diagramme de Jablonski à 5 niveaux d'énergie. Prise en compte des états singulets  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$  et des états triplets  $T_1$  et  $T_2$ . Temps de vie des niveaux singulets:  $\tau_{S_1}$  et  $\tau_{S_2}$  puis des états triplets:  $\tau_{T_1}$  et  $\tau_{T_2}$ . Section efficaces d'absorption des niveaux d'énergie  $\sigma_0$ ,  $\sigma_{S_1}$ ,  $\sigma_{T_1}$ . Désexcitations non radiatives intra-bande:  $\tau_{nr}$ .

**III.2.B. Système à trois niveaux d'énergie**

III.2.B.1. Régimes femtoseconde et picoseconde

Dans le cas où la probabilité de transition ( $1/\tau_{ST}$ ) entre  $S_1$  et  $T_1$  est faible, ce n'est pas la peine d'utiliser le modèle à 5 niveaux pour étudier ces phénomènes. On peut alors travailler avec un modèle simplifié qui ne fait intervenir que 3 niveaux (Figure III.3). **Ce système est suffisant pour décrire les processus en régime picoseconde et sub-picoseconde (quelques centaines de femtosecondes), car les états triplet n'interviennent pas.** Dans ces deux régimes impulsionsnels, seuls les états singulets sont pris en compte et il est possible de déterminer la véritable section efficace d'absorption de l'état excité  $S_1$ .

À noter toutefois qu'en présence d'impulsions sub-picosecondes, il faut tenir compte de la population de l'état singulet  $S_2$  car le temps de vie de ce niveau est comparable à la durée de l'impulsion. De plus, compte-tenu des durées de vie des états vibrationnels, les processus de désexcitation par effet stimulé du niveau  $S_1$  ne doivent pas être négligés [Hughes 1993, Hughes 1996, Pittman 1997].

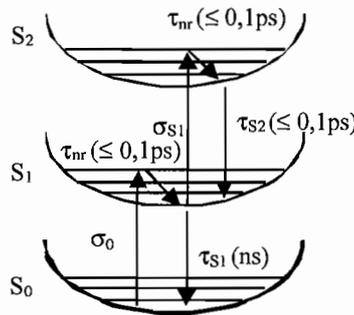


Figure III.3 : Diagramme de Jablonski simplifié faisant intervenir uniquement les états singulets. Le temps de passage intersystème  $\tau_{ST}$  étant de l'ordre de la nanoseconde, ce diagramme est bien adapté pour une étude en régime sub-nanoseconde.

III.2.B.2. Régime nanoseconde

En toute rigueur, le système à 5 niveaux est le mieux adapté pour décrire le fonctionnement en régime impulsionsnel nanoseconde. Dans le cas où la probabilité ( $1/\tau_{ST}$ ) est négligeable devant ( $1/\tau_{S1}$ ), le modèle à trois niveaux de la figure III.3 s'applique. Toutefois, dans le cas où la valeur des paramètres  $\tau_{ST}$  et  $\sigma_{T1}$  est inconnue, il est toujours possible de décrire le fonctionnement à l'aide d'un schéma à 3 niveaux (figure III.4), en introduisant une section efficace d'absorption effective  $\sigma_{eff}$  et un temps de vie  $\tau_{eff}$  du premier niveau excité  $H^*$ .

La section efficace effective  $\sigma_{eff}$  est reliée aux sections efficaces des deux niveaux excités pondérés par le taux de population de chacun des niveaux. La durée de vie effective  $\tau_{eff}$  du niveau excité équivalent  $H^*$  dépend du temps de vie de chacun des niveaux  $S_1$  et  $T_1$ , mais aussi du taux de passage de l'état singulet  $S_1$  vers l'état triplet  $T_1$ . Dans le chapitre VI (simulation), nous verrons plus en détail l'influence des paramètres sur les courbes de limitation. L'usage des paramètres effectifs est pratique à des fins de modélisation, mais ne nous renseigne pas sur la nature des mécanismes, ni sur leurs valeurs. La population du second niveau excité  $H^{**}$  est négligeable en raison du très faible temps de vie de ce niveau devant la durée d'impulsion nanoseconde.

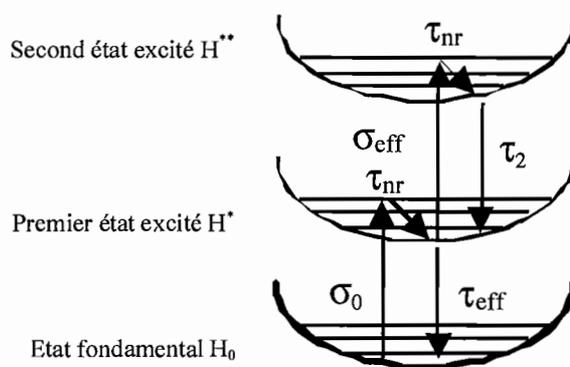


Figure III.4. : Diagramme de Jablonski à trois niveaux. Les paramètres spectroscopiques  $\sigma_{eff}$  et  $\tau_{eff}$  sont effectifs dans la mesure où ils ne font que refléter le comportement de la molécule.

### III.3. Famille des phtalocyanines

Les complexes organo-métalliques de la famille des phtalocyanines font l'objet de nombreuses études, tout particulièrement sur l'influence du greffage de radicaux R ou de l'atome central sur les caractéristiques spectroscopiques et sur les propriétés chimiques et physico-chimiques de la molécule [Perry 1994].

La structure d'une phtalocyanine (figure III.5) est constituée d'un macrocycle à 18 électrons  $\pi$  délocalisés, lui conférant de très grandes non linéarités optiques. À cette structure principale s'ajoute un atome central M dont les interactions avec le ligand déterminent les propriétés chimiques du complexe. Un poids moléculaire de l'atome central élevé favorise le couplage spin-orbite, augmentant ainsi le rendement du passage de l'état singulet à l'état triplet. Le greffage de groupes alkyl (tBu) sur les cycles périphériques (non représenté sur la figure) améliore la solubilité de la molécule dans les solvants et permet ainsi d'accroître la

concentration. En rajoutant des cycles benzéniques en périphérie du monocycle, nous obtenons une naphthalocyanine. L'extension du système d'électron  $\pi$  délocalisé augmente la susceptibilité non linéaire de la molécule. Ce greffage a aussi pour conséquence de décaler la bande Q (Figure III.6) de quelques dizaines de nanomètres vers l'infrarouge, ce qui permet une utilisation potentielle du complexe dans la partie rouge du spectre visible.

Le greffage de substituant axiaux R sur l'atome central n'est pas toujours possible. Dans le cas où la coordinance de l'atome central est compatible avec la nature de la chaîne complexe R, la stabilité globale de la molécule est améliorée.

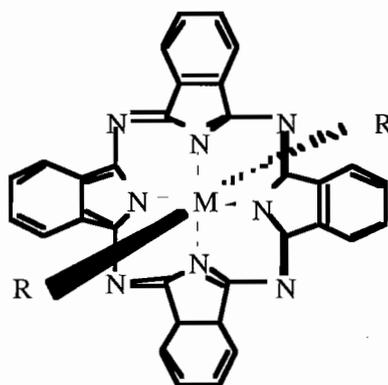


Figure III.5 : Structure moléculaire d'une phtalocyanine, possédant un atome central de métal M et des radicaux axiaux R.

Nous visualisons le spectre d'absorption d'une chloro-alumino-phtalocyanine (figure III.6). La bande Q correspond à une transition de l'orbitale moléculaire occupée de plus forte énergie avec l'orbitale vide de plus faible énergie. Cette bande est située entre 600 et 750 nm suivant la nature des ligands axiaux. La bande de Soret (bande B), correspondant à des énergies plus élevées, décrit la transition de l'orbitale moléculaire fondamentale vers l'orbitale vide de plus faible énergie. La bande d'absorption est située entre 300 et 450 nm suivant le type de molécule.

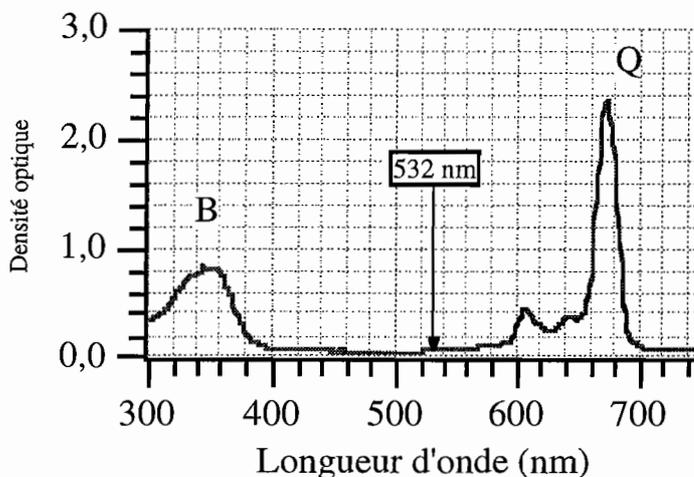


Figure III.6 : Spectre d'absorption d'une chloro-alumino-phtalocyanine (CAP) en solution dans du tétrahydrofurane (THF).

### III.3.A. Expérience préliminaire : influence de la distribution spatiale d'énergie sur les performances de limitation d'un échantillon ASI.

Notre objectif est ici d'étudier l'influence du profil énergétique incident sur les performances en limitation optique d'un xérogel dopé avec une molécule de chloro-alumino-phtalocyanine (CAP) dans un même système de focalisation.

Ce chromophore, bien connu pour exhiber un comportement de limitation optique à 532 nm a déjà été caractérisé par Brunel et al. [Brunel 1994], [Brunel 1995].

Quelle que soit la répartition spatiale, le matériau limiteur doit être efficace. Dans une configuration réaliste, en raison des longues distances de propagation, il y a de fortes chances que la pupille d'entrée du système optique à protéger ne prélève qu'une faible portion du faisceau laser agresseur. De ce fait, le front d'onde entrant dans la pupille peut-être considéré comme quasi-plan. En outre, les perturbations dues aux fluctuations d'indice de l'atmosphère lors de la propagation peuvent modifier la distribution spatiale. Par conséquent, nous avons choisi de répartir l'énergie incidente sous différentes formes extrêmes. Le premier profil correspond à une répartition de type "top-hat", le deuxième et le troisième sont obtenus en positionnant divers obstacles dans le faisceau (Figure III.7).

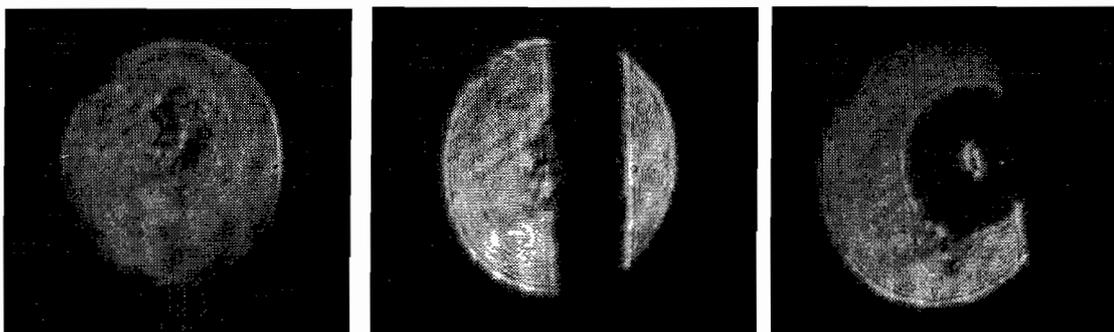


Figure III.7 : Images des profils des faisceaux agresseurs incidents sur la lentille de focalisation. L'image de gauche correspond à un profil quasi « top-hat ». L'image centrale correspond à un faisceau contenant un ruban d'énergie nulle. Et enfin l'image de droite correspond à un profil avec un anneau central d'énergie nulle. Les deux derniers profils sont obtenus en disposant des caches dans le faisceau.

Pour cette expérience, nous disposons d'un laser impulsionnel émettant des impulsions de demi-largeur temporelle 5 ns à la longueur d'onde de 532 nm. Le xérogel est placé au foyer d'une lentille de 100 mm de focale. Le diamètre du spot au foyer est d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Le xérogel dopé possède une épaisseur de 7 mm.

Nous reportons sur la figure III.8 l'énergie transmise par l'échantillon en fonction de l'énergie incidente sur l'échantillon. Le matériau se comporte de manière identique quelle que soit le profil de faisceau incident. Le faisceau incident est collimaté sur la lentille de sorte que, dans le plan de focalisation, la distribution d'énergie est approximée à une tache d'Airy. Pour une même énergie incidente, quelle que soit la manière dont elle est répartie sur la lentille de focalisation, la densité d'énergie au foyer est la même.

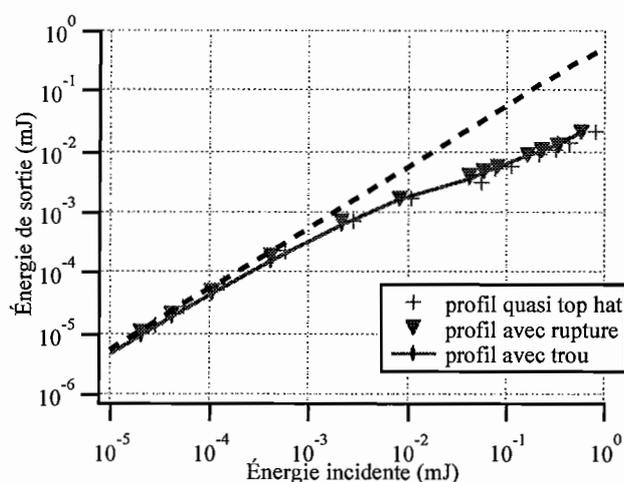


Figure III.8 : Performance de limitation optique à 532 nm en régime nanoseconde d'un xérogel dopé avec une chloro-alumino-phtalocyanine. La transmission linéaire avoisine 54 %. Nous représentons l'énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente pour trois répartitions d'énergie incidentes.

### III.3.B. Les phtalocyanines de silicium et d'étain et la naphthalocyanine d'étain

La synthèse de nouvelles molécules nous a permis d'aller plus loin dans nos investigations à la recherche de meilleures performances de limitation optique. Synthétisées au laboratoire de Thomson-LCR, plusieurs phtalocyanines de silicium et d'étain substituées ont été incorporées dans des matrices solides. Une étude comparative a été menée en parallèle à l'Institut d'Optique, à Thomson-LCR et à Thomson-Optronique pour comparer le comportement des matrices solides vis à vis des solutions. Les deux supports solides disponibles sont des matrices polymères et des matrices xérogels.

Dans le cadre de cette collaboration, nous avons caractérisé des échantillons de faibles épaisseurs, typiquement 0,5 à 1 mm. Le banc de mesure développé pour cette étude est un banc de caractérisation orienté système dont l'ouverture est  $F/5$ . Dans le cas d'un faisceau parfaitement limité par diffraction, le premier anneau de diffraction correspond à  $6,5 \mu\text{m}$ . Ce banc, adopté par de nombreux expérimentateurs constitue une référence internationale pour des études comparatives.

Des mesures complémentaires ont été effectuées dans une configuration géométrique différente afin d'observer l'influence de la géométrie du système.

#### III.3.B.1. Synthèse des molécules

Pour des raisons de confidentialité, nous représentons uniquement la structure des molécules sans préciser la nature des radicaux axiaux (figure III.9). La présence des radicaux a pour objectif d'améliorer la stabilité des molécules, de faciliter son incorporation dans les matrices solides et d'accroître de manière générale l'efficacité de la molécule par l'extension des liaisons  $\pi$  conjuguées.

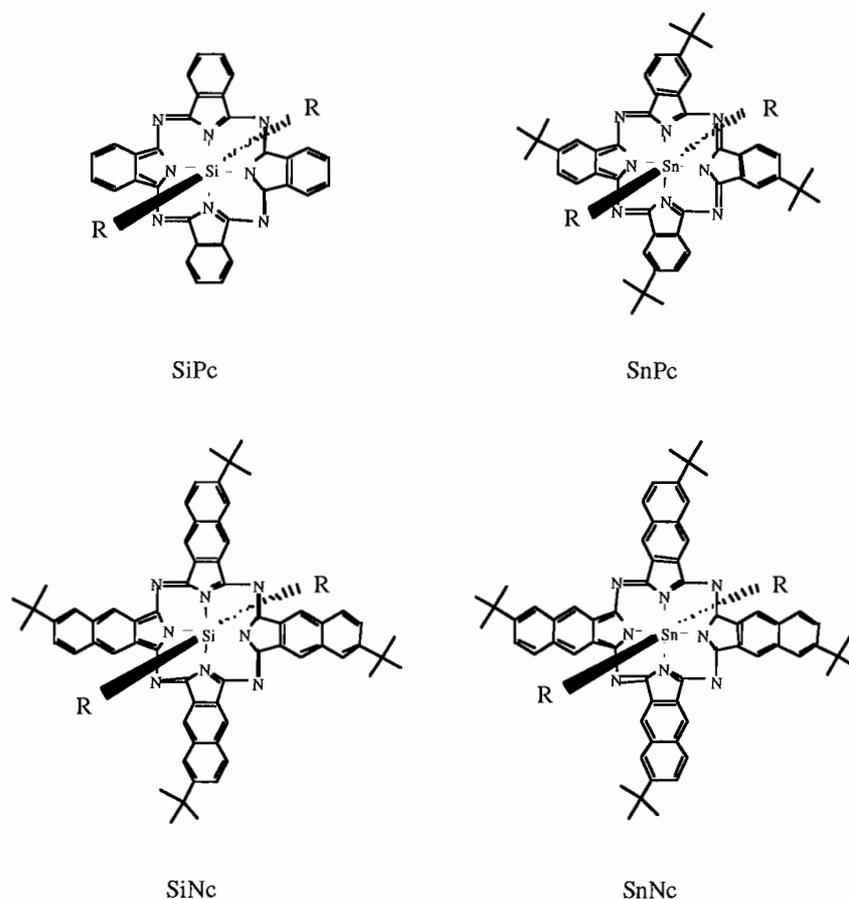


Figure III.9 : Structure des molécules de (na)phthalocyanines de silicium et d'étain synthétisées à Thomson-LCR.

Parmi les molécules disponibles, certaines ont montré des difficultés d'intégration dans les matrices solides (aussi bien xérogel que polymère). Cependant, nous présenterons les résultats en solution car il sont intéressants. Ayant peu d'information sur la synthèse polymère utilisée à Thomson-LCR, il est difficile de discuter des causes qui sont à l'origine de l'instabilité des composants dans la matrice polymère. Par contre, nous pourrions commenter l'influence de la nature de la molécule sur les matrices polymères et xérogels, car nous verrons des différences de stabilité.

### III.3.B.2. Piégeage dans une matrice polymère

Les matrices polymères sont obtenues directement en film mince d'épaisseur environ égale à 0,5 mm. Le film polymère est obtenu à température ambiante par polymérisation d'un monomère difonctionnel, réticulé par un système incluant un amorceur radicalaire et un

accélérateur. Le chromophore est dissout dans le monomère contenant l'amorceur. L'accélérateur est ajouté avant la réticulation du film. Les molécules de phtalocyanine de silicium et de phtalocyanine d'étain sont bien distribuées dans la matrice. L'homogénéité des films a été vérifiée à l'aide d'un microscope optique. De même, les molécules de naphtalocyanine de silicium sont bien incorporées dans le film. Des matériaux possédant des transmissions photopiques de 40 % ont été réalisés. En revanche, des problèmes d'agrégation sont observés avec les molécules de naphtalocyanine d'étain pour obtenir des transmissions photopiques de 40 %. Dans ce cas, le matériau apparaît fort diffusant et est par conséquent inexploitable. Néanmoins, des échantillons possédant une transmission photopique de 58 % sont disponibles.

Nous rapportons dans le tableau III.1 la liste des différents échantillons polymères disponibles que nous avons caractérisés.

Chromophore	faible concentration		forte concentration	
	épaisseur	T <sub>photopique</sub>	épaisseur	T <sub>photopique</sub>
SiPc	x	x	0,5 mm	40 %
SiNc	0,48 mm	72 %	0,51 mm	40 %
SnPc	0,5 mm	69,6 %	0,44 mm	40,5 %
SnNc	0,49 mm	71,5 %	0,49 mm	58 %

Tableau III.1 : Caractéristiques physiques et spectroscopiques des polymères dopés disponibles.

### III.3.B.3. Piégeage dans la matrice xérogel

La méthode sol-gel est décrite dans le chapitre I. Les matrices retenues sont du type MTEOS. Les échantillons obtenus ici (tableau III.2) sont massifs et possèdent des épaisseurs de 0,5 à 1 millimètre. Il a été nécessaire de polir les matériaux pour obtenir une bonne planéité de surface. Les composés à base de phtalocyanine d'étain et de naphtalocyanine d'étain sont très solubles dans la matrice xérogel. Des valeurs de transmission photopiques inférieures à 10 % ont pu être atteintes avec la naphtalocyanine d'étain. Cependant, les phtalocyanines de silicium et naphtalocyanines de silicium posent des problèmes de solubilité. Seuls des échantillons de transmission photopique 70 % sont disponibles. La nature de l'atome central semble jouer ici un rôle déterminant dans la solubilité de la molécule dans le xérogel. Dans le cas des molécules à

base de silicium, il se peut que l'atome de silicium interagisse avec les ponts siloxane de la matrice xérogel altérant la solubilité.

Chromophore	faible concentration		forte concentration	
	épaisseur	T <sub>photopique</sub>	épaisseur	T <sub>photopique</sub>
SiPc	1 mm	72,8 %	diffusant	diffusant
SiNc	diffusant	diffusant	diffusant	diffusant
SnPc	0,5 mm	70 %	0,5 mm	38,7 %
SnPc	0,5 mm	67 %	0,5 mm	46 %
SnPc	x	x	0,5 mm	42 %
SnPc	1 mm	68,3 %	1 mm	41,3 %
SnNc	0,5 mm	70 %	0,5 mm	55,5 %

Tableau III.2 : Caractéristiques des xérogels dopés disponibles.

Il semble que la matrice polymère soit le meilleur support solide pour accueillir les composés à base de silicium. Les molécules à base d'étain plus prometteuses semblent mieux se comporter dans le xérogel plutôt que dans le polymère.

#### III.3.B.4. Étude préliminaire : recherche de la molécule la plus performante

Nous étudions le comportement de limitation optique de plusieurs échantillons testés dans les mêmes conditions expérimentales. Les échantillons, dont la transmission photopique est égale à 70 % et dont l'épaisseur est 0,5 mm, sont disposés dans le **système optique ouvert à F/5**. La demi-largeur temporelle de l'impulsion lumineuse de test est égale à 5 nanosecondes. Les figures III.10, III.11 et III.12 regroupent tous les résultats par type de matrice d'accueil. Les critères retenus pour définir une hiérarchie dans les performances sont d'une part le **seuil d'activation** et d'autre part la **densité optique induite à 10 J/cm<sup>2</sup>**. Le seuil d'activation est défini ici comme étant la valeur de la densité d'énergie pour laquelle la transmission est égale à 70 % de la transmission linéaire.

En solution, nous avons testé les molécules de phtalocyanine de silicium (SiPc) et naphthalocyanine d'étain (SnNc). Le solvant utilisé est le tétrahydrofurane (THF). Bien que les transmissions linéaires soient différentes (les sections efficaces d'absorption du niveau fondamental sont différentes), la naphthalocyanine d'étain fonctionne mieux (figure III.10).

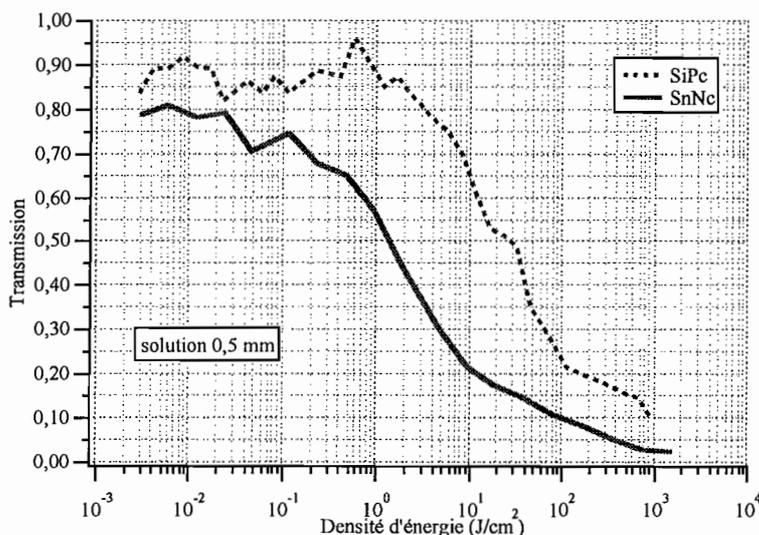


Figure III.10 : Performances en limitation optique à 532 nm en régime nanoseconde des molécules de phtalocyanine de silicium (SiPc) et naphthalocyanine d'étain (SnNc) dans une cuve d'épaisseur 0,5 mm. La transmission photopique vaut 70 %. Le seuil d'activation de la SnNc vaut  $1 \text{ J/cm}^2$  et celui de la SiPc  $10 \text{ J/cm}^2$ .

Dans les xérogels, les molécules suivantes ont été testées pour une même transmission photopique de 70 % : la phtalocyanine de silicium (SiPc), la naphthalocyanine d'étain (SnNc) et la phtalocyanine d'étain (SnPc). La SnNc se comporte mieux que la SiPc (figure III.11), comme nous l'avons remarqué en solution. La molécule de SnPc présente un seuil d'activation légèrement meilleur que la SnNc :  $2 \text{ J/cm}^2$  contre  $3 \text{ J/cm}^2$ , et la densité optique induite à  $10 \text{ J/cm}^2$  est plus forte avec la SnPc : 0,35 contre 0,24.

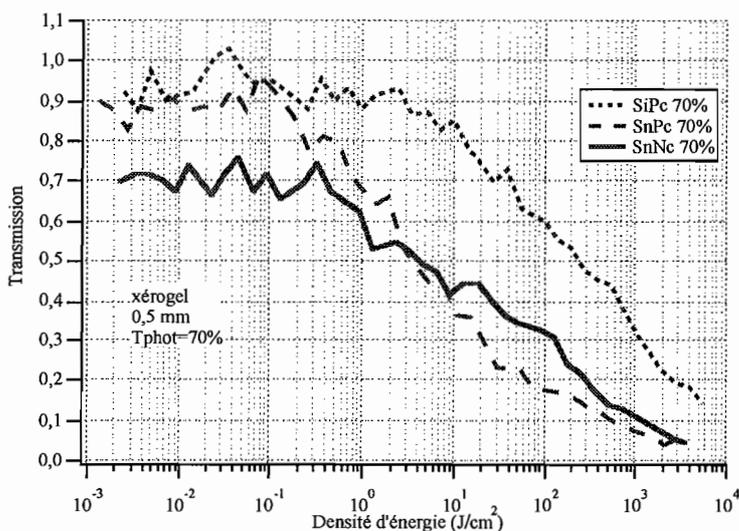


Figure III.11 : Performances en limitation optique à 532 nm en régime nanoseconde des molécules de phtalocyanine de silicium (SiPc), naphthalocyanine d'étain (SnNc) et phtalocyanine d'étain (SnPc) dans une matrice xérogel d'épaisseur 0,5 mm. La transmission photopique vaut également 70 %.

Nous avons caractérisé les molécules de phtalocyanine de silicium (SiPc), naphthalocyanine de silicium (SiNc), phtalocyanine d'étain (SnPc) et naphthalocyanine d'étain (SnNc) dans la matrice polymère. Toutes ces molécules ont été insérées avec succès pour une transmission photopique de 70 %. Les résultats sont présentés sur la figure III.12. La SiPc est nettement moins performante que les autres molécules. Les performances de la SiNc sont très comparables à la SnPc. La SnNc présente un seuil d'activation de  $1 \text{ J/cm}^2$  contre  $1,5 \text{ J/cm}^2$  pour la SnPc, et la densité optique est plus forte avec la SnNc : 0,37 contre 0,25 pour la SnPc.

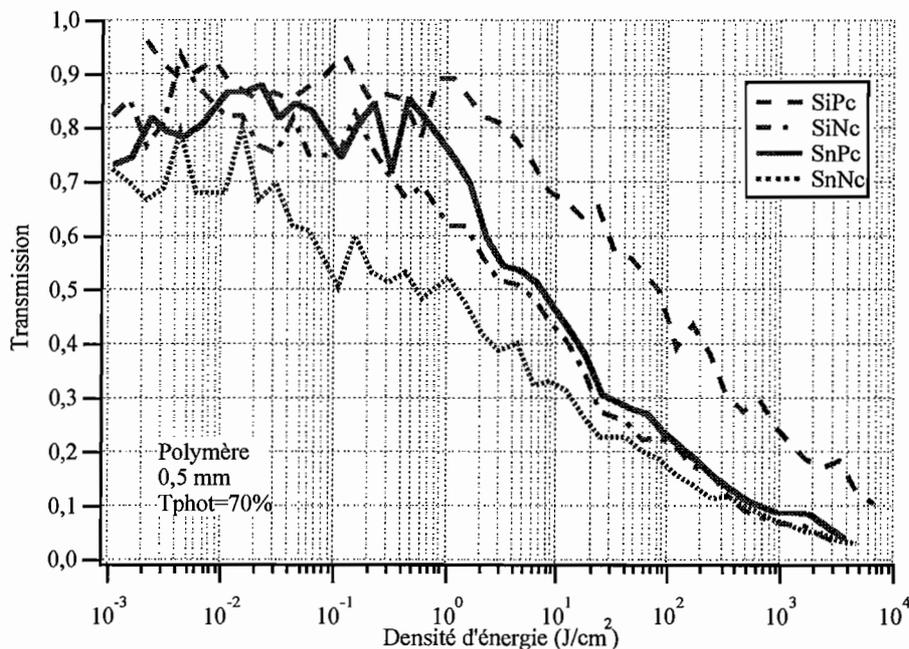


Figure III.12 : Performances en limitation optique à 532 nm en régime nanoseconde des molécules de phtalocyanine de silicium (SiPc), naphthalocyanine de silicium (SiNc), naphthalocyanine d'étain (SnNc) et phtalocyanine d'étain (SnPc) dans une matrice polymère d'épaisseur 0,5 mm. La transmission photopique vaut 70 %.

Cette étude préliminaire nous permet de classer les molécules par ordre d'efficacité. Pour une transmission photopique de 70 %, nous retiendrons d'abord la **SnNc**, puis la **SnPc**, la SiNc et enfin la SiPc.

Afin d'améliorer les performances des matériaux, nous avons tenté de doper davantage les échantillons jusqu'à obtenir une transmission photopique de 40 %. Parmi tous les essais de dopage qui ont été effectués pour cette transmission photopique, seule la molécule de SnPc a été piégée avec succès dans chacune des matrices solides. C'est pourquoi nous développons notre étude autour de cette molécule.

### III.3.B.5. Influence de la concentration

Le processus d'absorption saturable inverse est amorcé lorsque la population du niveau excité est non négligeable devant celle du niveau fondamental. Augmenter la concentration du milieu a pour conséquence immédiate de réduire la transmission linéaire, ce qui représente un inconvénient. Mais en dopant davantage, on accroît la réserve de molécules potentiellement excitables. Il faut alors trouver un compromis entre une bonne transmission linéaire (et/ou transmission photopique) et une bonne efficacité. En fait, pour la protection de l'oeil, le critère principal est la transmission photopique: afin de respecter un confort visuel, elle ne doit pas être inférieure à 40 %.

— Afin d'étudier l'influence de la concentration, nous avons préparé plusieurs échantillons possédant diverses transmissions photopiques. Nous avons choisi de présenter (figure III.13) les résultats avec des xérogels d'épaisseur 0,5 mm dopés avec une phtalocyanine d'étain. Les concentrations, les transmissions photopiques et les transmissions linéaires sont rapportées dans le tableau III.3. Le banc de caractérisation est le système ouvert à F/5.

	Concentration (M)	Transmission photopique	Transmission linéaire (à 532 nm)
échantillon 1	x	70 %	89 %
échantillon 2	x	67 %	88 %
échantillon 3	x	46 %	79 %
échantillon 4	x	42 %	75 %

*Tableau III.3 : Caractéristiques optiques des xérogels dopés avec une phtalocyanine d'étain (SnPc).*

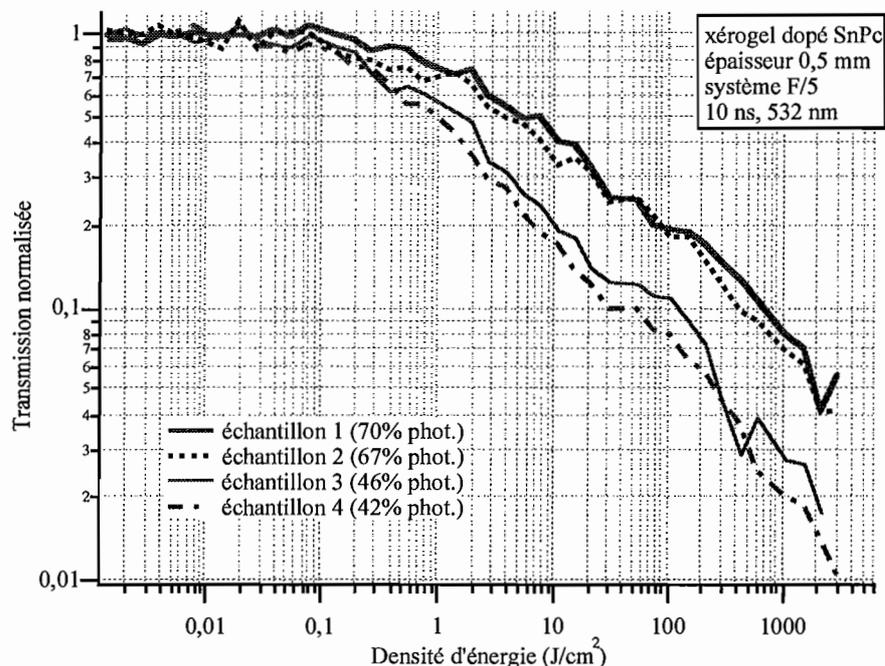


Figure III.13 : Influence de la concentration du dopage de molécules de phtalocyanine d'étain dans une matrice xérogel d'épaisseur 0,5 mm. Représentation de la transmission normalisée en fonction de la densité d'énergie incidente.

Dans une représentation où les courbes sont normalisées, nous observons que les matériaux les plus dopés présentent non seulement un seuil d'activation plus faible, mais aussi une baisse de transmission plus importante. Pour une transmission photopique de 70 % (échantillon 1), le seuil d'activation vaut  $1,5 \text{ J/cm}^2$  et dans le cas d'une transmission photopique de 42 % (échantillon 4), elle vaut  $300 \text{ mJ/cm}^2$ . Bien qu'entre ces deux échantillons la transmission linéaire chute de 14 %, le seuil d'activation est divisé par cinq pour une densité d'énergie de  $10 \text{ J/cm}^2$ . De plus, la densité optique induite à  $10 \text{ J/cm}^2$  avec l'échantillon 1 est presque deux fois moins forte que celle induite avec l'échantillon 4 (0,40 contre 0,67).

### III.3.B.6. Influence de la matrice hôte sur les performances en limitation.

Parmi les différents types de molécules ASI synthétisées par Thomson-LCR, nous présentons des résultats obtenus avec des phtalocyanines d'étain (SnPc). Nous aurions pu étendre cette étude avec les autres molécules disponibles, mais en raison de l'agrégation des molécules de phtalocyanines et naphtalocyanines de silicium dans les matrices xérogels, et à cause des problèmes de solubilité des naphtalocyanines d'étain dans les matrices polymères, cette étude est restreinte uniquement à la molécule de phtalocyanine d'étain.

Afin d'établir une comparaison relativement fiable sur l'influence de la matrice, les échantillons doivent posséder des caractéristiques semblables: même épaisseur et même transmission photopique. Les échantillons testés sont présentés dans le tableau III.4.

échantillon	épaisseur	Tr. photopique	Tr. linéaire (532 nm)
solution (+THF)	0,5 mm	38,2 %	70 %
xérogel	0,5 mm	40,2 %	75 %
polymère	0,44 mm	40,5 %	75 %

Tableau III.4 : Caractéristiques physiques et optiques des échantillons.

Les spectres de transmission des échantillons attestent d'une excellente stabilité chimique.

Le banc de caractérisation est le système ouvert à F/5. Nous représentons les résultats sur les figures III.14 et III.15.

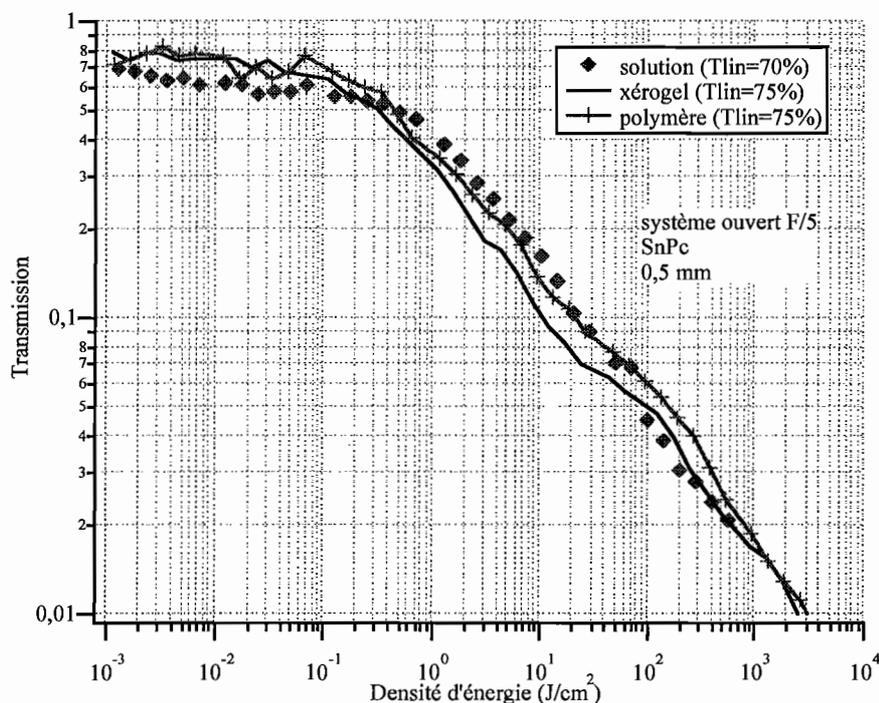


Figure III.14 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie. Influence de la nature de la matrice hôte sur les performances de limitation optique avec la molécule de phthalocyanine d'étain.

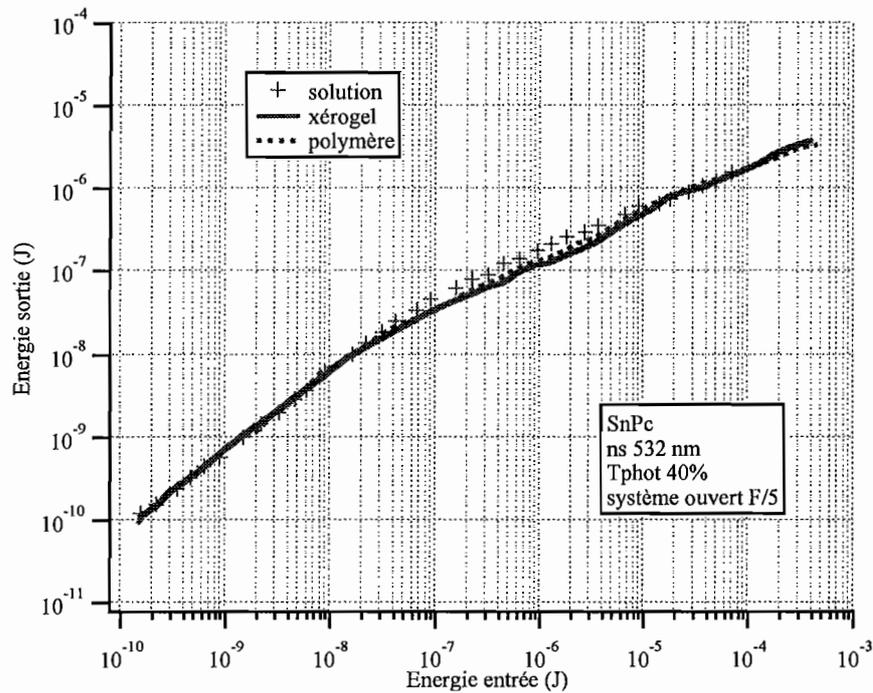


Figure III.15 : Représentation de l'énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente en entrée. Influence de la nature de la matrice hôte sur les performances de limitation optique avec la molécule de phtalocyanine d'étain (SnPc).

De manière surprenante, les performances obtenues avec les matrices solides sont légèrement meilleures que celles obtenues avec la solution. Il se peut qu'une fois diluée dans le THF, il y ait une dégradation de la molécule par oxydation due à la présence d'air dans la cuve. Encagée dans une matrice solide, la molécule est beaucoup plus à l'abri de toute agression externe. La nature de la matrice solide semble avoir peu d'influence sur les performances. Des mesures complémentaires faites avec des naphthalocyanines d'étain (avec une transmission photopique de 70 %) ont aussi montré l'équivalence des deux matrices.

### III.3.B.7. Influence de la durée de l'impulsion lumineuse d'excitation

Nous venons de démontrer la faisabilité d'une protection en régime nanoseconde. Que se passe-t-il si la durée de l'impulsion lumineuse incidente fait quelques dizaines de picosecondes ? Est-ce que l'efficacité est aussi bonne qu'en régime nanoseconde ?

L'utilisation d'une source impulsionnelle picoseconde permet d'éliminer les mécanismes liés aux effets thermiques, et par conséquent d'étudier uniquement les processus d'absorption et de distribution moléculaires. Aussi, la durée de l'impulsion étant plus courte que le temps de passage inter-système, seuls les mécanismes d'absorption des états singulets sont pris en compte.

Nous avons choisi de poursuivre notre étude avec des matrices xérogels dopées avec des phtalocyanines d'étain et des naphthalocyanines d'étain. Précisons que ces résultats expérimentaux sont obtenus avec **le système ouvert à F/5**.

### III.3.B.7.a. Phtalocyanine d'étain (SnPc)

La géométrie des deux faisceaux impulsionnels étant semblable au foyer, il est alors possible de comparer les résultats sur un même graphe. Les résultats sont reportés sur les figures III.16 et III.17.

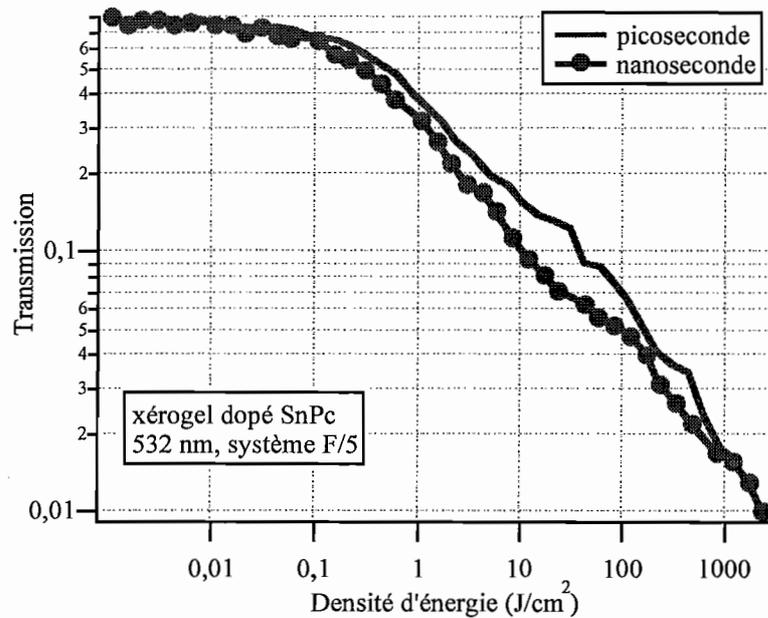


Figure III.16 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une phtalocyanine d'étain. Caractérisations dans le système ouvert à F/5 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps à 532 nm.

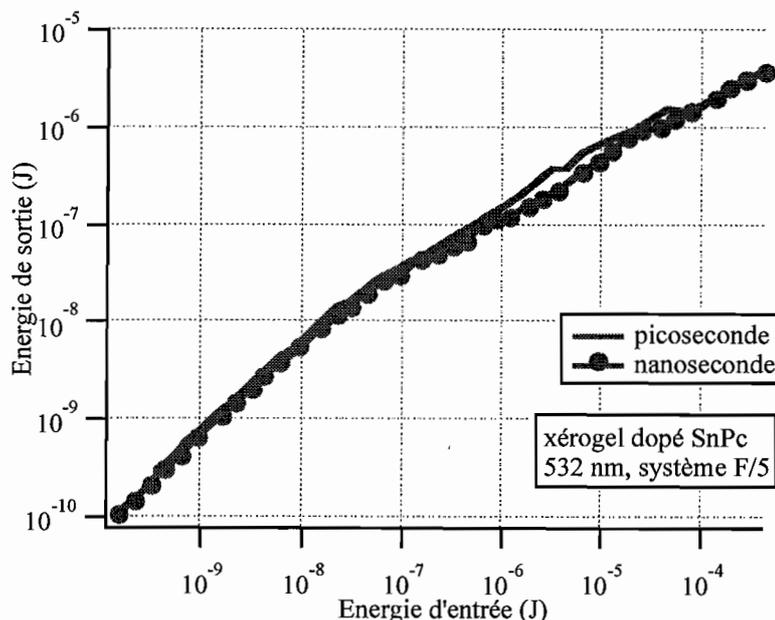


Figure III.17 : Représentation « système » de l'énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une phtalocyanine d'étain. Caractérisations dans le système ouvert à F/5 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps à 532 nm.

Ces deux figures montrent que le fonctionnement en régime nanoseconde est légèrement meilleur qu'en régime picoseconde. Bien que nous ne représentons pas les résultats, un comportement semblable a aussi été observé avec les autres matrices hôtes. Les processus mis en jeu dans ces deux échelles de temps sont différents. Perry [Perry 1997] rapporte des temps de passage intersystème singulet-triplet de l'ordre de 1,23 nanosecondes, et il observe également un meilleur comportement en régime nanoseconde laissant présager une plus forte section efficace d'absorption de l'état triplet par rapport à celle de l'état singulet excité. À l'échelle picoseconde, l'impulsion n'a pas le temps de peupler les états triplets. Par conséquent intervient uniquement l'état singulet, moins efficace. Ces résultats expérimentaux sont comparés aux simulations théoriques développées dans la partie VI.6 du chapitre VI.

### III.3.B.7.b. Naphtalocyanine d'étain (SnNc)

L'ajout des macrocycles benzéniques sur la molécule de phtalocyanine d'étain a pour effet d'étendre les liaisons  $\pi$  conjuguées, diminuant ainsi le couplage des orbitales atomiques en raison des plus grandes distances. **En solution**, des expériences préliminaires (non présentées) ont montré que ce greffage améliore les performances en limitation vis à vis d'une phtalocyanine d'étain.

Cependant dans le xérogel, nous n'observons pas de réelle amélioration (figure III.11). La mesure du spectre de transmission (Figure III.18) de la naphthalocyanine d'étain engagée dans le xérogel montre un élargissement dû certainement à une interaction de la molécule avec les liaisons interatomiques de la matrice xérogel lors de la synthèse sol-gel. Cette modification du spectre est la principale raison qui puisse expliquer l'absence d'amélioration des performances.

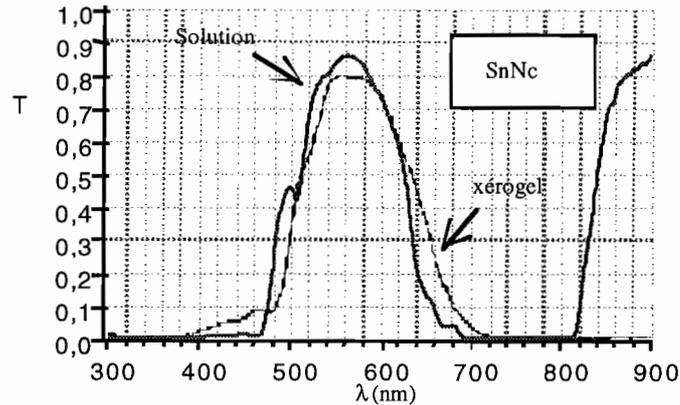


Figure III.18 : Spectre de transmission de la phtalocyanine d'étain dans une solution de THF et dans une matrice xérogel. Ce spectre dans la matrice solide est élargi : cette observation est probablement la conséquence d'interactions fortes entre les constituants de la matrice et la molécule dopante.

Toutefois, engagée dans le xérogel, la molécule de naphthalocyanine d'étain présente un fonctionnement en régime picoseconde bien meilleur qu'en régime nanoseconde (Figures III.19 et III.20).

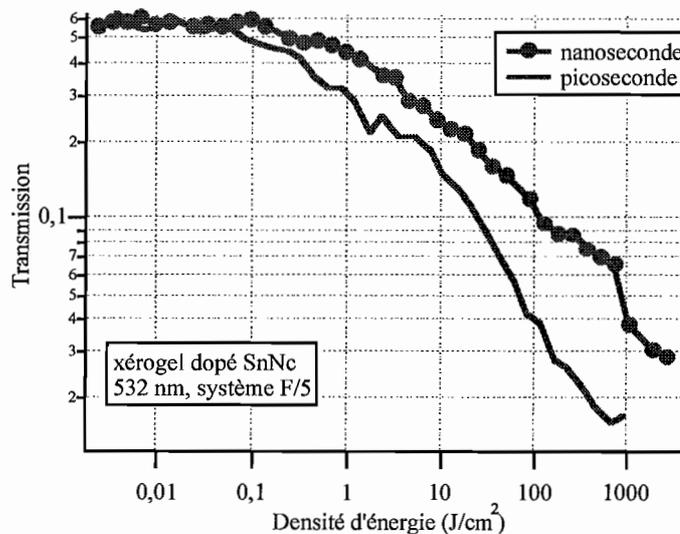


Figure III.19 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une naphthalocyanine d'étain. Caractérisations dans le système ouvert à F/5 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps à 532 nm. La transmission linéaire est égale à 55 %.

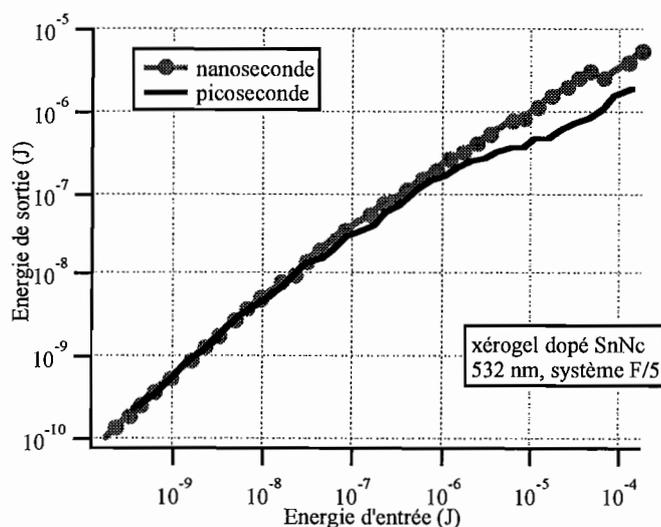


Figure III.20 : Représentation « système » : énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une naphthalocyanine d'étain. Caractérisations dans le système ouvert à F/5 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps à 532 nm.

Nous espérons observer un meilleur comportement en régime nanoseconde plutôt qu'en régime picoseconde (comme nous l'avons constaté avec la phtalocyanine d'étain (SnPc)). Ce résultat est certainement lié, une fois encore, à la forte interaction de la matrice avec la molécule, qui modifie les propriétés de la molécule.

Quelle que soit la durée de l'impulsion d'excitation, ces deux molécules présentent un comportement intéressant. Mais les meilleures performances en matrice solide sont obtenues avec la phtalocyanine d'étain (SnPc).

### III.3.B.8. Influence de la géométrie du faisceau incident sur le comportement non linéaire en limitation optique.

Nous avons vu dans la première partie du mémoire que selon la configuration géométrique du système optique, les performances en terme de seuils d'activation pouvaient être différentes. C'est pourquoi, nous avons caractérisé plusieurs échantillons dans une géométrie autre que celle du système ouvert à F/5. Nous focalisons la lumière sur un spot de diamètre 34  $\mu\text{m}$  (système ouvert à F/34) sur un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec la molécule de phtalocyanine d'étain. Dans cette configuration, le faisceau est collimaté sur toute l'épaisseur du matériau.

Nous représentons les résultats obtenus avec le même échantillon pour deux géométries différentes sur les figures III.21 et III.22.

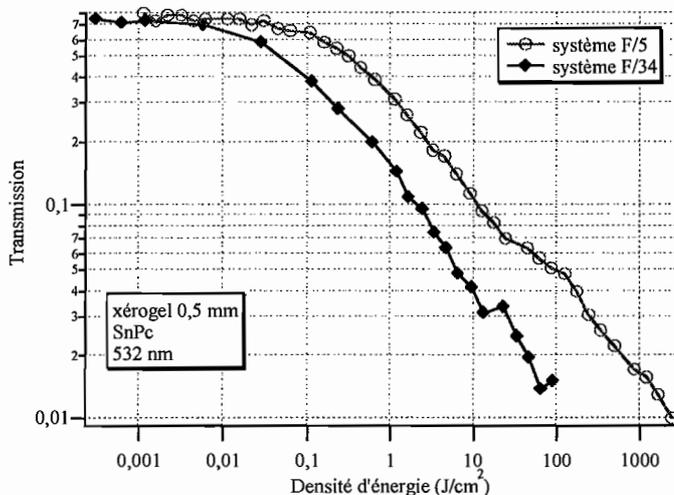


Figure III.21 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une phtalocyanine d'étain. Caractérisations avec des impulsions de durée 10 ns à 532 nm dans le système ouvert à F/5 et dans le système ouvert à F/34.

La figure III.21 montre très nettement que le matériau disposé dans le système ouvert à F/34 possède un seuil d'activation plus faible. Le seuil d'activation dépend donc de l'ouverture du système. Il faut se méfier de cette représentation graphique, car à la vue des résultats, nous pourrions conclure que le banc ouvert à F/34 est plus efficace que celui ouvert à F/5. Dans le banc ouvert à F/34, la densité d'énergie est approximativement la même sur toute l'épaisseur du matériau (faisceau collimaté) et dans le banc ouvert à F/5 la densité d'énergie n'est pas du tout constante (faisceau très divergent) sur l'épaisseur du matériau.

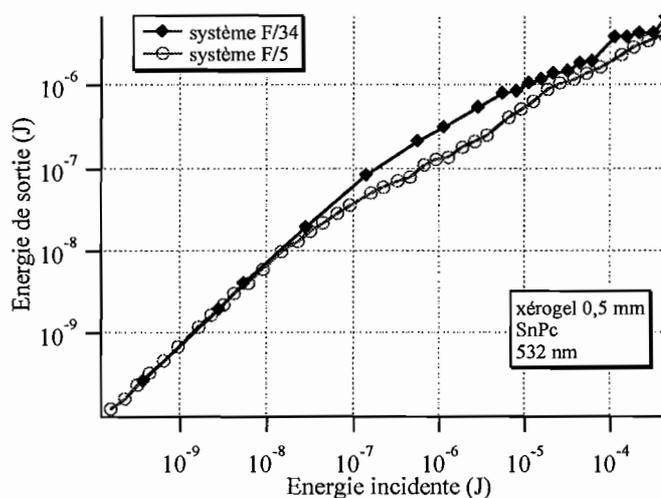


Figure III.22 : Représentation « système » : énergie de sortie en fonction de l'énergie incidente. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 0,5 mm dopé avec une phtalocyanine d'étain. Caractérisations avec des impulsions de durée 10 ns à 532 nm dans le système ouvert à F/5 et dans le système ouvert à F/34.

La représentation de l'énergie de sortie en fonction de l'énergie d'entrée (figure III.22) caractérise le système limiteur. Elle est par conséquent mieux adaptée pour la comparaison des configurations géométriques. Le système ouvert à F/5 est ici plus performant, car l'énergie de sortie est plus faible pour une même énergie incidente.

Dans le système ouvert à F/5, l'énergie est concentrée sur une très faible longueur d'interaction (100  $\mu\text{m}$ ) qui est inférieure à l'épaisseur de l'échantillon (500  $\mu\text{m}$ ). Nous savons que pour atteindre les seuils d'activation non linéaire, il est nécessaire de focaliser la lumière. Plus le spot de focalisation est faible, plus la densité d'énergie est élevée. Ainsi, pour une même énergie incidente à l'entrée des deux systèmes, le système ouvert à F/5 présente dans son plan focal une densité d'énergie beaucoup plus élevée. En d'autres mots, dans le système ouvert à F/5 la non linéarité (ou densité d'énergie d'activation) est atteinte pour une valeur d'énergie incidente moins élevée.

### III.3.C. Conclusion sur les phtalocyanines.

Ces nouvelles phtalocyanines et naphthalocyanines présentent de bonnes performances en limitation optique. **La phtalocyanine d'étain (SnPc) a montré un meilleur comportement dans les matrices solides (polymère et xérogel) plutôt qu'en solution.** Dans le système ouvert à F/5, un xérogel (d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$ ) dopé avec une SnPc de transmission 74 % à 532 nm limite l'énergie transmise à 1  $\mu\text{J}$  jusqu'à une énergie incidente de 20  $\mu\text{J}$  dans le cas d'impulsions incidentes de durées nanoseconde et picoseconde. Dans le système peu ouvert (F/34), nous mesurons avec le même échantillon un seuil d'activation avoisinant 50  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  (impulsions nanosecondes, 532 nm). Des efforts sont encore à fournir pour l'insertion des naphthalocyanines de silicium dans la matrice xérogel et des naphthalocyanines d'étain dans les polymères. Bien que la molécule de naphthalocyanine d'étain ne s'agrège pas dans la matrice xérogel, le spectre d'absorption se trouve modifié, résultat d'une forte interaction matrice-molécule.

### III.4. Famille des porphyrines

La structure des porphyrines ressemble énormément à celle des phtalocyanines à la différence près que les atomes d'azote dans les liaisons interbenzénique sont remplacés par des

atomes de carbone. De la même façon que dans les phtalocyanines, il est possible de greffer des substituants et de modifier l'atome central.

Des tetraphenyltetrabenzoporphyrines de palladium et de zinc ont été étudiées par M. Brunel [Brunel 1997] et celles-ci ont présenté un comportement d'absorption saturable inverse très intéressant à 532 nm. Nous avons poursuivi notre étude à la recherche de nouvelles molécules dérivées des porphyrines.

Nous présentons dans cette partie quelques résultats obtenus avec des molécules originales. En raison des faibles quantités de molécules disponibles et à cause de problèmes d'agrégation dans les matrices xérogels, nous n'avons pas caractérisé de manière complète ces molécules. Nous présentons toutefois des résultats obtenus en solution puis quand cela a été possible des résultats avec des films xérogels dopés.

### III.4.A. Étude de nouvelles molécules à base de porphyrines en solution

#### III.4.A.1. La tetraphenyltetrabenzoporphyrine de palladium (Pd-TPTBP)

Cette molécule que l'on désignera dans la suite du mémoire par Pd-TPTBP est ici prise pour référence. Nous voulons comparer les performances de limitation optique en **solution** de cette molécule avec la molécule de naphthalocyanine d'étain (SnNc) présentée dans la partie III.3.B.7.2 de ce chapitre. (La molécule SnNc présente les meilleures performances en solution).

Nous avons donc préparé deux solutions de même transmission photopique et de même épaisseur et nous avons étudié le comportement en limitation optique dans le banc expérimental ouvert à F/5. Les caractéristiques physiques et optiques des échantillons sont regroupées dans le tableau III.5.

Nous rappelons sur la figure III.23 le spectre **d'absorption** de la Pd-TPTBP ainsi que le spectre de **transmission** de la SnNc dans le THF. La Pd-TPTBP possède une couleur légèrement plus verte que la SnNc qui est un peu plus jaune.

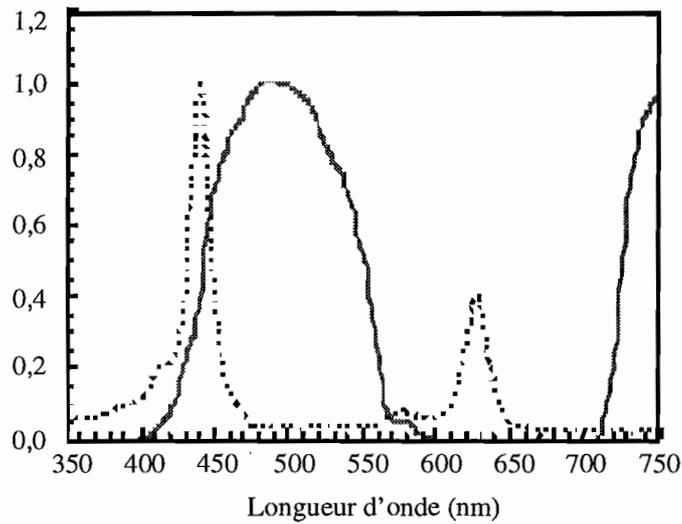


Figure III.23 : Spectres d'absorption de la molécule de Pd-TPTBP (traits pointillés) ainsi que le spectre de transmission de la SnNc (trait plein) dans le THF.

échantillon	épaisseur	solvant	Transmission photopique	Transmission linéaire (532 nm)
SnNc	1 mm	THF	68 %	78 %
Pd-TPTBP	1 mm	THF	68,3 %	85 %

Tableau III.5 : Données physiques relatives aux solutions étudiées.

Les échantillons sont testés dans le système ouvert à F/5 sous flux laser impulsionnel nanoseconde à la longueur d'onde de 532 nm. Pour cette longueur d'onde, l'absorption de la Pd-TPTBP est moins élevée que la SnNc. Par conséquent, les conditions initiales sont légèrement différentes et l'interprétation sur les performances reste délicate, mais les résultats sont assez comparables. Les résultats sont exposés sur la figure III.24. Le seuil d'activation de la Pd-TPTBP est égal à  $1,8 \text{ J/cm}^2$  et celui de la SnNc est égal à environ  $1,5 \text{ J/cm}^2$ . La densité optique induite à  $10 \text{ J/cm}^2$  est meilleure avec la SnNc : 0,57, pour la Pd-TPTBP elle vaut 0,36.

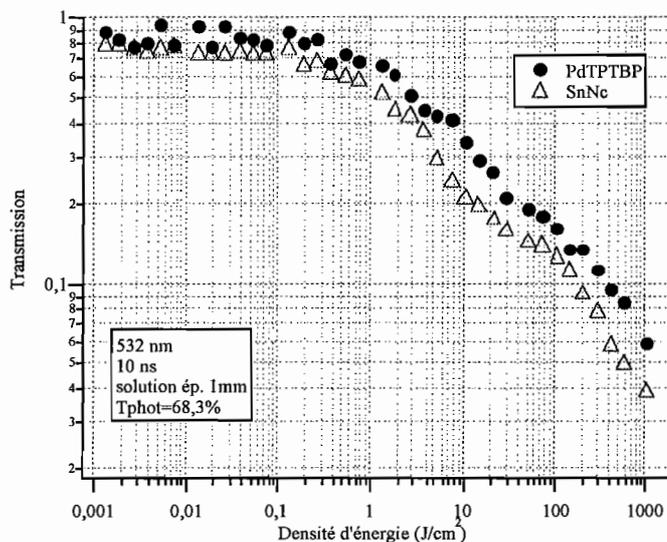


Figure III.24 : Comparaison des résultats de limitation optique obtenus avec des solutions de SnNc et Pd-TPTBP dans le THF. Le banc de caractérisation est le système ouvert à F/5, la durée d'impulsion est 5 ns et la longueur d'onde 532 nm.

#### III.4.A.2. La tetraphenyltetrabenzoporphyrine de platine (Pt-TPTBP)

La substitution d'un atome de poids moléculaire plus lourd que le palladium ( $M=106,42$ ), en l'occurrence ici **le platine Pt** ( $M=195,08$ ) a pour effet d'accroître le couplage spin-orbite et par conséquent de favoriser le taux de passage intersystème singulet-triplet. Nous savons que la Pd-TPTBP présente essentiellement de la fluorescence, signifiant un faible taux de passage vers l'état triplet. Les spectres d'absorption d'une porphyrine de palladium et d'une porphyrine de platine sont représentés sur la figure III.25. Les pics d'absorption (bande B et Q) de la porphyrine de platine sont très légèrement décalés vers le bleu de 5 à 15 nm.

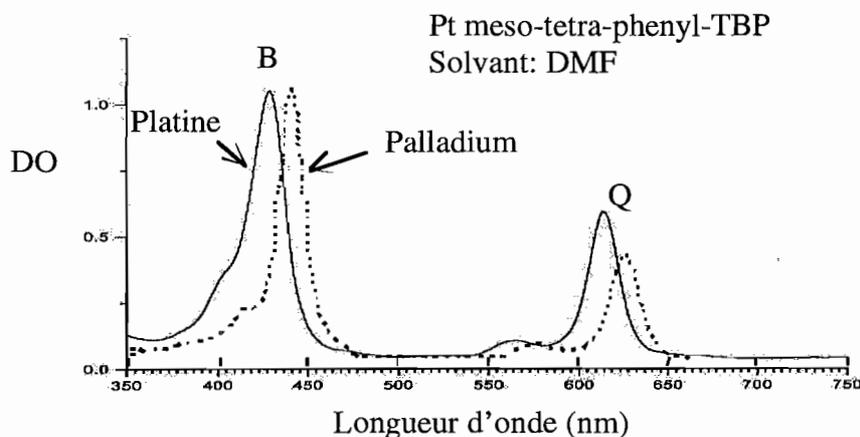


Figure III.25 : Spectres d'absorption d'une porphyrine de platine (trait plein) et de palladium (trait en pointillé).

Une solution de Pt-TPTBP dans le THF est préparée et versée dans une cuve d'épaisseur 1 mm. La transmission linéaire à 532 nm vaut 50,6 %. Le banc de caractérisation est le système ouvert à F/5.

La figure III.26 représente le résultat de limitation obtenue à la longueur d'onde 532 nm en régime impulsionnel nanoseconde.

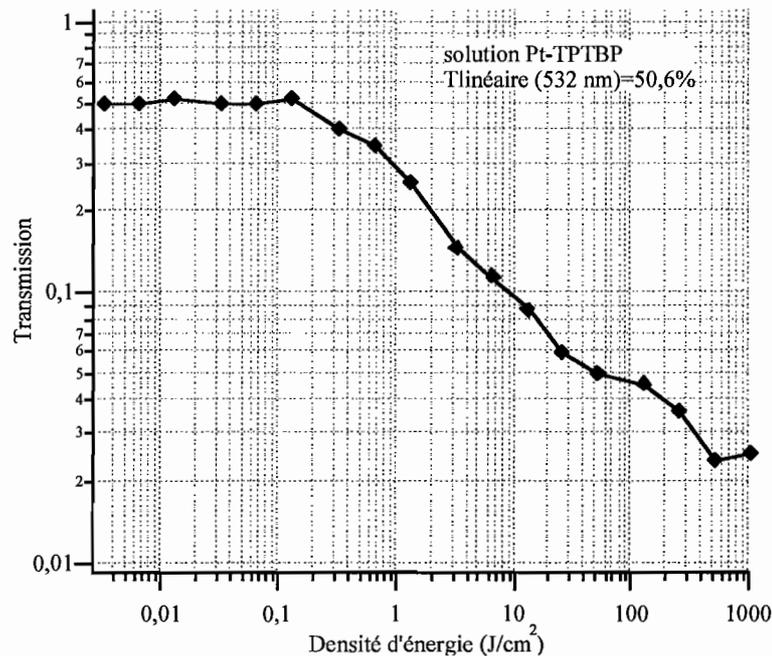


Figure III.26 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec une solution d'épaisseur 1 mm dopée avec une porphyrine de platine. Caractérisations avec des impulsions de durée 5 ns à 532 nm dans le système ouvert à F/5. La transmission linéaire avoisine 50,6 %.

Le seuil d'activation (à 70 % de la transmission linéaire) est relativement faible et vaut 600 mJ/cm<sup>2</sup>. **Nous n'avons pas eu le temps d'exploiter plus à fond les performances de cette molécule, qui est potentiellement un candidat intéressant.**

Cependant, nous avons préparé une solution moins concentrée que la précédente et nous avons caractérisé son comportement en limitation optique dans un système ouvert à F/34 en régime nanoseconde et picoseconde. La figure III.27 résume les résultats expérimentaux.

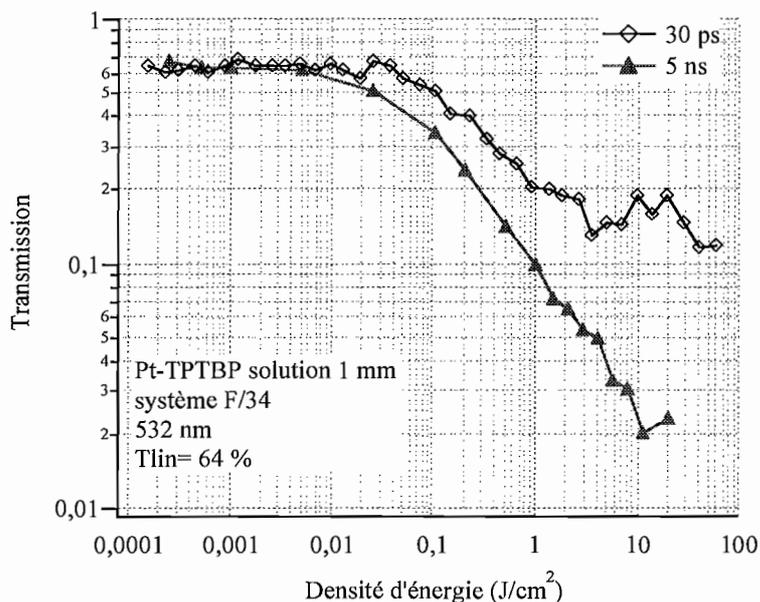


Figure III.27 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec une solution d'épaisseur 1 mm dopée avec une porphyrine de platine. Caractérisations à 532 nm dans le système ouvert à F/34 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps. La transmission linéaire avoisine ici 64 %.

Le fonctionnement en régime nanoseconde est une fois encore meilleur qu'en régime picoseconde. Les seuils d'activation sont  $35 \text{ mJ/cm}^2$  (ns) et  $150 \text{ mJ/cm}^2$  (ps). La courbe de limitation en régime picoseconde semble atteindre une saturation à fort flux ( $> 1 \text{ J/cm}^2$ ). L'éclairement équivalent est alors  $19 \text{ GW/cm}^2$ .

Des essais d'intégration de cette molécule en matrice xérogel ont été entrepris. Mais la stabilité chimique de la molécule semble trop faible pour résister à la synthèse sol-gel. De plus, la faible quantité de molécules disponible ne nous a pas permis de tenter d'autres essais d'intégration.

#### III.4.A.3. Le palladium meso tetraphenyl 2,3 TNP (Pd-TPTNP)

L'ajout de complexes benzéniques sur les macrocycles périphériques accroît la taille de la molécule et renforce ainsi l'extension des liaisons  $\pi$  conjuguées. **Ce greffage a pour effet immédiat de décaler la bande Q vers le rouge d'environ 85 nm.** Le spectre de la molécule est comparé avec celui de la porphyrine de palladium originale sur la figure III.28.

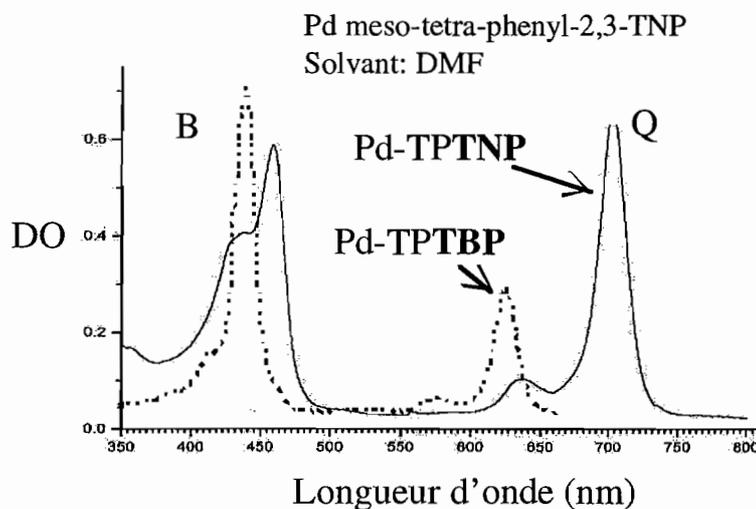


Figure III.28 : Spectre d'absorption de la nouvelle molécule de Pd-TPTNP (trait plein) comparée à celui de la Pd-TPTBP (traits pointillés).

Toujours dans les mêmes conditions expérimentales, nous visualisons sur la figure III.29 les performances d'une solution de Pd-TPTNP dans le THF. Ici, la transmission linéaire à 532 nm vaut 69 %. Le banc de caractérisation est le système ouvert à F/5.

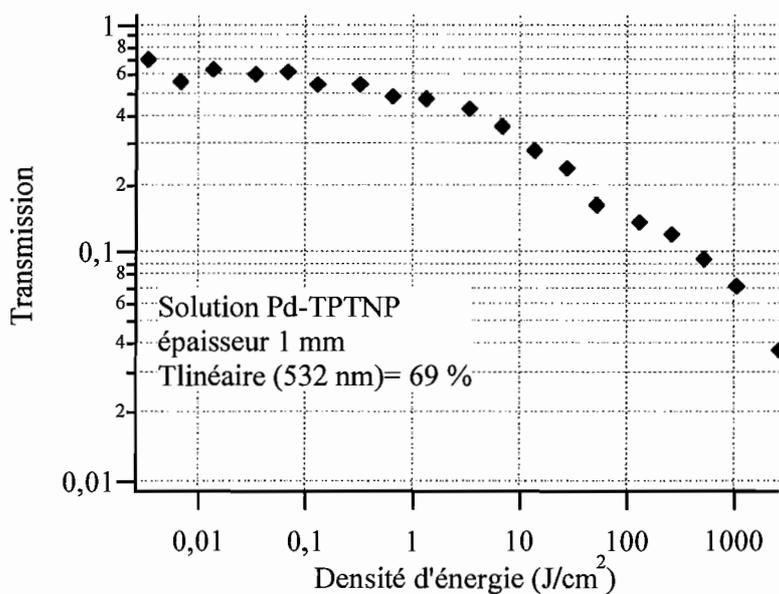


Figure III.29 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec une solution d'épaisseur 1 mm dopée avec une porphyrine de palladium substituée. Caractérisations avec des impulsions de durée 5 ns à 532 nm dans le système ouvert à F/5. La transmission linéaire avoisine ici 69 %.

Les performances de cette molécule par rapport à une porphyrine de palladium non substituée ne semblent pas améliorées à 532 nm.

Cette molécule a posé des problèmes d'insertion dans les xérogels, c'est pourquoi nous ne présenterons pas de résultats à ce sujet.

#### III.4.A.4. L'octabromotetraphénylporphyrine de zinc (Zn-OBTPP)

Cette molécule de Zn-OBTPP se distingue des molécules précédentes par le **greffage des atomes de brome sur les positions pyrrole** (figure III.30). Cet ajout transforme la structure planaire de la porphyrine en une structure « selle de cheval ». Le recouvrement des orbitales des états triplets  $\pi\sigma^*$  et  $\sigma\pi^*$  avec l'état singulier  $S_1(\pi\pi^*)$ , ainsi que l'effet de rotation libre, apportent simultanément une diminution du temps de passage singulet-triplet et du temps de vie de l'état triplet [Su 1998]. La bande Q est très faible comparativement à la bande B et son pic est centré à 672 nm. Le spectre de transmission est présenté sur la figure III.30.

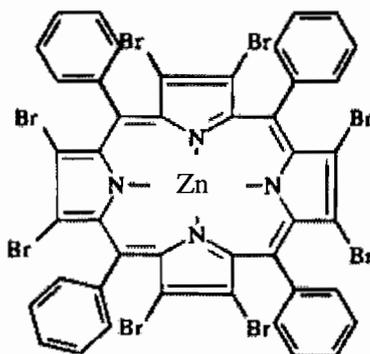


Figure III.30 : Structure moléculaire de la Zn-OBTPP.

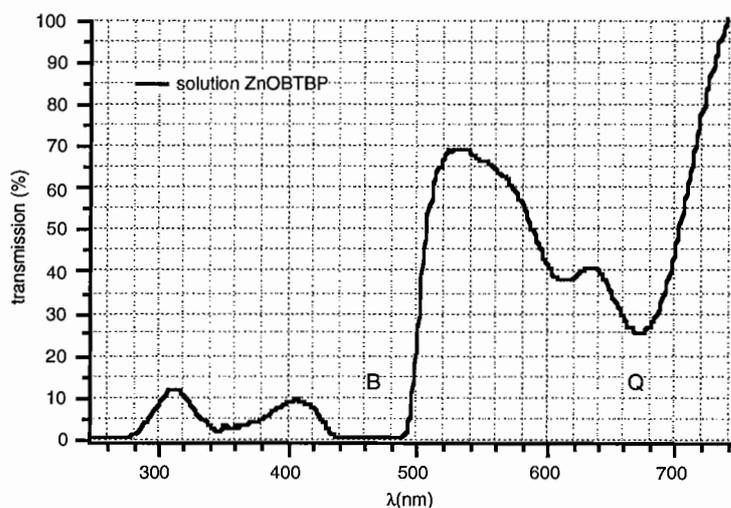


Figure III.31 : Spectre de transmission de la Zn-OBTPP en solution dans le THF.

L'échantillon que nous avons étudié est une solution d'épaisseur 1 mm. Le solvant est le THF. La transmission linéaire à 532 nm vaut ici 70 %. Nous présentons sur la figure III.32 la courbe de limitation obtenue dans le système ouvert à F/5 en régime nanoseconde.

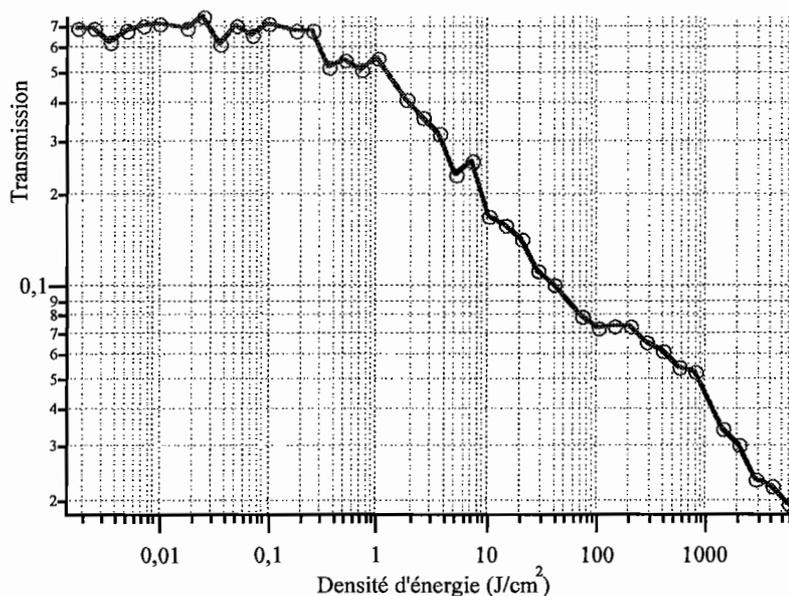


Figure III.32 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec une solution d'épaisseur 1 mm dopée avec une porphyrine de zinc bromée. Caractérisations à 532 nm dans le système ouvert à F/5 avec des impulsions de durée 5 ns. La transmission linéaire avoisine ici 70 %.

Ces résultats sont très encourageants et des expériences complémentaires sont proposées dans la suite du chapitre. La quantité de molécules est suffisante pour préparer des échantillons en matrice solide. Malheureusement, la synthèse sol-gel dégrade la molécule dont la stabilité chimique est trop faible. Nous n'avons donc pas pu obtenir un xérogel massif d'épaisseur 1 mm. De ce fait, nous avons dû modifier le protocole de fabrication et nous avons préparé des xérogels dopés déposés en film mince (correspondant à des épaisseurs de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ).

La partie suivante expose des expériences complémentaires menées avec cette molécule insérée dans une matrice xérogel. Nous discutons de l'influence de la configuration géométrique et aussi de la durée de l'impulsion excitatrice.

### III.4.B. Étude de xérogels dopés avec des porphyrines.

Nous avons préparé des matrices dopées **en films minces**. Les molécules que nous avons retenues sont les suivantes:

- la tetraphényltetrabenzoporphyrine de palladium (Pd-TPTBP)
- l'octabromotetraphénylporphyrine de zinc (Zn-OBTPP)

Nous avons caractérisé chacun de ces échantillons dans le banc ouvert à F/34 avec des impulsions de durée nanoseconde et picoseconde.

#### III.4.B.1. La tetraphényltetrabenzoporphyrine de palladium (Pd-TPTBP)

Nous présentons ici les performances de la Pd-TPTBP piégée dans une matrice xérogel d'épaisseur 67  $\mu\text{m}$ . Nous avons étudié le comportement de la molécule face aux impulsions picoseconde et nanoseconde dans le banc ouvert à F/34. La figure III.33 atteste d'une meilleure performance de limitation en régime impulsif nanoseconde plutôt qu'en régime picoseconde. Cette observation est en corrélation avec les observations faites par M. Brunel [Brunel 1996]. Par cette expérience, nous mettons bien en évidence que la contribution des états triplets est prépondérante.

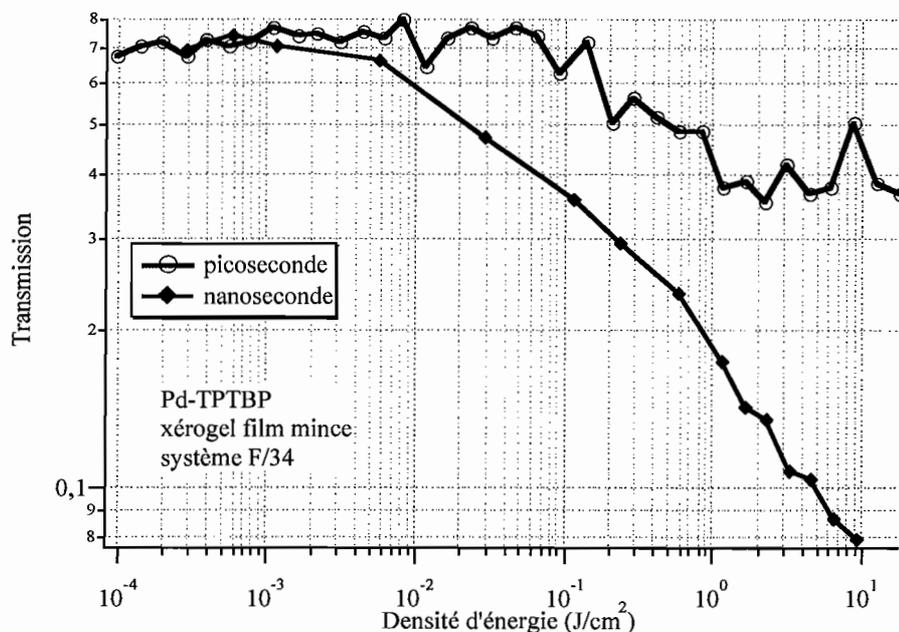


Figure III.33 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie ou entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec un xérogel d'épaisseur 67  $\mu\text{m}$  dopé avec une porphyrine de palladium. Caractérisations à 532 nm dans le système ouvert à F/34 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps. La transmission linéaire avoisine ici 70 %.

Ces courbes expérimentales sont exploitées dans le chapitre VI afin de remonter aux paramètres moléculaires.

### III.4.B.2. L'octabromotetraphénylporphyrine de zinc (Zn-OBTPP)

Nous avons pu insérer cette molécule dans une matrice xérogel en film mince. L'épaisseur de la couche est égale à environ 57  $\mu\text{m}$ . Nous voulons comparer les performances de l'échantillon solide avec la solution de 1 mm. Bien que les épaisseurs soient différentes, cela ne devrait pas poser de problème d'interprétation, puisque dans les deux cas nos échantillons sont considérés minces devant la longueur d'interaction du faisceau (environ 1 mm). Nous pouvons négliger les variations spatiales du faisceau lors de sa propagation dans l'épaisseur du matériau.

Le banc de caractérisation est dans un premier temps le système ouvert à F/34. Nous comparons sur la figure III.34 les résultats obtenus en matrice solide et en solution.

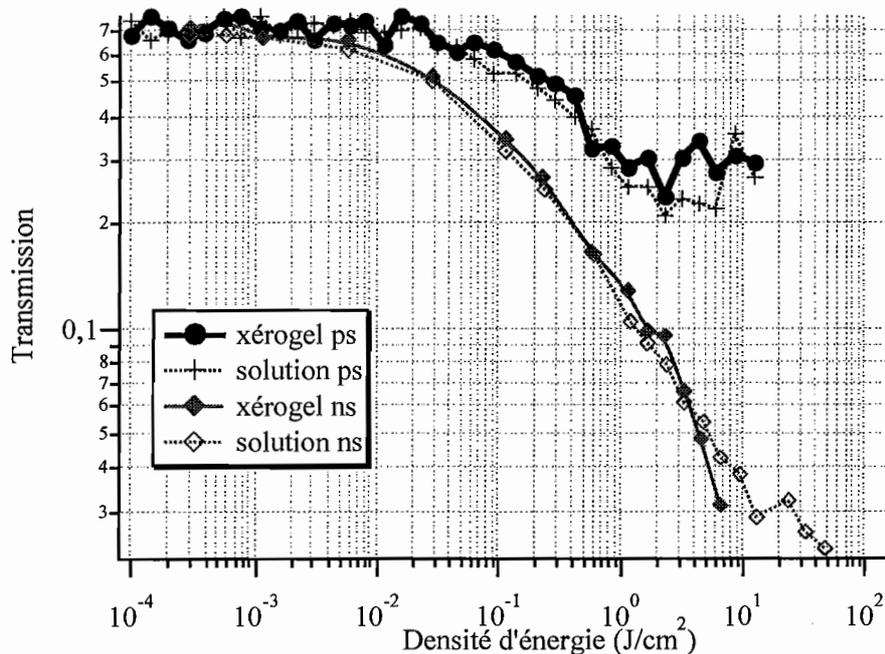


Figure III.34 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec la porphyrine de zinc bromée encagée dans un film xérogel et dans une solution. Caractérisations à 532 nm dans le système ouvert à F/34 avec des impulsions de durée 5 ns et 30 ps. Pour les deux échantillons, la transmission linéaire avoisine ici 70 %.

Ces résultats démontrent que, d'une part la molécule conserve ses propriétés optiques dans la matrice solide et que, d'autre part l'état triplet participe activement à l'effet de limitation, comme nous l'avions annoncé. Le fonctionnement en limiteur optique en régime nanoseconde est meilleur que celui en régime picoseconde. Pour des fluences supérieures à  $2 \text{ J/cm}^2$ , nous observons un effet de saturation en régime picoseconde, certainement dû au dépeuplement de l'état fondamental.

En complément de ces courbes de limitation, nous avons aussi étudié le comportement de ces échantillons dans le banc ouvert à F/5 avec des impulsions de durée nanoseconde. La figure III.35 résume les résultats. Ceux ci sont comparés avec ceux précédemment mesurés dans le banc ouvert à F/34.

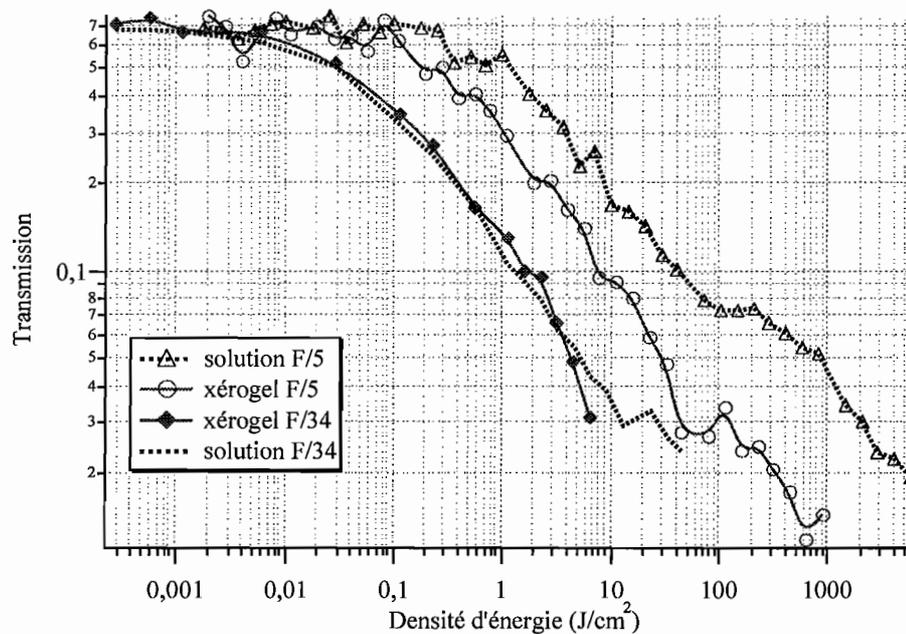


Figure III.35 : Représentation de la transmission en fonction de la densité d'énergie en entrée. Courbes de limitation optique obtenues avec la porphyrine de zinc bromée engagée dans un film xérogel et dans une solution. Caractérisations à  $532 \text{ nm}$  dans les systèmes ouverts à F/5 et F/34 avec des impulsions de durée  $5 \text{ ns}$ . Pour les deux échantillons, la transmission linéaire avoisine  $70 \%$ .

Dans le système ouvert à F/34, il n'y a pas de différence entre la matrice xérogel et la solution (ce sont les résultats de la figure III.33). Par contre des divergences apparaissent dans la configuration F/5. La matrice solide présente un meilleur comportement de limitation. Cette différence de résultat est due principalement à la différence d'épaisseur des échantillons. Pour ce régime de focalisation forte ( $2,8 \mu\text{m}$ ), le milieu le plus mince (donc le plus concentré) possède un meilleur recouvrement avec le faisceau laser que le plus épais (la solution).

### **III.4.C. Conclusion sur les nouvelles molécules à base de porphyrine.**

Nous avons mis en évidence des comportements de limitation optique avec de nouvelles molécules à base de macrocycles porphyrines. Une porphyrine de platine a été étudiée et a montré de bonnes performances. Le greffage d'atomes de brome sur les positions pyrrole d'une porphyrine de zinc a amélioré les performances en favorisant le passage vers les états triplets. La manipulation de ces porphyrines à des fins d'insertion dans les matrices xérogels massives s'est révélée délicate. Néanmoins, nous venons de démontrer l'efficacité de limitation optique de la molécule d'octabromotetraphenylporphyrine de zinc insérée dans une matrice xérogel en film mince. Un xérogel dopé avec cette molécule, possédant une épaisseur de 57  $\mu\text{m}$ , de transmission 70 % à 532 nm, présente un seuil d'activation d'environ 30  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  dans le système ouvert à F/34. Lorsque l'échantillon est disposé dans le système ouvert à F/5, l'énergie transmise reste inférieure à 1  $\mu\text{J}$ , même pour une énergie incidente de 50  $\mu\text{J}$  (impulsions nanosecondes, 532 nm).

### **III.5. Conclusion sur les absorbants saturables inverses**

L'ingénierie moléculaire développée autour des phtalocyanines et porphyrines a permis de stabiliser chimiquement des molécules (greffage de substituants axiaux) et de favoriser le passage vers l'état triplet (greffage de substituants axiaux et périphériques). Les impulsions de durée nanoseconde sont alors mieux absorbées par les molécules. L'insertion de ces molécules dans les matrices xérogel a été rendue possible dans la majorité des cas. Les propriétés optiques des molécules sont alors conservées en matrice xérogel. Les molécules organiques présentant de trop fortes interactions (SiPc, SiNc) avec les constituants de la matrice xérogel s'agrègent lorsque le dopage devient important. Des modifications de la synthèse sol-gel pourraient permettre l'insertion de ces molécules. Les molécules à base de porphyrine n'ont pu être intégrées que dans des matrices xérogels en film mince. Celles-ci ont d'ailleurs montré de bonnes performances.

Les phtalocyanines d'étain insérées dans des matrices xérogels ou polymères ont présenté de très bonnes performances de limitation à 532 nm à la fois en régime impulsionnel nanoseconde et picoseconde. Des seuils d'activation obtenus dans le système ouvert à F/34 avoisinent 50  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . L'octabromotetraphenylporphyrine de zinc engagée dans un film xérogel

d'épaisseur 57  $\mu\text{m}$  présente un seuil d'activation d'environ  $35 \text{ mJ/cm}^2$  en régime nanoseconde dans ce même système. Les performances de limitation en régime impulsionnel picoseconde semblent moins bonnes. Toutefois, dans le système ouvert à F/5, cet échantillon présente les meilleures performances à 532 nm pour la limitation d'impulsions nanosecondes : l'énergie transmise n'atteint jamais 1  $\mu\text{J}$  alors que l'énergie incidente est supérieure à 50  $\mu\text{J}$ .