

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Badji Mokhtar
Annaba



جامعة باجي مختار
عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Année 2020

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat.

**Diagnostic Et Caractérisations ONL de Deux Familles de
Complexes de Métaux de Transition (Pt, Ru) à Base
d'Oligopyridine Comportant un Fragment Azoïque**

Option

Optique non linéaire

Par

FARIDA KHAMMAR

Directeur de Thèse : Y. HAMAIZI
B. SAHRAOUI

Professeur
Professeur

U. Badj Mokhtar, Annaba
U .d'Angers, France

Devant le jury

Président : M. GHERS

Professeur

U. Badj Mokhtar, Annaba

Examineurs : H. TRIKI
Y. BERREDJEM
F. AZZOUZI

Professeur
Professeur
M. C.A

U. Badj Mokhtar, Annaba
U. M.C.M.Souk Ahras
U. M.C.M.Souk Ahras

Dédicace

Je dédie cette présente thèse

A la mémoire de mon cher père

A Mon cher époux Abdelghani

A mes chers petits enfants :

Dhia-eddine , Malek et Darine

A ma mère, mes frères et sœurs

A mes amis et tous ceux qui me sont proches

REMERCIEMENT

Le travail réalisé au cours de cette thèse a été effectué au sein de laboratoire MOLTECH Anjou de l'université d'Angers France dans le cadre d'une convention de cotutelle avec l'université Badji Mokhtar Annaba Algérie. Toutes mes reconnaissances au Ministère de l'Enseignement Supérieur Algérien pour ses encouragements et son financement.

Je tiens tout d'abord à remercier particulièrement le Professeur Yamina HAMAIZI de l'université Badji Mokhtar Annaba, pour avoir dirigé cette thèse avec une grande patience, son soutien et sa confiance sans faille ainsi que la motivation qu'il a su me transmettre et qui m'ont permis d'aller au bout.

Je voudrais remercier le Professeur Bouchta SAHRAOUI pour m'avoir accueilli au sein de son groupe et me donner l'opportunité d'effectuer cette thèse dans un environnement scientifique privilégié, de mettre tous les moyens nécessaires à ma disposition, de supervisé mon travail et me donner les conseils et les encouragements dont j'avais besoin pour le bien de mon travail.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres de mon jury pour avoir accepté d'y participer et de juger mon travail, commençant par Mr le président Professeur M. GHRES, Mmes et Mrs les rapporteurs : Mme H.TRIKI ; Y.BERREDJEM et Mr AZZOUZI Faical .merci pour le regard scientifique et la critique objective que vous allez apporter à mon travail.

Merci au Professeur J.-L. FILLAUT pour son collaboration dans la synthèse et l'étude molécules. Merci également à Paul Savel, pour les discussions scientifiques et son aide.

J'exprime ma sincère gratitude au Professeur Jacek Niziol de l'Université des Sciences et Technologies de Cracovie (Pologne) pour m'aider à la réalisation des couches minces de très haute qualité.

Merci à Ariadni kérasidou pour m'aider au laboratoire pour surmonter tous les difficultés expérimentales et aboutir à des excellents résultats.

Merci également au Dr. K. Iliopoulos (kostas) pour sa gentillesse, son aide, sa participation à la réalisation de cette thèse par la vérification de tous les résultats trouvés dans d'excellentes conditions.

Comme j'exprime mes sincères remerciements évidemment à tous les personnes du laboratoire de chimie(MOLTECH) de m'avoir accueilli chaleureusement durant mon séjour à Angers,

Pour finir je voudrais remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées à l'université d'Angers Hasnaa el Ouazzani, Imène Guezguez, Abdel, Silvie.

RESUME.

L'intérêt récent des matériaux organiques pour des applications dans le domaine de l'optique non linéaire, retient toujours l'attention des chercheurs en ingénierie moléculaire. Grâce à divers avantages tels que leurs performance en plus de leurs facilité de synthèse, leurs possibilité d'optimisation, leurs propriétés photo-physiques remarquables, les organométalliques à base de ruthénium et de platine occupent une place très intéressante dans ce domaine. L'objectif recherché dans cette thèse s'inscrit dans ce contexte, il consiste à la mise en évidence par la caractérisation ONL de deux séries de matériaux organométalliques à base de Ruthénium et de platine le (Ru (bpy) ₂(La) (PF₆)₂, et le [(tBu₃-tpy)Pt-(C≡C)₂-Pt(tBu₃-tpy)]₂. On présente une étude expérimentale pour la caractérisation ONL des propriétés de ces composés(en solution et en films) en fonction de différentes techniques (SHG, THG, Z-scan) en utilisant des sources laser impulsions (532nm et 1064 nm). Les résultats trouvés sont très encourageants et montrent que ces composés à fort transfert de charge intramoléculaire représentent une forte stabilité thermique et un grand effet des groupements donneurs et accepteurs d'électrons sur l'amélioration des propriétés optique non linéaire du deuxième et du troisième ordre. Ces composés sont de grand intérêt et peuvent être facilement utilisés pour des dispositifs et des applications comme commutateurs optiques, modulateurs, dispositifs pour les processus de mélanges de fréquences, capteurs optiques et circuits intégrés optiques pour les télécommunications et la médecine.

Mots clés :

Organométalliques à base de Ruthénium, Platine, Optique non linéaire, azobenzènes.

Abstract.

The recent interest in organic materials for applications in the field of nonlinear optics, still holds the attention of researchers in molecular engineering thanks to various advantages such as their performance plus their ease of synthesis, their possibility of optimization. , their remarkable photo-physical properties, ruthenium and platinum -based organometallics occupy a very interesting place in this field. The objective to be researched in this thesis falls within this context, it consists in highlighting by the ONL characterization of two series of organometallic materials based on ruthenium and platinum $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{La})(\text{PF}_6)_2]$, and $[(\text{tBu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(\text{tBu}_3\text{-tpy})]_2$. We present an experimental study for the ONL characterization of the properties of these compounds (in solution and in films) according to different techniques (SHG, THG, Z-scan) using pulsed laser sources (532nm and 1064nm). The results found are very encouraging and show that these compounds with high intramolecular charge transfer represent a high thermal stability and a great effect of electron donor and acceptor groups on improving second and third order nonlinear optical properties. These compounds are of great interest and can be easily used for ONL devices and applications like optical switches, modulators, devices for frequency mixing processes, optical sensors, optical integrated circuits for telecommunications and medicine

Key Word:

Ruthenium and platinum organometallics, NLO characterization, azobenzen.

ملخص

إن البحوث الأخيرة من أجل تطوير المواد العضوية لاستخداماتها لتطبيقات متعددة كالبصريات الغير خطية تعتبر جد واسعة، ويأتي لأول مرة في الهندسة الجزيئية المواد العضوية الحديدية التي تركز على الروثينيوم فهي تحتل مكانا مثيرا جدا للاهتمام في هذا المجال لخصوصيتها نظرا لسهولة صناعتها، وقدرتها على تحسين الخصائص الفيزيائية البصرية الغير خطية الرائعة مما جعلها محور عديد الأبحاث في هذا المجال. الهدف المنشود في هذه الرسالة هو توصيف NLO يناسب هذا السياق، هو أن اكتشاف مجموعتين من المواد الفلزية العضوية على أساس يجند الروثينيوم $(C\equiv C)_2-Pt(tBu_3-tpy)]_2$ و $le (Ru (bpy) 2(La) (PF_6)_2, [(tBu_3-tpy)Pt-$ (حل والسينما) وفقا لمختلف تقنيات (Z-SCAN، THG، SHG) باستخدام مصادر ليزر نابض (532 نانومتر و 1064 نانومتر)، كانت النتائج مشجعة جدا وتدل على أن هذه الأنظمة مع القوي نقل المسؤول ضم جزيئي تمثل الاستقرار الحرارية العالية ولها تأثير كبير من المجموعات المانحة ويقبلون الإلكترون على تحسين الخصائص البصرية غير الخطية من الدرجة الثانية والثالثة. هذه الأنظمة ذات أهمية كبيرة، ويمكن استخدامها بسهولة لأجهزة NLO والتطبيقات مثل مفاتيح البصرية، جهري، أجهزة العمليات تردد خلط، وأجهزة الاستشعار البصرية، والدوائر المتكاملة الضوئية للاتصالات اللاسلكية والحوسبة البصرية

الكلمات المفتاحية

المواد الفلزية الروثينيومية، الخصائص البصرية الغير خطية الأزوبنزينات

Liste des abréviations

A : Accepteur
ACN : Acétonitrile
AcOH : Acide acétique
ADN : Acide Désoxyribo Nucléique
Bipy : Bipyridine
D : Donneur
DCM : Dichlorométhane
DMF : Diméthylformamide
DMSO: Diméthylsulfoxyde
ECS : Electrode au calomel saturé
éq. Equivalent
EtOH : Ethanol
Fc : Ferrocène
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS : High resolution mass spectroscopy
IR : Infrarouge
LDA : Lithium diisopropylamide
MALDI-TOF : Matrix-assisted laser desorption ionization-Time of flight
MeOH : Méthanol
n-BuLi : n-Butyllithium
OLED: Organic Light-Emitting Diode
ONL : Optique non-linéaire
Pd(PPh₃)₄ : Tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0)
Ph : Phényle
Phen : Phenantroline
Pt : Platine
Pyr : Pyridine
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
RX : Rayons X
SHG : Second harmonic generation
TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane
TD-DFT : Time dependant – Density functional theory
Terpy : Terpyridine
TBAPF₆ ou nBu₄NPF₆ : tétrabutylammonium hexafluorophosphate
THF : Tétrahydrofurane
THG : Third harmonic generation
TTF: Tétrathiafulvalène
u.a. Unité arbitraire
UV : Ultra-violet
D : Groupe électro-donneur
DCM : Dichlorométhane
DMF : Diméthyl formamide
ICT : Intramolecular Charge Transfer (transfert de charge intramoléculaire)

ILCT : Intra-Ligand Charge Transfer (transfert de charge inter-ligands)
MLCT : Metal to Ligand Charge Transfer (transfert de charge métal-ligand)
Nd:YAG : neodymium-doped yttrium aluminium garnet
UV-vis : Ultraviolet-visible
 P_L : Polarisabilité linéaire
 γ_2 : Hyperpolarisabilité quadratique (du second-ordre)
 γ_3 : Hyperpolarisabilité cubique (du troisième ordre)
 δ : Déplacement chimique
 λ : Longueur d'onde
 $\chi(n)$: Susceptibilité électrique d'ordre n
ADP : Absorption de Deux Photons
AMP : Auto-Modulation de Phase
APB : Accord de Phases par Biréfringence
SHG : Génération de la Seconde Harmonique
THG : Génération de la troisième Harmonique
OPA : Optical Parametric Amplifier (amplificateur paramétrique optique)
QAP : Quasi-Accord de Phases

Liste Des Figures

Figure	Intitulé De La Figure	Page
<i>Figure 1.1</i>	<i>mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique de fréquence ω</i>	24
<i>Figure 1.2</i>	<i>Partie imaginaire de la susceptibilité linéaire d'un oscillateur de fréquence propre ω_0 au voisinage de ω_0</i>	26
<i>Figure 1.3</i>	<i>Partie réelle de la susceptibilité linéaire d'un oscillateur de fréquence propre ω_0 au voisinage de ω_0</i>	27
<i>Figure 1.4</i>	<i>Représentation qualitative de non linéarité de la réponse d'un matériau sous l'effet d'un champ électromagnétique intense E</i>	31
<i>Figure 1.5</i>	<i>Processus de génération de second harmonique</i>	34
<i>Figure 1.6</i>	<i>Processus l'absorption à deux photons</i>	37
<i>Figure 1.7</i>	<i>Structures fabriquées par photopolymérisation à deux photons</i>	38
<i>Figure 1.8</i>	<i>Diagramme énergétique de la génération de second harmonique</i>	39
<i>Figure 1.9</i>	<i>Représentation des franges de Maker en fonction de l'angle incident θ_i.</i>	42
<i>Figure 2.1</i>	<i>Structure d'une molécule organométallique</i>	48
<i>Figure 2.2</i>	<i>Processus de transfert d'énergie dans le système "donneur-accepteur"</i>	50
<i>Figure 2.3</i>	<i>Mécanisme de transfert d'énergie selon Förster</i>	50
<i>Figure 2.4</i>	<i>Mécanisme de transfert d'énergie selon Dexter</i>	51
<i>Figure 2.5</i>	<i>Spectre d'absorption des deux isomères d'azobenzène</i>	52

<i>Figure 2.6</i>	<i>Structure d'azobenzène</i>	52
<i>Figure 2.7</i>	<i>Phénomène d'isomérisation d'azobenzène</i>	53
<i>Figure 2.8</i>	<i>Classification des molécules de types azobenzène.(1) Azobenzène, (2) Aminoazobenzène et (3) Pseudo stilbene.</i>	54
<i>Figure 2.9</i>	<i>différents niveaux d'énergie de photo isomérisation d'azobenzène</i>	55
<i>Figure 2.10</i>	<i>structure d'hémoglobine</i>	63
<i>Figure 2.11</i>	<i>Structure chimique du ligand PS 105 (La) et du complexe PS 187</i>	65
<i>Figure 2.12</i>	<i>Stilbènes étudiés par le groupe de J. W. Perry(1997).</i>	66
<i>Figure 2.13</i>	<i>Quadrupôles étudiés par le groupe de M. Blanchard Desce(1990).</i>	67
<i>Figure 2.14</i>	<i>Structure moléculaire du complexe étudié par H. Le Bozec et coll</i>	68
<i>Figure 2.15</i>	<i>Structures des ligands et des complexes d'iminopyridine azobezène (Guichaoua 2018)</i>	68
<i>Figure 2.16</i>	<i>Intensités THG du film L1Re(CO)3Cl et du film L2Re(CO)3Cl en fonction de l'angle d'incidence</i>	69
<i>Figure 2.17(a)</i> <i>Figure 2.17(b)</i>	<i>Structures de complexe A Structures de complexe B</i>	70
<i>Figure 2.18</i>	<i>Structures de complexe C</i>	71
<i>Figure 2.19</i>	<i>Structures de composé étudié</i>	73
<i>Figure 2.20</i>	<i>complexes à base de platines étudiés par Marder (1997)</i>	74
<i>Figure 2.21</i>	<i>complexes push-pull du platine étudié par Raphaël Durand(2019)</i>	74
<i>Figure 2.22</i>	<i>complexes push-pull du platine étudié par Yam, V. W (2003)</i>	75

<i>Figure 2.23</i>	<i>complexes simples de platine étudié par J. A. G. Williams (2007)</i>	75
<i>Figure 2.24</i>	<i>complexes de platine étudié par H. Djoumaa (2018).</i>	76
<i>Figure 3.1</i>	<i>Génération de seconde harmonique</i>	84
<i>Figure 3.2</i>	<i>Franges de Maker expérimentales et simulées obtenues sur une lame de quartz</i>	84
<i>Figure 3.3</i>	<i>Dispositif expérimental de génération de seconde harmonique</i>	85
<i>Figure 3.4</i>	<i>Frangé de Maker obtenu pour le matériau de référence : silice (SiO₂)</i>	95
<i>Figure 3.5</i>	<i>La méthode de mesure de transmission d'un faisceau</i>	98
<i>Figure 3.6</i>	<i>Courbes de transmission non linéaire</i>	98
<i>Figure 3.7</i>	<i>Principe de mesure de la transmission non linéaire</i>	100
<i>Figure 3.8</i>	<i>Dispositif expérimental de la technique Z-Scan.</i>	101
<i>Figure 3.9</i>	<i>Courbes d'absorption non-linéaire normalisées</i>	102
<i>Figure 3.10</i>	<i>Courbes de transmission non-linéaire normalisées</i>	106
<i>Figure 3.11</i>	<i>Transmission non linéaire normalisée avec diaphragme</i>	107
<i>Figure 3.12</i>	<i>Principe de dépôt des couches minces par spin-coating</i>	108
<i>Figure 3.13</i>	<i>Protocole général de la méthode dite de spin – coating</i>	109
<i>Figure 3.14</i>	<i>Schéma du dispositif expérimental utilisé pour corona poling</i>	110
<i>Figure 4.1</i>	<i>Schéma rétro synthétique du ligand La.</i>	115
<i>Figure 4.2</i>	<i>Synthèse du composé dérivé iodé</i>	115
<i>Figure 4.3</i>	<i>Synthèse du ligand La.</i>	116

<i>Figure 4.4</i>	<i>Structure chimique du ligand PS 105 (La) et du complexe PS 187</i>	117
<i>Figure 4.5</i>	<i>Spectre d'absorption UV-Vis pour le ligand PS 105 (La) pour plusieurs concentrations</i>	118
<i>Figure 4.6</i>	<i>Spectre d'absorption UV-Vis pour le complexe PS187 pour plusieurs concentrations</i>	118
<i>Figure 4.7</i>	<i>Spectre d'absorption UV-Vis pour le complexe PS187 et le ligand PS 105 pour la même concentration C=0.25 mM</i>	119
<i>Figure 4.8</i>	<i>Courbes de transmittance normalisées des matériaux de références</i>	122
<i>Figure 4.9</i>	<i>Signal Z-Scan obtenu pour le DCM</i>	124
<i>Figure 4.10</i>	<i>Divided Z-Scan obtenu pour une concentration 1.5 mM de ligand PS 105 dans le DCM</i>	124
<i>Figure 4.11</i>	<i>Divided Z-Scan obtenu pour une concentration 0.25mM de complexe PS 187 dans le DCM</i>	125
<i>Figure 4.12(a)</i>	<i>Open Z-Scan obtenu pour une concentration 0.5mM de ligand PS 105 dans le DCM</i>	125
<i>Figure 4.12(b)</i>	<i>Open Z-Scan obtenu pour une concentration 0.25mM de complexe PS 187 dans le DCM</i>	126
<i>Figure 4.13</i>	<i>Δt_p-v en fonction de l'énergie du faisceau laser pour ligand PS 105 dans le DCM.</i>	126
<i>Figure 4.14</i>	<i>$Im \chi(3)$ en fonction des concentrations pour le Ligand Ps 105(a) et le complexe Ps 187 (b).</i>	129
<i>Figure 4.15</i>	<i>$Re \chi(3)$ en fonction des concentrations pour Ligand (A)</i>	129
<i>Figure 4.16</i>	<i>Spectre UV-VIS pour le ligand Ps105(a)et le complexe Ps187(b)</i>	132

<i>Figure 4.17</i>	<i>Open Z-Scan pour le ligand Ps105(a)et le complexe Ps187(b)</i>	134
<i>Figure 4.18</i>	<i>Δt p-v obtenu par Z-San pour le ligand PS105 en film</i>	135
<i>Figure 4.19</i>	<i>Signal THG obtenu pour le substrat utilisé pour dépôt de couche mince</i>	137
<i>Figure 4.20</i>	<i>Signal THG obtenu pour la silice</i>	137
<i>Figure 4.21</i>	<i>Signal THG obtenu pour PS 187 en film</i>	138
<i>Figure 4.22</i>	<i>Signal THG obtenu pour PS 105en film</i>	138
<i>Figure 4.23</i>	<i>Signal SHG obtenu pour PS 105en film avant corona poling</i>	140
<i>Figure 4.24</i>	<i>Signal SHG obtenu pour PS 105en film après corona poling</i>	140

Liste Des Tableaux

Figure	Intitulé Du Tableau	Page
<i>Tableau 1.1</i>	<i>Valeurs typiques de l'indice de réfraction non linéaire</i>	29
<i>Tableau 1.2</i>	<i>Tableau des valeurs de notation</i>	35
<i>Tableau 1.3</i>	<i>Quelques effets optiques non-linéaires d'ordre deux et trois</i>	36
<i>Tableau 1.4</i>	<i>Longueur de cohérences et indice de réfraction pour quelques cristaux connus</i>	40
<i>Tableau 2-1</i>	<i>Caractéristiques physico-chimiques de Ruthénium</i>	59
<i>Tableau 2-2</i>	<i>Conductivités de couches minces de RuO₂ en fonction du mode de préparation et des conditions de dépôt</i>	61
<i>Tableau 2-3</i>	<i>Caractéristiques optiques non linéaires des composés (Guichaoua 2018)</i>	69
<i>Tableau 2-4</i>	<i>Caractéristiques optiques non linéaires des composés (S. Taboukhat2019)</i>	71
<i>Tableau 4-1</i>	<i>Caractéristiques physico-chimiques du ligand PS 105 et du complexe PS 187</i>	119
<i>Tableau 4-2</i>	<i>Paramètres non linéaires pour ligand PS 105 déterminées par la technique Z-Scan (532nm, 30ps)</i>	127

<i>Tableau 4-3</i>	<i>Paramètres non linéaires pour le complexe PS 187 déterminées par la technique Z-Scan (532nm, 30ps)</i>	128
<i>Tableau 4-4</i>	<i>Paramètres non linéaires pour ligand PS (105,187) déterminés par la technique Z-Scan en film (532nm, 30ps)</i>	135
<i>Tableau 4-5</i>	<i>Paramètres non linéaires des composés étudiés déterminées par SHG.</i>	141

Table Des Matières

Introduction Générale	1
Chapitre I : Optique Non Linaire	6
Introduction	6
I.1/- L'optique non linéaire	7
I.1.1/- La réponse optique non linéaire.....	7
I.1.2/- champ électromagnétique dans la matière.....	7
I.1.3/- Equations de Maxwell	8
I.2/- Origine du non linéarité optique	10
I.3/- Indice de réfraction	13
I.3.1/- Indice de réfraction linéaire.....	13
I.3.2/- Indice de réfraction non linéaire.....	14
I.3.3/-Variation de l'indice de réfraction	16
<i>I.3.3.a /- les phénomènes d'origine électronique</i>	16
<i>I.3.3.b/- les phénomènes d'origine thermique</i>	16
<i>I.3.3.c/- les phénomènes non résonnants (nucléaires)</i>	16
I.4/- Polarisation est susceptibilité	16
I.4.1/- La polarisation non linéaire.....	18
I.4.2/- La polarisation macroscopique.....	18
I.4.3/- La polarisation microscopique.....	19
I.5 /- LA SUSCEPTIBILITE NON LINEAIRE DE DEUXIEME ORDRE	20
.....	20
I.6 /- LA SUSCEPTIBILITE NON LINEAIRE DE TROIXIEME ORDRE ...	21
.....	21
I.7/- Les effets optiques non linéaires	22
I.7.1/-Définition.....	22
I.7.2/-Le processus d'absorption à deux photons	23
I.7.3 /-Génération de second harmonique	24
I.7.4 /- Longueur de cohérence.....	25
I.7.5 /- Accord de phase	26
I.7.6 /- Quasi accord de phase	27
I-8 /- Franges de maker	28
Conclusion	29
Bibliographie	30

Chapitre II : Les Organométalliques A Base De Ruthénium.....	33
Introduction.....	33
II.1/- Définition des organométalliques.....	33
II.1.1/- Généralités	34
II.1.2/-Le processus de transfert d'électrons ou de charges	35
II.1.3/- Application de transfert d'électrons.....	37
II.2/- Les azobenzènes et le photochromisme.....	38
II.2.1/- Définition des azobenzènes	38
II.2.2/- Classification des composés azobenzènes.....	40
II.2.3/- Photo isomérisation d'azobenzènes.....	41
II.2.4/-Propriétés physico-chimiques des azobenzènes.....	41
II.3/- COMPOSES ORGANOMETALLIQUES POUR OPTIQUE NON LINEAIRE	42
II.3.1/- Définition	42
II.3.2/-Les complexes organométalliques pour optique non linéaire.....	43
II.4/-Les organométalliques a base du ruthénium	44
II.4.1/-Définition de ruthénium	44
II.4.2/-Les propriétés physiques et chimiques du Ruthénium	45
<i>II.4.2.1/-Les propriétés catalytiques de Ru O₂.....</i>	<i>46</i>
<i>II.4.2.2/- Propriétés électriques de RuO₂.....</i>	<i>46</i>
II.4.3/- Application de l'oxyde de Ruthénium.....	47
II.4.4/- Organométalliques à base de Ruthénium	47
II.4 /- DOMAINE D'UTILISATION DES ORGANOMETALLIQUES A BASE DE Ru.....	48
II.5/- Les complexes organométalliques étudiés dans la thèse.....	49
II.5.1/- Organométalliques à base de Ruthénium	49
II.5.2/-Présentation des deux composés étudiés	44
II.5.3/- Etat de l'art des deux composés étudiés	55
II.6.1/- Organométalliques à base de Platine.....	57
II.6.1.1/- Définition de Platine	57
II.6.1.2/- Degrés d'oxydation de Platine	58
II.6.1.3/- Complexe à base de Platine étudié	58
II.6.2/-Complexe à base de Platine étudié.....	58
II.6.1.1/- Présentation de complexe de platine	59

II.6.1.2/- Etat de l'art des deux composés étudiés	59
Conclusion	63
Bibliographie	64
Chapitre III : Techniques Expérimentales Pour la Caractérisation Optique Non Linéaire	71
Introduction	71
III.1/- Technique de caractérisation optique non linéaire du deuxième ordre	71
III.1.1/- Définition.....	71
III.1.2 /- Génération de second harmonique (SHG)	71
III.1.3/- Dispositif expérimental	793
....793	
III.2/- Propagation d'une onde non linéaire dans un milieu diélectrique	75
III.2.1/- Equation de propagation d'une onde	75
<i>III.2.1.a/- cas d'un cristal</i>	76
<i>III.2.1.b/- cas d'une couche mince</i>	76
III.2.2/- Modèles théoriques destinés au calcul de la susceptibilité non linéaire de deuxième ordre.....	77
<i>III-2-1/- Modèle d'Herman et Hayden</i>	78
<i>III-2-2 /- Modèle de Lee</i>	79
<i>III-2-3/ - Modèle de Kurtz et Jerpahrgnon</i>	80
III.3/ - Génération de troisième harmonique (THG)	82
III.3.1/- Définition générale	82
III.3.2/- Principe de la génération de troisième harmonique	82
III.3.4/ -Modèles théoriques destinés au calcul de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre	83
<i>III-4-4-1/- Modèle de Kubodera et Koboyachi</i>	84
<i>III-4-4-2/ - Modèle de Kajzar et Messier</i>	84
III.4/- Technique Z-Scan	85
III.4.1/ -Introduction	85
III.4.2/ - La méthode par transmission (Z-scan)	86
III.4.3/ -Transmission non linéaire	87
III.4.4/ -La technique (Z-scan)	88

III.4.4.1/-Principe de technique Z-Scan	89
III.4.4.2/-Dispositif expérimental	89
III-5-4-3/- Open Z-Scan	91
III-5-4-4/- Closed Z-Scan.....	94
III.5 /- Technique de dépôt spin-coating des couches minces.....	97
III.5.1/- définition de la technique	97
III.5.2/-Principe de la méthode spin-coating	98
III.6 /- Technique « Corona poling »	98
Conclusion.....	99
Bibliographie	101
Chapitre IV : Résultats Expérimentaux.....	107
Introduction	107
IV.1/-Préparation des molécules (synthèse)	107
IV.1.1/- Synthèse du ligand PS 105 (La)	107
IV.1.2/- Synthèse du ligand PS 187 (B).....	109
IV.2 /- CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES STRUCTURES A BASE DE RUTHENIUM	110
IV-2-1/-Etude spectroscopique UV –Vis des composés étudiés	111
IV-2-2/-Caractérisation optique non linéaire des structures (Méthode z-scan).....	113
IV.3/-CARACTERISATION DES COMPOSES A BASE DE RU EN COUCHES MINCES	124
IV.3.1/- Préparation des films de couches minces	124
IV.3.2/- Caractérisation spectroscopique des films	124
IV.3.3/- Caractérisation des composés étudiés en couches minces par Z-scan	126
IV.4 / - CARACTERISATION OPTIQUE NON LINEAIRE DES COMPOSES PAR LA TECHNIQUE (THG ET SHG).....	129
IV4.1. / -Génération de troisième harmonique	129
IV.4.2/ Génération de la seconde harmonique	132
IV.5./CARACTERISATION ONL DE COMPLEXE DE PLATINE(C).....	134

<i>IV.5.1/- Présentions de composé.....</i>	134
<i>IV.5.2/- Préparation des films de couches minces</i>	135
<i>IV.5.3/- Synthèse de complexe</i>	135
<i>IV.5.4/- Caractérisation spectroscopique des films de Platine (C).....</i>	136
<i>IV.5.5/- Caractérisation ONL du complexe de platine.....</i>	137
Conclusion.....	139
Bibliographie.....	140
CONCLUSION GENERALE... ..	145

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au cours de ces dernières années, une grande attention a été accordée à la recherche de nouveaux matériaux pour des applications en optique non linéaire (ONL). Les matériaux présentant de grandes hyperpolarisations ont un fort potentiel et pourraient être utilisés pour l'optique non linéaire ; l'optoélectronique et une grande variété de dispositifs optiques [1-2].

Actuellement, les laboratoires de recherche en ingénierie moléculaire, essayent d'arriver à développer une série de composés organiques basés sur les molécules conjuguées, dont la structure est donnée par les systèmes aromatiques de liaisons C – C doubles ou triples.

Le choix d'une telle catégorie de matériaux organiques pour l'ingénierie moléculaire, réside dans le fait qu'il est possible d'aboutir à un matériau avec des propriétés optiques importantes et une non-linéarité très élevée, un très grand moment dipolaire, une polarisabilité et hyper polarisabilités très intéressantes [3,4]; Surtout lorsqu'il s'agit des polymères à cristaux liquides, cristaux moléculaires, les composites organiques et inorganiques, et surtout les composés organométalliques [5.6].

Plusieurs classes de complexes métalliques ont donc été systématiquement étudiées pour l'ONL. Ces composés montrent une grande coordination et polarisation des orbitales. En fait, les orbitales de ligand et de métal peuvent interagir fortement, soit à l'état fondamental, soit dans les états excités ce qui permet d'avoir une réponse non-linéaire optique très élevée (polarisation de deuxième et troisième ordre) résultant d'une structure électronique et une géométrie moléculaire adéquate comprenant des systèmes donneurs et accepteurs d'électrons [7] reliés par un système π -conjugué (chromophores de type push-pull) tels que les organométalliques à base de ruthénium (Ru) et de platine (Pt) [8].

Le ruthénium et le platine sont parmi les métaux de transition qui présentent une vaste gamme de complexation avec des ions de métaux, une combinaison idéale et stable, une bonne flexibilité électronique des composés avec tous les types imaginables de ligand [9] cette stabilité est relativement due au développement de l'accessibilité synthétique soutenue de la gamme des états d'oxydation formelles disponibles pour ces métaux.

Aussi, Ce type de structures π -conjuguées permet de changer le régime de transfert du courant entre deux électrodes facilitant ainsi le transport du courant, par l'insertion de charges sur les molécules ce qui les rend des matériaux organométalliques très intéressants pour développer de nouveaux matériaux pour ONL utilisés dans des domaines variés tels que :

l'optoélectronique (cellules photovoltaïques, cellules solaires sensibilisées par des colorants, diodes électroluminescentes, volt-ampérométrie cyclique...) [10], l'optique non-linéaire (limitation optique, stockage optique, micro fabrication [11]. En plus de leurs intérêts chimiques pour les applications pratiques importantes, y compris la catalyse [12], la médecine, la cancérologie et la biomédecine [13]. De telles applications impliquent un transfert de charge dans des systèmes π étendu de type (donneur-accepteur) comprenant des entités de propriétés photochromes intéressantes et d'absorption multi-photonique démontrée (absorbeurs à deux photons).

L'objectif recherché dans la présente thèse s'inscrit sur ce contexte ; ou nous essayons de développer de nouveaux complexes organométalliques à base de ruthénium et de platine possédant des propriétés de photochromisme et d'absorption à deux photons, une susceptibilité non linéaire de deuxième et troisième ordre remarquable. Ces complexes ont été étudiés pour des applications en stockage optique en 3D, nano-fabrication, le traitement médical, le domaine de l'imagerie par fluorescence et télécommunications.

On s'est intéressé à la synthèse et la caractérisation ONL de nouvelles familles de complexes à base (Pt, Ru) possédants une bonne photosensibilité, très actifs en absorption à deux photons [14]. Ces complexes ont un fort transfert de charge intermoléculaire donné par le groupe dibutylamino comme un donneur d'électrons et une 2,2'-bipyridine comme accepteur avec des principales transitions électroniques de type MLCT (Metal Ligand Charge Transfert) [15].

L'irradiation avec une source intense dans n'importe quelle bande d'absorption du complexe est très rapide ($< \text{ps}$) menant ainsi à une forte non linéarité optique, ce qui permet de développer la susceptibilité non linéaire d'ordre deux et trois d'où l'intérêt de ces complexes pour des applications comme les commutateurs optiques, modulateurs, le processus de mélanges de fréquences, des capteurs optiques, des circuits intégrés, en télécommunications informatique optique [2].

Au cours de cette thèse, on va essayer tout d'abord de se focaliser sur l'étude, la synthèse et la caractérisation des propriétés optiques non linéaires de deux composés organométalliques à base de ruthénium (ligand A et complexe B) de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2$ par l'application de certaines techniques de caractérisation ONL (Z-scan, THG, SHG) puis une autre étude sera dédiée à l'étude de la caractérisation optique non linéaire d'une autre structure à base de platine (C) de type $[(\text{tBu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})^2\text{-Pt}(\text{tBu}_3\text{-tpy})]^2$ selon le plan suivant :

Dans le premier chapitre, on a essayé d'exposer les notions de base nécessaire à la compréhension de l'optique non linéaire. En commence tout d'abord à expliquer quelques phénomènes de l'optique non linéaire ainsi que le principe de propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu optique non linéaire. Ensuite, nous allons exprimer les différentes conditions pour obtenir des effets non linéaires très efficaces dans des matériaux possédant des fortes susceptibilités non linéaires.

Dans le second chapitre, nous allons décrire les complexes organométalliques et spécialement à base de Ruthénium et leurs propriétés photo physiques et physico-chimiques surtout dans le domaine de l'optique non linéaire. Ensuite on passe et l'étude de la deuxième structure organométallique donnée par le Platine.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons différentes les techniques expérimentales et théoriques nécessaire à la détermination des principaux paramètres non linéaires hyper polarisabilité de nos composés.

Dans le quatrième chapitre , nous exposons en détails tous les résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation optique non linéaire de deuxième et troisième ordre de deux complexes organométalliques étudiés ; nous commençons par l'étude des propriétés physico-chimiques par spectroscopie UV-vis et plus particulièrement le transfert de charge dans les deux matériaux et son impact sur le groupe donneur et accepteur Osera présenté [16-17] Ensuite on passe à l'application des techniques Z-Scan, THG et SHG pour le cas de deux composés, sous forme d'une solution et en couches minces. Toutes ces techniques ainsi que les résultats obtenus seront décrits en détails.

Enfin, une conclusion générale clôtura cette thèse pour décrire l'importance des organométalliques étudiées ainsi que les perspectives qui en découlent.

Bibliographie

- [1]- Coufal, H.; Burr, G. W., *Optical data storage*. International trends in optics, 1. (2002).
- [2]- Keyes, R. W., *Physical Limits in Digital Electronics*. Proceeding of the IEEE, 63, 5, 740-767, (1975).
- [3]- Shen, Y. R., *The principles of nonlinear optics*. New York: John Wiley & Sons, Inc. (1984).
- [4]- Li. Zhitao, Dong Wang, Daniele Ramella, Hong Gao, Hui Cao, Yuzhen Zhao, Zongcheng Miao, Zhou Yang, Wanli He. *Double-cliquez sur la synthèse de polysiloxane de polymères optiques non linéaires du troisième ordre avec des chromophores donneurs-accepteurs*. Polymer Chemistry, 11, 17, 3046-3053, (2020).
- [5]- Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V., *Photochemistry and photophysics of coordination compounds: ruthenium*. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Springer: 117-214, (2007).
- [6]- D.S. Chemla, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Elsevier, (2012).
- [7]- B. Kulyk, A.P. Kerasidou, L. Soumahoro, C. Moussallem, F. Gohier, P. Frère, B. Sahraoui, *Optimization and diagnostic of nonlinear optical features of π conjugatedbenzodifuran-based derivatives*, RSC Adv., 6, 14439–14447, (2006).
- [8]- G. Ulrich, R. Ziessel, *Functional dyes: bipyridines and bipyrimidine based boradiazaindacene*, Tetrahedron Lett, 2004, 45, pp 1949–1953, (2013).
- [9]- He, G. S.; Yuan, L.; Cheng, N.; Bhawalkar, J. D.; Prasad, P. N.; Brott, L. L.; Clarson, S. J.; Reinhardt, B. A., *Nonlinear optical properties of a new chromophore*. JOSA B, 14 ,5 1079-1087, (1997).
- [10]- Zhou, G.-J.; Wong, W.-Y., *Organometallic acetylides of PtII, AuI and HgII as new generation optical power limiting materials*. Chemical Society Reviews ,40 ,5, 2541-2566 , (2011).
- [11]- Dy, J. T.; Maeda, R.; Nagatsuka, Y.; Ogawa, K.; Kamada, K.; Ohta, K.; Kobuke, Y., *A photochromic porphyrin–perinaphthothioindigo conjugate and its two-photon absorption properties*. Chem. Commun. 77,5170-5172, (2007).
- [12]- Feuvrie, C.; Maury, O.; Le Bozec, H.; Ledoux, I.; Morrall, J. P.; Dalton, G. T.; Samoc, M.; Humphrey, M. G., *Nonlinear optical and two-photon absorption properties of octupolar tris (bipyridyl) metal complexes*. The Journal of Physical Chemistry A, 111, 37, 8980-8985, (2007).
- [13]- Savel, P.; Akdas-Kilig, H.; Malval, J.-P.; Spangenberg, A.; Roisnel, T.; Fillaut, J.-L., *Metal-induced dimensionality tuning in a series of bipyrimidine-based ligands: a tool to enhance two-photon absorption*. Journal of Materials Chemistry, (2014).
- [14]- N.S., Makarov, M. Drobizhev, A. Rebane, *Two-photon absorption standards in the 550–1600 nm excitation wavelength range*, Opt. Express, 16, 4029–4047, (2008).

[15]- J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, Springer Science & Business Media, (2012).

[16]- Z-Y. Bian, Ma. Furue; *Synthesis and spectroscopic and electrochemical properties of new ligand 1,3-bis(4-methyl-2,20-bipyridin-4-yl)propan-2-one and its ruthenium(II) complexes*. *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 32-34, (2009).

[17]- M. Omrani, *Contribution à l'étude des éléments du groupe du platine en milieu urbain et péri-urbain*, Thèse de Doctorat, Univ de Nantes, France, (2019)

Chapitre I :

Optique Non Linéaire

INTRODUCTION.

La lumière est définie dans l'histoire de la physique comme étant le milieu le plus principalement portant plus d'information sur tout qui nous entoure. Au départ, ces origines ont été limitées au soleil brillant de jour et aux éclaires des étoiles de nuit.

Pour les scientifiques, la lumière est considérée comme un ensemble de rayons qui se propagent dans toutes les directions à partir d'une source ponctuelle bien déterminée. C'est la définition de Galilée [1] qui a décrit en premier lieu l'optique géométrique. Ensuite, et avec le développement de certains instruments optiques, d'autres phénomènes optiques apparaissent tel que l'expérience de fentes de Young. Aussi, le phénomène de réfraction de lumière expliqué par Fresnel [2] en suite, la notion des ondes électromagnétiques et les ondes acoustiques a été développer surtout leur interaction avec les milieux.

Puis, Maxwell a pu illustrer toutes les définitions sur les phénomènes de la polarisation, ainsi que les ondes électromagnétiques [3], en constituant ces fameuses équations décrivant le comportement ou précisément l'interaction de la lumière (onde électromagnétique) et le milieu donnant naissance au phénomène de polarisation [4].

Par la suite, les scientifiques ont pensé à mieux cerner ou maîtriser la lumière en allant plus profondément vers l'élément initial constituait la lumière qui est le photon le quantum qui a révéler d'autres propriétés physiques de la lumière qui ne peuvent pas être expliqués par l'optique géométrique. Et que seul l'optique ondulatoire ou l'optoélectronique qui peuvent expliquer les phénomènes de la lumière [5]. Mais la nature de la lumière n'a pas pu être bien définie surtout dans le cas d'une propagation d'une onde polarisée qu'après l'apparition des lasers dans les années 60 [6], ou l'optique en général a subi une révolution majeure de plusieurs phénomènes tel que : la polarisation de lumière, la cohérence spatiale et temporelle, la notion de photon.

En 1961, les premiers effets de l'optique non linéaire ont été mis en évidence par Franken [7] par la génération d'une seconde harmonique à travers un cristal de quartz en utilisant un laser pulsé à rubis d'une longueur d'onde de 6943 \AA

I.1 /- L'OPTIQUE NON LINEAIRE.

L'optique non linéaire est un phénomène qui se présente lors de l'interaction d'une lumière de forte puissance avec la matière, ce qui permet d'étudier la relation entre les propriétés optiques de ce matériau en fonction de la lumière d'excitation .ces propriétés peuvent être : l'absorption, l'indice de réfraction..., contrairement à l'optique linéaire ou ces propriétés sont indépendantes de l'excitation [7]. Donc, l'optique non linéaire permet l'apparition de nouveaux processus comme la génération de nouvelles fréquences, l'auto focalisation du faisceau laser, l'effet Kerr qui peuvent être très utile à la réalisation de nombreux dispositifs.

L'optique non linéaire ou (ONL) consiste un large domaine d'applications dans les matériaux son principe de base et d'étudier l'effet d'un Champ électromécanique de forte intensité (laser) sur une structure en modifiant les propriétés électriques et électroniques de ce matériau [8].

Les effets de l'optique non linéaire ont été observés pour la première fois en 1960 avec l'apparition du laser ou Franken [9] a pu mettre en évidence la génération de deuxième harmonique puis la génération ou de troisième harmonique en 1962[10].

I.1.1 /- La réponse optique non linéaire.

Parmi les phénomènes d'interactions entre la lumière et la matière, nous trouvons les interactions classiques telles que : la réflexion, la réfraction et la diffusion.

Dans ces phénomènes, l'intensité lumineuse transmise par le milieu est forcément proportionnelle à l'intensité de la lumière incidente (excitation) ; ce qui n'est pas évident lorsque la source d'excitation est une lumière très intense (cas des lasers) ou l'intensité de lumière transmise n'est pas linéairement proportionnelle à celle incidente.et les propriétés optiques variés en fonction des puissances supérieures (Carré, cube.....) de l'intensité d'incidence.

I.1.2 /- Champ électromagnétique dans la matière.

Le comportement d'un champ électromagnétique à travers le milieu matériel peut être décrit par la théorie des champs pertinents qui sont donnés par le champ électrique E et le champ magnétique B ainsi que la densité de charges et la densité de courant la densité

polarisation,etc. c'est les éléments essentielles qui décrit la polarisation de la lumière (onde électromagnétique) dans la matière.

Ces caractéristiques représentent les fluctuations spatio- temporelle à l'échelle moléculaire ou atomique sur un volume de matière d'un milieu continu à condition que la longueur d'onde électromagnétique soit très grande devant les dimensions atomiques.

Donc, le champ électrique E et magnétique B permet de décrire l'influence de champ électromagnétique sur la matière en faisant appel à d'autres paramètres qui sont : le vecteur déplacement électrique D, le vecteur B qui représente l'induction magnétique et le vecteur J qui est la densité de courant électrique. Ces paramètres décrivent une variation spatio-temporelle de l'onde électromagnétique qui donc dépend du vecteur position r et du temps t [11].

I.1.3 /- Equations de Maxwell.

Pour mieux décrire l'évolution d'une onde électromagnétique dans un milieu dépourvu de charge (zéro charge et zéro courant) Maxwell exprima ces idées en les regroupant dans ces quatre fameuses équations [6] qui s'écrivent sous la forme générale suivante :

$$\operatorname{div}\vec{D}(\vec{r},t) = \rho(\vec{r},t) \quad (1.1)$$

Où ρ : est la densité de charges.

$$\operatorname{div}\vec{B}(\vec{r},t) = 0 \quad (1.2)$$

$$\operatorname{rot}\vec{E}(\vec{r},t) = -\frac{\partial\vec{B}(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\operatorname{rot}\vec{H}(\vec{r},t) = \frac{\partial\vec{D}(\vec{r},t)}{\partial t} + \vec{J}(\vec{r},t) \quad (1.4)$$

On suppose que le milieu étudié soit non magnétique, donc \vec{H} et \vec{B} son reliés par la relation suivante :

$$\vec{B}(\vec{r},t) = \mu_0\vec{H}(\vec{r},t) \quad (1.5)$$

Autrement dit, la perméabilité magnétique est identique à celle du vide, et la première relation constitutive de Maxwell s'exprime comme suit :

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = c_0 \vec{\epsilon}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t)$$

(1.6)

Ou : \vec{P} est la polarisation électrique.

Pour un milieu sans charges et électriquement neutre, donc ρ et \vec{J} sont nulles, les équations de maxwell se réduit en [12]

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \end{cases} \quad (1.7)$$

Et les deux équations des champs électrique et magnétique s'écrivent sous la forme suivante :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (1.8)$$

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (1.9)$$

Ou \vec{P} : la polarisation électrique.

\vec{M} : La polarisation magnétique.

Pour un milieu diélectrique ($\vec{M} = 0$) on aura

$$\vec{B} = \vec{H} \quad (1.10)$$

En remplaçant la valeur ($\vec{B} = \vec{H}$) dans les équations constitutives de Maxwell, on obtient :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.11)$$

Et en remplaçant la valeur de l'induction électrique \vec{D} par son expression on obtient [7]

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (1.12)$$

Cette équation décrit la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel ou plus précisément l'équation d'onde en (ONL) [12].

I.2 /- ORIGINE DE LA NON LINEARITE OPTIQUE.

Pour mieux cerner l'origine physique du non linéarité optique, on considère que le milieu matériel est un ensemble de particules chargées données par les électrons et les ions (cas moléculaire).

Sous l'action d'un champ électrique, on aura une excitation des charges ce qui induit leurs déplacement en suivant le sens de champ électrique pour les charges positives tandis que les charges négatives se déplacent dans le sens opposé. Ce qui permet le passage de courant dans le cas où la nature du matériau est conducteur [13].

Pour le cas où le milieu est diélectrique, les particules chargées sont liées et forment entre eux un grille élastique et on considère leurs de placement est transitoire. Car ils s'éloignent légèrement de leurs positions d'origine. de plus leurs petits déplacements élémentaires se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire [14] (puisque les charges positives se déplacent dans le sens opposé des charges négatives) dans le matériau, autrement dit, le champ électrique induit une polarisation dans un matériau dit diélectrique.

Si on suppose que la masse des électrons est négligeable devant celles des ions, dans ce cas, on considère que les déplacements des électrons sont considérables ce qui permet de décrire les mouvements mécanique d'un électron de masse « m » et de charge « e » lié à son cœur par un ressort et orienté dans une direction qui correspond à la direction du champ électrique.

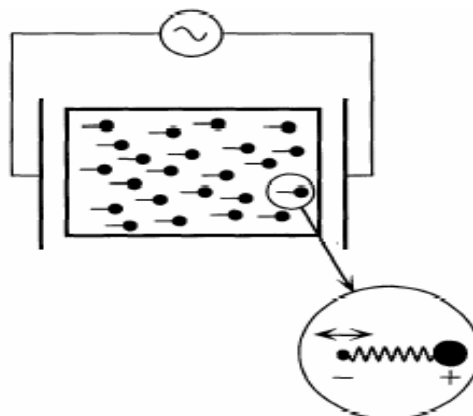


Figure 1.1 : mouvement des particules chargées dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique de fréquence ω .

La variation de déplacements d'électron ou l'écart dit « x » sous l'effet du champ électrique E(t) [14] subit l'équation de Newton de type

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial x}{\partial t} + \omega_0^2 x + \left(\xi^{(2)} x^2 + \xi^{(3)} x^3 + \dots \right) = -\frac{e}{m} \vec{E}(t) \quad (1.13)$$

Ou ω_0 : la fréquence de résonance d'élection.

γ : Taux d'amortissement lie au rayonnement dipolaire.

Le deuxième terme de l'équation (1.13) correspond à la force de Coulomb exercée par le champ électrique sur l'électron induisant une oscillation du système.

Si on considère en premier lieu que les termes $\xi^{(2)} x^2$ et $\xi^{(3)} x^3$ sont négligées, l'équation du mouvement harmonique oscillant amorti est donnée sous la forme

$$\frac{d^2 r(t)}{dt^2} + 2\gamma \frac{dr(t)}{dt} + \omega_0^2 r(t) = -\frac{e}{m} \vec{E}(r,t) \quad (1.14)$$

La solution de cette équation est donnée par

$$r(t) = -\frac{e}{m} \frac{\vec{E}(r,t)}{\omega_0^2 - 2i\gamma\omega - \omega^2} + c \quad (1.15)$$

Ou c : complexe conjugué.

Si le système contient N électrons, leurs contributions fait augmenter la polarisation induite de la façon suivante :

$$P(t) = -N.e.r(t) \quad (1.16)$$

La variation de la polarisation induite conduit à une modification de la susceptibilité linéaire qui s'exprime sous la forme suivante [15]

$$x^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - 2i\gamma\omega - \omega^2)} \quad (1.17)$$

Cette grandeur est généralement une grandeur complexe qui dépend de la fréquence ω et la constante diélectrique du milieu à la même fréquence et l'indice du milieu où

$$\varepsilon_{\omega} = n_{\omega}^2 + 1 + 4\pi x^{(1)}(\omega) \quad (1.18)$$

Où : $x^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire dont les deux composantes réelle et imaginaire sont données par [16]

$$\begin{cases} \text{Re}[x^{(1)}(\omega)] = \frac{Ne^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\gamma\omega)^2} \\ \text{Im}[x^{(1)}(\omega)] = \frac{Ne^2}{m} \frac{2\gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\gamma\omega)^2} \end{cases} \quad (1.19)$$

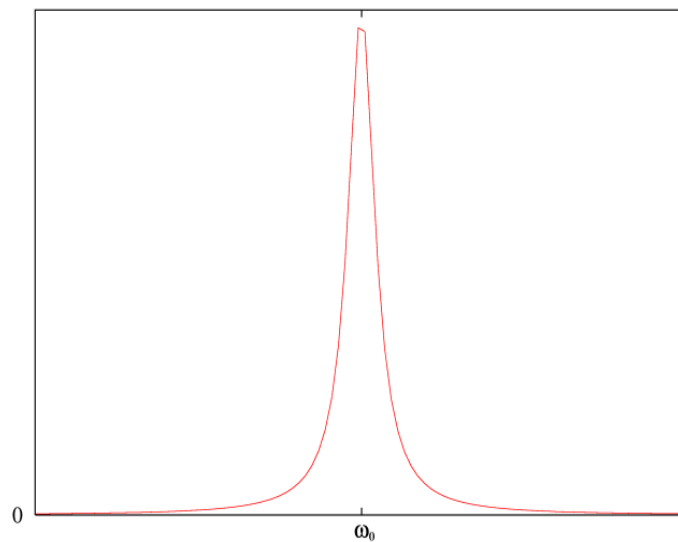


Figure 1.2 : *Partie imaginaire de la susceptibilité linéaire d'un oscillateur de fréquence propre ω_0 au voisinage de ω_0*

La figure (1.2) illustre la partie imaginaire du $x^{(1)}$ au voisinage de ω_0 . De la figure, on constate aussi que l'absorption est maximale à $\omega = \omega_0$; C.-à-d. près de la résonance où le matériau absorbe le maximum d'intensité lumineuse.

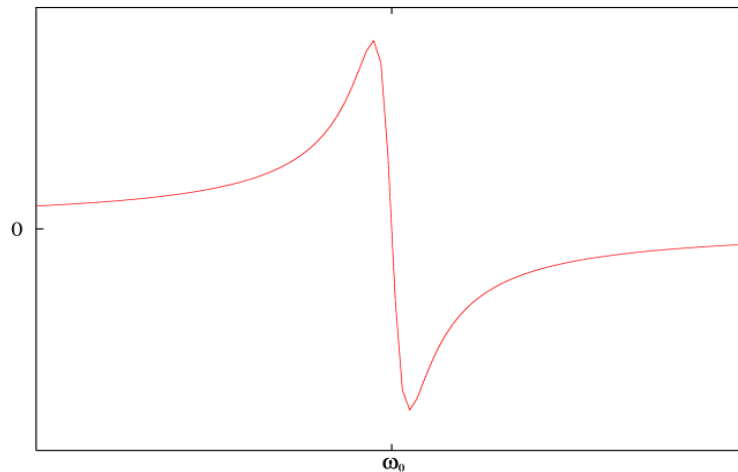


Figure 1.3 : Partie réelle de la susceptibilité linéaire d'un oscillateur de fréquence propre ω_0 au voisinage de ω_0 .

La figure (1.3) illustre la partie réelle du $x^{(1)}$ autour de la résonance ω_0 , on peut constater le déphasage entre le champ appliqué et la polarisation de la molécule.

- Pour $\text{Re}[x^{(1)}(\omega)] \geq 0$, le retard est maximal avant ω_0 .
- Pour $\text{Re}[x^{(1)}(\omega)] \leq 0$ au-delà de ω_0 , on aura une avance phase de polarisation.

I.3 /- INDICE DE REFRACTION.

I.3.1 /- Indice de réfraction linéaire.

Il est très important de décrire cet élément qui est indispensable dans l'optique non linéaire ; en utilisant la conversion d'Einstein sur la somme des indices répétés [17-18] ou le déplacement électrique D soit relié au champ électrique E par la relation suivante

$$D_i = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{rij} \cdot E_j \quad (1.20)$$

ϵ_0 : La permittivité du vide.

ϵ_r : est la permittivité électrique relative ; pour un milieu anisotrope, elle est reliée à l'indice de réfraction par la relation suivante :

$$\epsilon_{rij} = n_{ij}^2 \quad (1.21)$$

L'indice de réfraction peut être relié à la susceptibilité linéaire du matériau par la relation :

$$n_{ij}^2 = \epsilon_{rij} = 1 + \chi_{ij}^{(1)} \quad (1.22)$$

I.3.2 /- Indice de réfraction non linéaire.

L'indice de réfraction du milieu peut s'exprimer par la relation suivante

$$n = n_0 + n_2 I + \dots \quad (1.23)$$

Où n_0 : indice de réfraction linéaire.

I : Intensité lumineuse du faisceau laser d'excitation.

$n_2 I$: Correction sur l'indice de réfraction.

$$n_0 = (1 + \chi_1)^{1/2} \quad (1.24)$$

$$n_2 = \frac{\chi_2}{2n_0} \quad (1.25)$$

$$I = \frac{E}{2} m^2 \quad (1.26)$$

La modification de l'indice de réfraction du milieu est due à la variation de l'intensité du champ électrique E ce qui peut se traduire par : l'effet Kerr optique [19]. Ce qui permet de varier aussi le terme (n_0) et ($n_2 I$) en fonction de la variation de l'intensité lumineuse du laser est rend la valeur de l'indice de réfraction non linéaire très faible surtout au voisinage de la résonance.

L'intensité lumineuse peut aussi être donnée par [20]

$$I = 2n_0 \epsilon_0 c |E(\omega)|^2 \quad (1.27)$$

Où l'indice de réfraction total peut s'exprimer en utilisant la contribution de description non linéaire sous la forme suivante

$$2\bar{n}_2 |E(\omega)|^2 = n_2 I \quad (1.28)$$

Où \bar{n}_2 et relié à n_2 par :

$$n_2 = \frac{\bar{n}_2}{n_0 \epsilon_0 c} \quad (1.29)$$

Ou n_2 est relié à la susceptibilité non linéaire d'ordre trois χ^3 par la relation :

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \chi^{(3)} \quad (1.30)$$

Numériquement, cette relation peut être représentée sous la forme [20]

$$n_2 \left(\frac{m^2}{W} \right) = \frac{283}{n_0^2} \chi^{(3)} \left(\frac{m^2}{V^2} \right) \quad (1.31)$$

La susceptibilité non linéaire est parfois exprimée en unité gaussienne ou la relation précédente s'écrit sous la forme :

$$n_2 \left(\frac{cm^2}{W} \right) = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} \cdot 10^7 \chi^{(3)} (esu) = \frac{0.0395}{n_0^2} \chi^{(3)} (esu) \quad (1.32)$$

L'indice de réfraction non linéaire peut être varié sous l'influence de certains processus physique qui varié la réponse non linéaire en développant soit la polarisation électrique, soit une orientation moléculaire, soit un effet thermique. Le tableau (I.1) illustre ces différents processus physiques.

Tableau 1.1 : Valeurs typiques de l'indice de réfraction non linéaire.

Processus	n_2 (cm ² /W)	$\chi_{11111}^{(3)}$	Réponse temporelle(Sec)
Polarisation Electronique	10^{-16}	10^{-22}	10^{-15}
Orientation moléculaire	10^{-14}	10^{-20}	10^{-12}
Electrostriction	10^{-14}	10^{-20}	10^{-9}
Absorption atomique	10^{-10}	10^{-16}	10^{-8}
Effet thermique Saturé	10^{-6}	10^{-12}	10^{-3}
Effet photo réfractif b	large	large	Dépend d'intensité

I.3.3 /-Variation de l'indice de réfraction.

L'indice de réfraction non linéaire peut être influencé sous l'effet de certains processus physiques qui peuvent être regroupées en

I.3.3.a /- les phénomènes d'origine électronique.

Ces phénomènes sont dus à la déformation des orbitales électroniques du noyau fixe de l'atome pour une excitation près de la résonance. Le temps de relaxation est de l'ordre de 10^{-7} (s) pour une transition dans le domaine du visible.

Pour les phénomènes non résonants, c'est-à-dire la fréquence optique loin de la fréquence de seuil d'absorption, le temps réponse varié dans l'intervalle de $[10^{-14} - 10^{-16}]$ (Sec) [21].

I.3.3.b /- les phénomènes d'origine thermique.

Cet effet est dû proprement aux propriétés thermiques du milieu, c-a-d, lorsque le milieu absorbe une onde électromagnétique, le cumul de photons à l'intérieur du milieu provoquent un échauffement local, ce qui induit à une variation de l'indice de réfraction.

L'effet thermique provoque une variation dont le temps de réponse est de l'ordre de ($\tau=10^{-1}$ s).

I.3.3.c /- les phénomènes non résonnants (nucléaires).

Ces phénomènes sont dus principalement à la variation ou la modification du mouvement du noyau du milieu suite à une forte excitation du champ. Ces effets sont observables dans les liquides où les molécules sont anisotropes [22].

Le temps de réponse pour un tel phénomène est de l'ordre de 10^{-12} s.

I.4 /- POLARISATION ET SUSCEPTIBILITE.

I.4. 1 /- La polarisation non linéaire.

Généralement, un milieu est considéré comme un ensemble de particules chargées (des électrons et des noyaux). Sous l'action d'un champ électrique E, ces particules se déplacent dans le même sens que celui du champ électrique, pour des charges positives, et dans le sens opposé pour les charges négatives

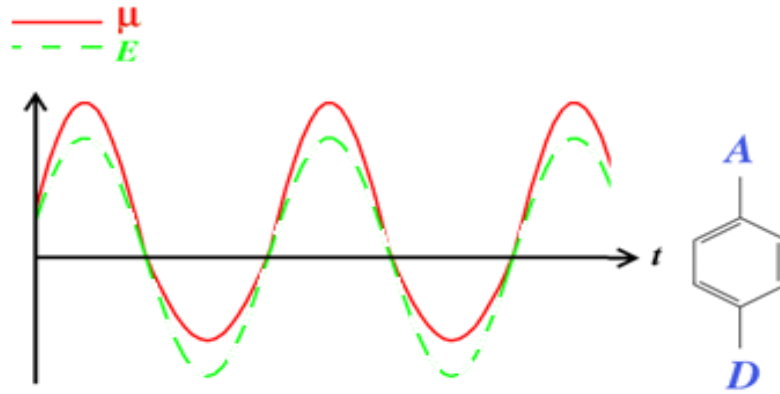


Figure 1.4 : Représentation qualitative de non linéarité de la réponse d'un matériau sous l'effet d'un champ électromagnétique intense E .

Pour le cas où le milieu est diélectrique, où les particules sont liées entre eux par des liaisons qui sont un peu élastiques. Cette élasticité représente ce qu'on appelle : une susceptibilité électrique ; c'est-à-dire, que le milieu considéré constitue un réseau de dipôle oscillant ou le déplacement des particules constituant ce réseau sous l'action du champ électrique est appelé : «la polarisation » qui peut être considérée linéaire dans le cas où la réponse du milieu est proportionnelle à l'intensité d'excitation est l'oscillation harmonique .la polarisation linéaire s'écrit sous la forme :

$$P_L^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (1.33)$$

Où ϵ_0 : Permittivité diélectrique du vide.

$\chi^{(1)}$: La susceptibilité électrique (tenseur d'ordre 2 en générale)

En effet. On peut considérer que la relation entre P et E est linéaire dans le cas où le champ électrique appliqué est faible ; mais avec l'augmentation de l'intensité du champ électrique appliqué (cas des lasers), cette relation devient non linéaire ce qui modifie la force de rappel exercée sur le noyau par l'électron.

Aussi, on peut dire que $\chi^{(1)}$ est un tenseur de deux rangs qui représente la susceptibilité linéaire relié directement à l'indice de réfraction linéaire du milieu qui peut être considéré un milieu à une absorption linéaire.

Lorsque l'intensité du champ électrique augmente .la réponse du milieu dans ce cas n'est plus linéaire .et il faut tenir compte d'autres phénomènes dites non linéaires qui peuvent

apparaître dans l'équation (1.32) ; ce qui permet de donner une nouvelle écriture à l'expression de la polarisation qui est une série de Taylor en fonction de l'intensité incidente où [23]

$$\vec{P} = \vec{P}_N + \vec{P}_{NL} \quad (1.34)$$

$$\vec{P} = \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E}}_{\vec{P}_N} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots}_{\vec{P}_{NL}} \quad (1.35)$$

Ou

$\chi^{(2)}$: est la susceptibilité non linéaire d'ordre deux, dépend de la symétrie du milieu son ordre de grandeur est [m / v].

$\chi^{(3)}$: est la susceptibilité non linéaire d'ordre trois. Cette elle quantité ne dépend pas de la symétrie des milieux car elle peut se manifesté dans les milieux possédants un centre d'inversion .cette gradueur à la dimension de l'inverse de carrée du champ ; son unité est [m² / v²].

I.4. 2 /- La polarisation macroscopique.

La connaissance de type de polarisation qui peut se produire au sein si du matériau suite à un type bien défini d'excitation, permet de mieux cerner le processus non linéaire qui peut être engendré par cette polarisation.

Cette polarisation peut générer plusieurs processus non linéaire à l'intérieur du matériau .il résulte donc, un nombre de contributions considérables des constituants élémentaires du matériau. Généralement, ces contributions s'additionne est décrit les amplitudes des transitions associées à chacun des constituants élémentaires ; est la polarisation P se développe en puissance du champ électrique comme suit [24-25]

$$\vec{P} = \vec{P}_i(\vec{r}, t) = \chi_{ij}^{(1)} \cdot \vec{E}_j(\vec{r}, t) + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot \vec{E}_j \cdot \vec{E}_k(\vec{r}, t) + \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot \vec{E}_j \cdot \vec{E}_k \cdot \vec{E}_l(\vec{r}, t) \quad (1.36)$$

Ou

$\chi_{ij}^{(1)}$: Est la susceptibilité électrique linéaire premier ordre ; ses composantes (réelle et imaginaire) dépend du facteur d'absorption linéaire α ainsi que l'indice de réfraction n, et par

conséquent, permet de décrire des phénomènes optiques linéaires tel que : la réflexion, la réfractionetc.

$\chi_{ijk}^{(2)}$: Est la susceptibilité électrique non linéaire de deuxième ordre, elle permet de décrire les phénomènes non linéaires tel que : la génération de second harmonique, l'effet Pockelsetc.

$\chi_{ijkl}^{(3)}$: Est la susceptibilité électrique linéaire de troisième ordre, (tenseur de 4 rangs), ses parties réelle et imaginaire sont reliées à l'indice de réfraction non linéaire n_2 et au facteur d'absorption non linéaire β , elle permet de décrire la génération de troisième harmonique, l'effet Kerr.

$\vec{E}_j, \vec{E}_k, \vec{E}_l$: Sont respectivement les composantes spatiales de l'intensité du champ électrique E.

I.4.3 /- La polarisation microscopique.

Dans un milieu constitué de N entités élémentaires et soumis à une forte excitation du champ électrique extérieur, chaque entité subit une interaction indépendante de l'autre entité constituant le même milieu avec la lumière ; ce qui permet de développer un moment dipolaire induit résultant de N entités.

En négligeant les interactions entre les entités du milieu elles-mêmes, ainsi que les moments dipolaires induits par chaque interaction ; le moment dipolaire dépend du champ électrique locale et pas celui associé à la lumière à cause de la polarisation, et par conséquent, la polarisation microscopique peut s'exprimer en fonction du champ électrique locale comme suit [26]

$$\vec{P} = N(\alpha \vec{E}_{loc} + \beta \vec{E}_{loc}^2 + \gamma \vec{E}_{loc}^3 + \dots) \quad (1.37)$$

Où

N : est nombre d'entités par unité de volume ou densité volumique.

α : le tenseur de polarisabilité linéaire.

β : Le tenseur de polarisabilité non linéaire d'ordre deux

γ : le tenseur d'hyperpolarisabilité non linéaire d'ordre trois.

I.5 /- LA SUSCEPTIBILITE NON LINEAIRE DE DEUXIEME ORDRE.

Si l'on considère une onde électromagnétique plane de pulsation ω et que se propage dans la direction des (z), cette onde peut s'écrire sous la forme suivante

$$E(z,t) = E(z)e^{-i\omega t} + c \quad (1.38)$$

Si cette onde se propage dans un milieu non linéaire .la polarisation non linéaire de deuxième ordre s'écrit

$$P_{2\omega}^{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_\omega \cdot E_\omega \quad (1.39)$$

En remplaçant E par sa valeur de l'expression précédente, on obtient :

$$P_{2\omega}^{NL}(t) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E \cdot E^* + \epsilon_0 \left[\chi^{(2)} \cdot (E^2 e^{-2i\omega t} + c) \right] \quad (1.40)$$

Ou l'apparition de la contribution de 2ω dans l'expression explique la génération d'une second harmonique (SHG) ou une susceptibilité non linéaire d'ordre deux.

Donc la génération de second harmonique consiste à générer une onde de pulsation double 2ω à partir d'une onde incidente d'une pulsation ω .comme le montre la figure (1.5)

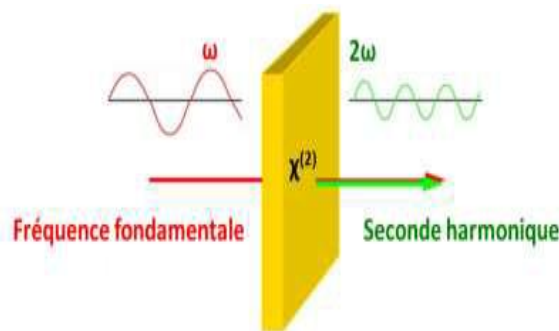


Figure 1.5 : Processus de génération de second harmonique

La génération de second harmonique est un phénomène qui se produit sur n'importe quel matériau même sur les verres qui sont amorphes après un poling (car le verre est un milieu Centro symétrique que ne présente pas de non linéarité d'ordre deux) ; mais une nouvelle distribution de charges va s'établir et durablement sous l'effet d'un fort champ électrostatique toute en générant un champ statique induit.

La susceptibilité diélectrique χ est tenseur de rang 3 constitué de 27 composantes selon les axes (x. y. z) qui peut être réduit en 18 composants en utilisant la caractéristiques de commutation tel que

$$\vec{E}_j(\omega).\vec{E}_k(\omega) = \vec{E}_k(\omega).\vec{E}_j(\omega) \quad (1.41)$$

Et la polarisation non linéaire avec ses trois composantes peut s'exprimer en [27]

$$\begin{bmatrix} P_x^{NL} \\ P_y^{NL} \\ P_z^{NL} \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega).E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega).E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega).E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.42)$$

En utilisant la notation décontractée mentionnée le tableau suivant

Tableau 1.2 : Tableau des valeurs de notation

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

On aboutit à :

$$\begin{bmatrix} P_x^{NL} \\ P_y^{NL} \\ P_z^{NL} \end{bmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega).E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega).E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega).E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.43)$$

I.6 /- LA SUSCEPTIBILITE NON LINEAIRE DE TROISIEME ORDRE.

Le tenseur de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre peut être décrit en considérant l'interaction de trois ondes monochromatiques planes, ou le champ électrique peut s'exprimé comme suit

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \vec{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + c \quad (1.44)$$

Ou encore, la polarisation électrique non linéaire de troisième ordre peut s'écrire sous la forme suivante

$$\vec{P}^{(3)}(t) = \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot \vec{E}_j \cdot \vec{E}_k \cdot \vec{E}_l(t) \quad (1.45)$$

La polarisation non linéaire d'ordre trois est un tenseur de rang 4 qui contient 44 composantes dont la moitié (22 composantes) se propagent dans la même direction que les ondes en interaction où (i, j, k, l) sont respectivement les axes cristallographiques du milieu non linéaire d'interaction schématisé dans la figure (1.6).

Donc, le tenseur de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre, et en considérant que le milieu est isotrope et possédant une caractéristique de symétrie comme suite [28]

$$\left[\begin{array}{l} \chi^3_{xxxx} = \chi^3_{yyyy} = \chi^3_{zzzz} = \chi^3_{xxyy} + \chi^3_{yyxx} + \chi^3_{xyyx} \\ \chi^3_{yyzz} = \chi^3_{zzyy} = \chi^3_{zzxx} = \chi^3_{xxzz} = \chi^3_{xxyy} = \chi^3_{yyzz} \\ \chi^3_{yzzy} = \chi^3_{zyzy} = \chi^3_{zxzx} = \chi^3_{xzxz} = \chi^3_{xyxy} = \chi^3_{yxxy} \\ \chi^3_{yzzy} = \chi^3_{zyzy} = \chi^3_{zxzx} = \chi^3_{xzxz} = \chi^3_{xyxy} = \chi^3_{yxxy} \end{array} \right] \quad (1.46)$$

I.7 /- LES EFFETS OPTIQUES NON LINEAIRES.

I.7.1 /-Définition :

Dans l'optique non linéaire plusieurs systèmes optiques font appel à des nombreux effets non optiques soit d'ordre deux ou d'ordre trois [29].

L'ensemble de ces effets sont regroupés selon leurs principes dans le tableau (1.2)

Tableau 1.3 : Quelques effets optiques non-linéaires d'ordre deux et trois.

Effets non-linéaire d'ordre deux	Effets non-linéaires d'ordre trois
Somme de fréquence	Diffusion Raman stimulée
Différence de fréquence	Absorption à deux photons
Génération de second harmonique	Génération de troisième harmonique
Amplification paramétrique	Biréfringence optiquement induite
Effet électro-optique (Pockels)	Effet électro-optique (Kerr)
Effet magnéto-optique	GSH électriquement induite (poling)

Et par conséquent, deux principaux effets peuvent apparaître, les processus non linéaire de deuxième ordre tel que : la génération de second harmonique, l'effet Pockels, somme et différence de fréquence .doublage de fréquence....etc. Et des effets non linéaires de troisième ordre tel que : la génération de troisième harmonique, triplage de fréquence, l'absorption à deux photons .l'effet Kerr optique ...etc.

I.7.2 /- Le processus d'absorption à deux photons.

L'absorption à deux photons ou (ADP) est un processus non-linéaire de troisième ordre qui dépend de la partie imaginaire de la susceptibilité des non-linéarités d'ordres impairs. Ce phénomène a été décrit théoriquement pour la première fois en 1930 par Maria Goeppert-Mayer [30] ; puis c'est en 1960 avec l'avènement du laser ce processus a connu une grande révolution en application expérimentale dans plusieurs domaines tel que : la médecine [31], l'électronique ; le stockage de l'information et l'imagerie [32], nano. Fabrication [33] ...

Le principe de base de l'ADP consiste à l'absorption de deux photons simultanément suite à une excitation lumineuse intense (laser) ce qui permet au système de passer d'un état quantique fondamental à un état excité d'énergie plus élevée (soit d'un niveau de la bande de valence à la bande de conduction) [34]. La figure (1.6) illustre l'absorption de deux photons (ADP)

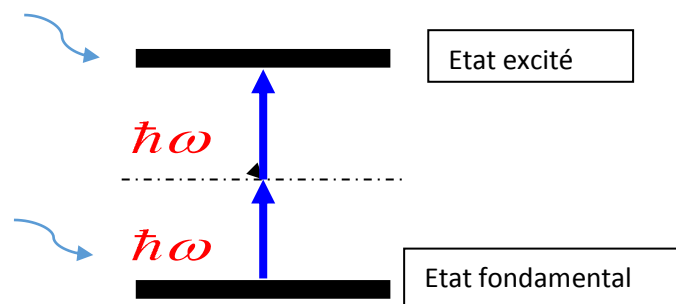


Figure 1.6 : Processus l'absorption à deux photons

Ce processus est décrit par la partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre : $\text{Im}\{\chi^3\}$ alors que la partie réelle $\text{Re}\{\chi^3\}$ est reliée à l'indice de réfraction non linéaire n_2 .

En absorption à deux photons, les initiées présentent des propriétés photochromiques très remarquables permettant en intégrer avec une photo absorption multiple de générer une fluorescence induite par les propriétés intrinsèques de ces entités appelée la photo polymérisation qui n'a lieu qu'au point focal du laser. Cette propriété tridimensionnelle est très intéressante surtout dans la fabrication de micro-objets voir figure (1.7).

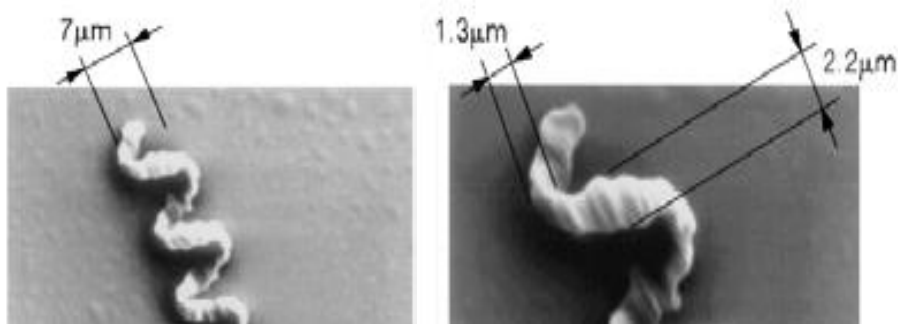


Figure 1.7 : Structures fabriquées par photopolymérisation à deux photons

I.7.3 / - Génération de second harmonique.

Dans ce cas, deux photons qui proviennent de la même source d'excitation et de même pulsation ω propagation pour chacun ainsi que la même direction de propagation, pour chaque photon on a : $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, les amplitudes $E_1 = E_2 = E$.

Le principe de base de cette technique, consiste à générer une onde de pulsation 2ω à partir d'un rayonnement incident de pulsation ω . généralement ce processus se manifeste dans les matériaux non Centro-symétriques, la figure (1.8) schématise le digramme énergétique de processus [35].

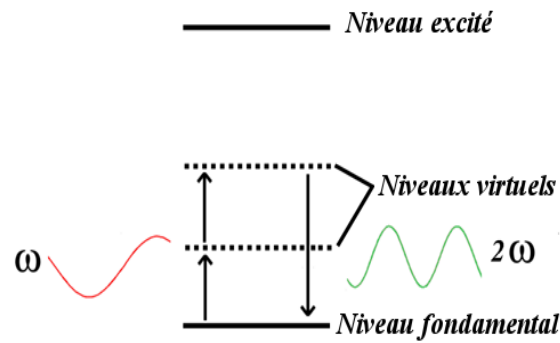


Figure 1.8 : Diagramme énergétique de la génération de second harmonique.

Et l'amplitude de l'onde générée s'écrit sous la forme :

$$E^2(\omega, \omega) = 2E \cos(2\omega t) + 2E^2 \quad (1.47)$$

Où on peut distinguer deux termes qui sont :

- ❖ Le terme de polarisation macroscopique statique autrement dit la réfraction optique qui est $2E^2$.
- ❖ Le terme expliquant la génération de second harmonique fréquentiel: $2E \cos(2\omega t)$.

I.7.4 /- Longueur de cohérence.

Pendant la réalisation d'un processus non linéaire de second ordre, le rendement ou l'efficacité du processus peut être important comme il peut être réduit. Donc, dans un milieu non linéaire de longueur L dont il propage une onde électromagnétique générant ainsi une second harmonique associée. L'efficacité pour une telle génération, le facteur d'efficacité de conversion η qui est le rapport entre l'intensité de l'onde incidente F et de l'intensité de la second harmonique générée par :

$$\eta(L) = \frac{I_{2\omega}(L)}{I_{\omega}(0)} \quad (1.48)$$

Si la polarisation non linéaire et la SH sont en accord de phase c.-à-d., que Δk est nul, l'évolution de η en fonction de L est périodique comme le montre la figure (1-8) et atteint sa valeur maximale pour une longueur de propagation bien définie appelée longueur de cohérence L_c qui s'exprime par la formule suivante :

$$L_c = \pi / \Delta k = \frac{\lambda}{4} [n(2\omega) - n(\omega)] \quad (1.49)$$

Donc la longueur de cohérence est une grandeur en fonction de l'angle d'incidence qui définit le déphasage entre l'onde libre et l'onde liée [36]

$$\text{Où : } \Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} \quad (1.50)$$

(Vecteur d'onde pour l'onde libre et l'onde liée respectivement).

n_{ω} : indice de réfraction de l'onde incidente.

$n_{2\omega}$: indice de réfraction de l'harmonique générée.

Cette grandeur varie de l'ordre de μm au 10 de μm et le tableau suivant illustre quelques L_c pour des cristaux connus [36]

Tableau 1.4 : Longueur de cohérences et indice de réfraction pour quelques cristaux connus.

Cristal	n_{ω} (à 1064nm)	$n_{2\omega}$ (à 532nm)	L_c (μm)
Quartz (SiO ₂)	1.5340	1.5470	20.4
KDP (KTiOPO ₄)	1.4837	1.4999	16.5
KTP (KH ₂ PO ₄)	1.7688	1.8149	5.8
LNO (LiNbO ₃)	2.2100	2.2830	3.6

1.7.5 /- Accord de phase.

L'accord de phase est une condition très importante pour la génération de second harmonique très efficace.

En général, l'accord de phase est obtenu dans le cas où la plupart des matériaux quadratiques sont biréfringents d'origine .donc pour réaliser cet accord de phase deux manières sont possibles [37].

Dans le premier cas, on polarise les deux photons à la fréquence ω identiquement soit suivant l'axe ordinaire ou extraordinaire d'où la génération d'un photon SH suivant la polarisation perpendiculaire et :

$$n_e(2\omega) = n_0(2\omega) \quad (1.51)$$

La relation (1.49) doit être vérifiée dans le cas d'un cristal uniaxe négatif, de même pour la relation (1.50) pour le cas d'un cristal uniaxe positif :

$$n_0(2\omega) = n_e(2\omega) \quad (1.52)$$

Dans le deuxième cas, on polarise les deux photons de pulsation ω perpendiculairement pour que le photon SH soit polarisé selon l'axe extraordinaire pour les cristaux uniaxe négatifs soit l'axe ordinaire pour les cristaux uniaxe positifs. Et par conséquent, la condition d'accord de phase s'écrit sous la forme :

$$n_e(2\omega) = \frac{1}{2}[n_0(\omega) + n_e(\omega)] \quad (1.53)$$

I.7.6 /- Quasi accord de phase.

Dans cette technique, le principe de base consiste à moduler périodiquement le coefficient non linéaire du matériau avec une période Λ [37] et l'enveloppe de la second harmonique générée s'écrit :

$$\frac{dA_{2\omega}(z)}{dz} = \frac{j\omega}{2n_{2\omega}c} \chi^{(2)}(z) \cdot A_{\omega}^2(z) e^{-j\Delta k z} \quad (1.54)$$

Et si on tient compte que de la période de modulation Λ , la susceptibilité non linéaire peut être décomposé en série de Fourier comme suit :

$$\chi^{(2)}(z) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} d_n e^{j\Delta k_n z} \quad (1.55)$$

Ou :

$$k_n = n - 2\pi/\Lambda \quad (1.56)$$

Et on obtient :

$$\frac{dA_{2\omega}(z)}{dz} = \frac{j\omega}{2n_{2\omega}c} \cdot A_{\omega}^2(z) \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} d_n e^{j(k_n - \Delta k)z} \quad (1.57)$$

Et après propagation le long d'une longueur L :

$$A_{2\omega}(L) = \frac{j\omega}{2n_{2\omega}c} \cdot d_p \cdot A_{\omega}^2(0)L \quad (1.58)$$

La condition d'accord de phase est vérifiée pour la composante d_p . Aussi le quasi accord de phase permet de varier l'intensité de la second harmonique générée quadratiquement ce qui diminue l'efficacité par le facteur d_p .

I.8 /- FRANGES DE MAKER.

Cette méthode a été développée pour pouvoir définir les coefficients non linéaires des matériaux. Le principe de cette méthode consiste à caractériser la second harmonique générée lors de processus non linéaire, par la mesure de son intensité de signal en fonction de l'angle d'incidence.

C.-à-d. ont varié l'angle effectif d'un matériau non linéaire lorsque ce dernier est traversé par une onde incidente (figure 1.9) et les ondes forcées et libres sont polarisées à la pulsation 2ω d'où l'interférence de ces ondes, ce qui permet à l'intensité de second harmonique générée de passer par une série de maxima et des minima constituant ce que on appelle les franges de Maker [38].

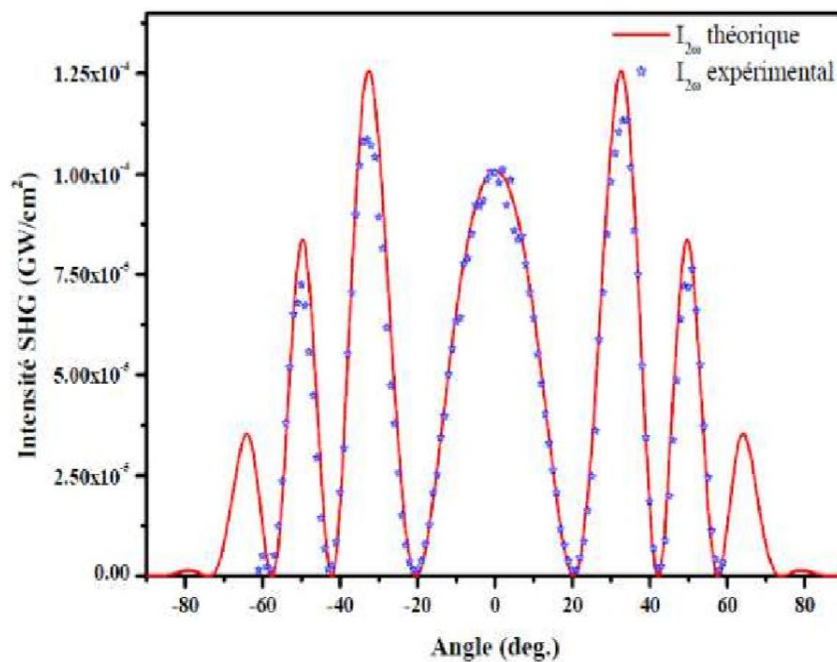


Figure 1.9 : Représentation des franges de Maker en fonction de l'angle incident θ_i .

Conclusion

Ce chapitre de thèse, a été réservé en premier lieu pour donner une brève historique sur l'optique non linéaire en détaillant l'origine de ce processus ainsi que son domaine de génération.

Une autre partie de ce chapitre, traite quelques paramètres de l'optique non linéaire tel que : la réfraction, la réflexion la polarisation et l'indice de réfraction et le principe de propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu optique non linéaire en exprimant les équations de Maxwell mettant en œuvre ce phénomène.

Un autre processus non linéaire très intéressant a été développé avec précision dans ce chapitre, il consiste aux processus de génération du second et du troisième harmonique qui ont fait l'objet dans très grande partie de chapitre quatre. Nous avons vu aussi les différentes conditions pour obtenir des effets non linéaires très efficaces est d'utiliser des matériaux possédant des fortes susceptibilités non linéaires tel que les organométalliques à base de ruthénium et de platine l'objet de prochain chapitre

Bibliographie:

- [1]- J.A.Armstrong, N.Bloembergen, J.Ducuing and P.S.Pershan, *Interaction between light waves in a non linear dielectric*, Phys. Rev. , 1962, 127, (1918).
- [2]- R. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, 2nd Edition, Marcel Dekker, (2003).
- [3]- N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, W.A. Benjamin Inc, (1965).
- [4]- Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, (1984).
- [5]- P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett*, 7, 118,(1961).
- [6]- J. Conradie,*Tris(b-ketoiminato)ruthenium(III) e Structural and electronic data of the neutral, oxidized and reduced forms*Data in brief 28, 104833,(2020).
- [7]-P.N.Prasad, *Introduction to nonlinear effects in molecules and polymers*, New York, 1991.
- [8]- O. Ostroverkhova. *Handbook of Organic Materials for Optical and Opto-electronic Devices: Properties and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd; (2013).
- [9]- P. Prasad, D. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, Wiley-Interscience, (1991).
- [10]- R L.Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, Marcel Dekker, Inc, (2003).
- [11]- I.Papagiannouli, K. Iliopoulos, D. Gindre, B. Sahraoui, O. Krupka, V. Smokal, A. Kolendo, S. Couris, *Third-order nonlinear optical response of push pull azobenzene polymers*, Chemical Physics Letters, 554, 107–112, (2012).
- [12]- B Sahraoui, J Luc, AMeghea, R Czaplicki, J-L Fillaut, A Migalska-Zalas, J. *Opt. A : Pure Appl. Opt.*, 11, 024005. (2009).
- [13]- R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, (2008).

- [14]- R.L. Sutherland, D.G. McLean, S. Kirkpatrick, *Handbook of nonlinear optics, 2nd ed. and expanded*, Marcel Dekker, New York, (2003).
- [15]- C.J. Brinker, A.J Hurd, G.C Frye, P.R. Shunkand and C. Ashley, J. *Ceram. Soc.* 99, 862. (1991),
- [16]. 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 21, (1962).
- [17]- R. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic press, INC., (1992).
- [18]- H. El Ouazzani, Sylvie Dabos–Seignon, D. Gindre, K. Iliopoulos , M. Todorova , R. Bakalska, P. Penchev , S. Sotirov , Ts. Kolev, V. Serbezov, A. Arbaoui , M. Bakasse and B. Sahraoui, *Accepted in The Journal of Physical Chemistry C*, (2012).
- [19]- K. Kasatani, *Subpicosecond degenerate four-wave mixing and optical Kerr effect of organic dyes in excited states*, Journal of Luminescence. 87, 889–891, (2000).
- [20]- 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, 10007–10014, (2015).
- [21]- N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, (1981).
- [22]- Sahraoui B, Luc J, Meghea A, Czaplicki R, Fillaut J-L, Migalska-Zalas A. *Nonlinear optics and surface relief gratings in alkynyl–ruthenium complexes*. J Opt A Pure Appl Opt 11: 024005, (2009).
- [23]- M. Levenson, S. Kano, *Introduction to nonlinear laser spectroscopy*, Academic Press, (1988).
- [24]- Dmitriev V.G., *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer, (1997).
- [25]- P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, 8, 21-22, (1962).
- [26]- R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 2 ed. (2003).
- [27]- P. N. Butcher et D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics* Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1990).
- [28]- G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press, San Diego, 3 éd., (2001).

- [29]- M.F. Budyka, N.I. Potashova, T.N. Gavrishova, V.M. Li, *Photoisomerization of 2-Styrylquinoline in Neutral and Protonated Forms*, High Energy Chem., 42 446-452, (2008).
- [30]- 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).
- [31]- E. P. Walker, *Esener, Optics in Computing*, (2003).
- [32]- A. Picot. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 5, 1532-1533, (2008).
- [33]- K.Migalska-Zalas, EL Korchi, T. Chtouki. *Propriétés optiques non linéaires améliorées en raison de la délocalisation électronique dans les dérivés conjugués du benzodifurane*. Optique et électronique quantique 11, 50, (2003).
- [34]- B. Sahraoui, Luc J, Meghea A, Czaplicki R, Fillaut J-L, Migalska-Zalas A. *Nonlinear optics and surface relief gratings in alkynyl–ruthenium complexes*. J Opt A Pure Appl Opt 11,024005,(2000).
- [35]- H. El Ouazzani, Sylvie Dabos-Seignon, D. Gindre, K. Iliopoulos, M. Todorova, R. Bakalska, P. Penchev, S. Sotirov, Ts. Kolev, V. Serbezov, A. Arbaoui, M. Bakasse et B. Sahraoui. *Nouveaux films minces de colorant de styrylquinolinium déposés par dépôt laser pulsé pour des applications optiques non linéaires*. The Journal of Physical Chemistry C, 116, 12, 7144-7152, (2012).
- [36]- Li. Zhitao, Dong Wang, Daniele Ramella, Hong Gao, Hui Cao, Yuzhen Zhao, Zongcheng Miao, Zhou Yang, Wanli He. *Double-cliquez sur la synthèse de polysiloxane de polymères optiques non linéaires du troisième ordre avec des chromophores donneurs-accepteurs*. Polymer Chemistry, 11, 17, 3046-3053, (2020).
- [37]- Y. Duan, Ju C, Yang G, Fron E, Coutino-Gonzalez E, Semin S, Fan C, Balok RS, Cremers J, Tinnemans P, Feng Y, Li Y, Hofkens J, Rowan AE, Rasing T, Xu J. *Aggregation Induced Enhancement of Linear and Nonlinear Optical Emission from a Hexaphenylene Derivative*. Adv Funct Mater; 26: 8968–77, (2016).
- [38]- W. Herman, and L. Hayden, *Maker fringes revisited*, J. Opt. Soc. Am. B,12, 3, 416-427, (1995).

Chapitre II :

Les Organométalliques A Base De Ruthénium

INTRODUCTION.

Les composés moléculaires avec des propriétés optiques non linaires ont connus beaucoup d'importance ces derniers temps à cause de leurs domaines d'application très vaste surtout pour des applications en technologie optoélectronique [1.2]. Généralement, les propriétés optiques non linaires (réponses) résultent de la capacité du donneur / accepteur ainsi que la nature de la transition entre le $\pi - \pi^*$ conjugué au sein du composé chimique [3-4].

Parmi ses composés moléculaires, les complexes organométalliques qui sont toujours choisis comme un meilleur candidat pour étudier la réponse optique non linéaire à cause de leurs excellents propriétés électrochimiques [5] ainsi que leur réponse optique non linéaire remarquable spécialement le redox Métal-ligand qui peut interpréter plusieurs phénomènes optiques non linaires.

Dans le présent chapitre, nous allons décrire les complexes organométalliques et spécialement à base de Ruthénium et leurs applications surtout dans le domaine de l'optique non linéaire.

II.1 /- DEFINITION DES ORGANOMETALLIQUES.

Un organométallique est un composant chimique qui doit contenir au minimum une liaison métal – carbone [6], généralement ce types de matériaux sont réalisés à base des matériaux de transition dont les couches périphériques "d" et "f" à l'état d'excitation le plus stable marque le manque d'électrons, ce qui permet l'interaction avec d'autres composants toute en modifiant les propriétés physico-chimiques [7] de ces matériaux.

Les premiers organométalliques ont été élaborés pour la première fois en (1760) par Cadet [8], où il a réussi à faire la synthèse d'oxyde de diméthylarsanyle $[(CH_3)_2As)_2O$, qui été étudié ensuite par Bunsen (1843) pour finaliser la synthèse de sa structure. Aussi, Zeise en (1827) a pu développer une autre série d'organométalliques dites les complexes oléfines et platines. Ensuite, en (1900), par le développement de la synthèse organique par Barbier puis Grignard beaucoup de structures ont peut-être synthétisées surtout la fameuse structure de Sandwich découverte en (1951) par Wilkinson et Woodward [9]. Cette découverte à permet aux matériaux de transition, tel que (Pt, Ru) de devenir très célèbres et utilisés dans un domaine d'application très vaste tel que : l'optoélectronique, l'optique, et l'électronique moléculaire.

II.1.1 /- Généralités.

Les organométalliques sont des systèmes de types π – conjugués, dont ils se caractérisent par la présence de nombreux liaisons successives simples et multiples.

Ces liaisons forment ce qu'on appelle: «la conjugaison», et par conséquent une délocalisation électronique qui engendre le passage du système ordinaire au système conjugué ou π - conjugué, c'est-à-dire, les électrons mobiles intervenant dans le système ; peuvent se déplacer d'une partie à une autre de la molécule, ce qui peut se traduire par le transfert de charge entre deux éléments de la même molécule l'un appelée "Donneur" et l'autre "Accepteur" dit en anglais "Push – Pull".

Donc, un organométallique est un système constitué principalement d'un groupe "Donneur" et un groupe "Accepteur" d'électrons en position conjugués placés aux extrémités d'un transmetteur [10] (comme le montre la figure 2.1)

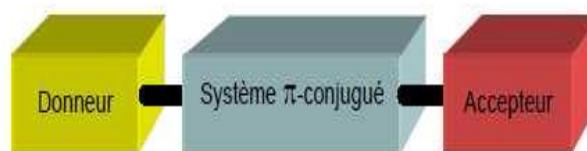


Figure 2-1 : Structure d'une molécule organométallique

La figure (2.1) illustre un moment dipolaire constitué par le donneur et l'accepteur. Ce moment se caractérise par un transfert de charge intermoléculaire photo – induit très fort sous l'effet d'une excitation lumineuse, ce qui permet une redistribution de charge entre les deux groupes (donneur et accepteur).

Autrement dit, les organométalliques se caractérisent par un moment dipolaire μ_0 à l'état fondamental, ce moment dipolaire est permanent et non nul, mais sous une forte excitation électrique ou optique (changement d'état fondamental), le moment dipolaire μ_0 change lors de passage des électrons de la molécule de l'état fondamental à l'état d'excitation d'où l'amplification de la délocalisation et le passage de μ_0 à $\Delta\mu$.

Donc, sous une excitation lumineuse, les organométalliques présentent des non linéarités quadratiques considérables peut être augmenté grâce à la non centro-symétrie des molécules généralement. Aussi, tout système ayant des hyper polarisabilités fortes ; doit forcément avoir un substituant donneur à ces extrémités.

Pour que le rendement ou le transfert de charge puisse avoir une valeur importante, le transmetteur doit garder le flux de la densité électronique sans perte, c'est-à-dire, sans

amortissement. Cette capacité du système conjugué peut être liée à sa géométrie et plus précisément les longueurs et les orientations des liaisons.

II.1.2 /-Le processus de transfert d'électrons ou de charges.

Le transfert de charge ou d'électrons dans un système simple comme la molécule d'azobenzène, ou compliqué comme les organométalliques se fait par le saut d'électrons entre les différents niveaux d'énergies (h p d f) appelés souvent sites [11].

Pour avoir un transfert d'électron efficace ou photo-induit entre le donneur et l'accepteur, les orbitales d'énergie entre le donneur et l'accepteur doivent être différents, c'est-à-dire, sous une forte excitation lumineuse, l'entité d'énergie plus haute (donneur) transfère les électrons vers l'entité d'énergie basse (accepteur) [12]. Ce processus a été mis en évidence par les scientifiques pour la première fois en 1970 [13]. (Voir figure 2.2), Ou ce processus peut être lié à :

- Le transfert d'énergie entre le donneur (D) et l'accepteur (A) permettant de passer d'un état A (fondamental) à un état A* (électroniquement excité et schématisé dans la figure (2.3.a) [14].
- Le transfert photo-induit d'électron qui permet directement le passage d'un état stable D à un état transitoire D* électroniquement excité et schématisé par la figure (2.3.b) [15].
- Un autre type de transfert d'électron dite le transfert d'inter valence, permettant le passage des électrons de D d'un état stable vers un état d'excitation vibronique transitoire. Ce type de transfert est très efficace quand le système possède une valence mixte (schématisé dans la figure (2.3.c) [16].

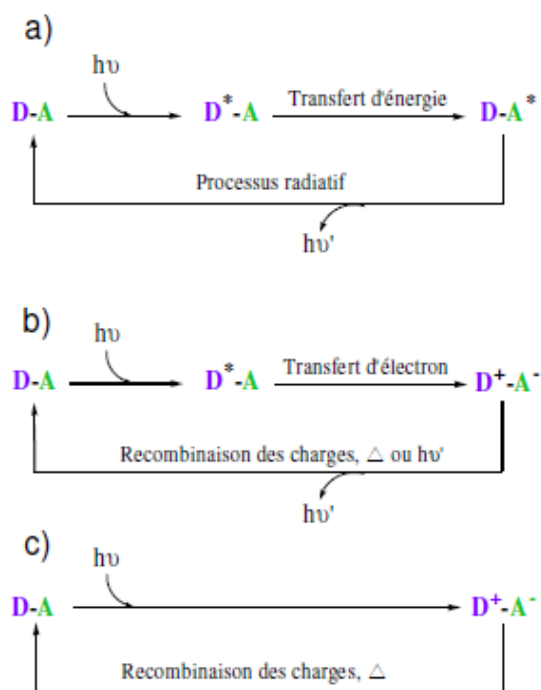


Figure 2-2 : Processus de transfert d'énergie dans le système "donneur-accepteur"

Le transfert d'électron ou d'énergie entre le donneur et l'accepteur a été mis en évidence par T.H. Förster en 1948 figure (2-3) [17]. Puis un autre mécanisme basé sur le recouvrement d'électron entre le donneur et l'accepteur suite à un double échange d'électrons a été développé par Dexter 1953 figure (2-4) [18]. Ensuite, T.H Förster une autre fois à proposer un autre mécanisme de transfert d'énergie reposait sur les interactions dipolaires [19]. Ce mécanisme est appelé aussi le mécanisme de résonance ou le recouvrement de transfert entre le donneur et l'accepteur se produit au niveau spectral.

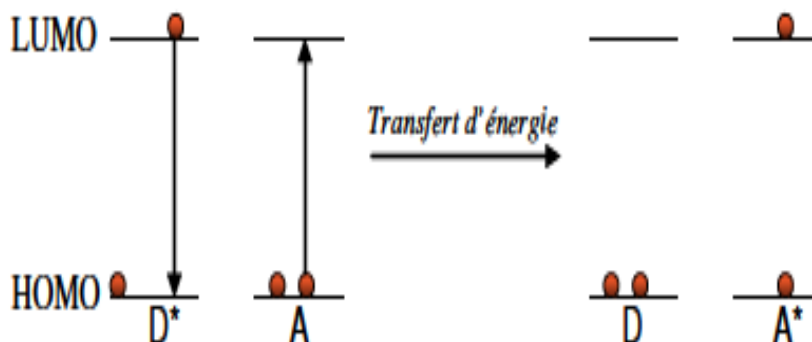


Figure 2-3 : Mécanisme de transfert d'énergie selon Förster

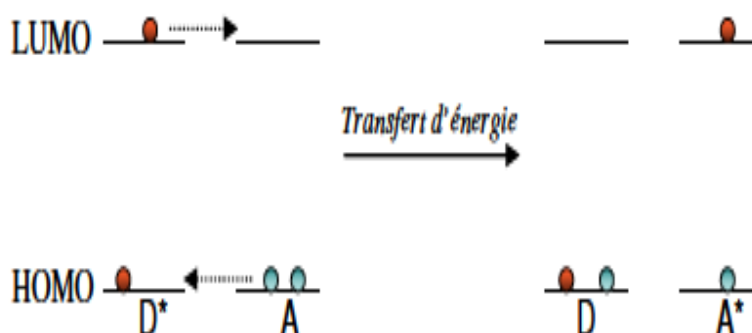


Figure 2-4 : Mécanisme de transfert d'énergie selon Dexter

II.1.3 /- Application de transfert d'électrons.

Le phénomène de transfert de charges est très utile dans les processus de détection, surtout le transfert d'électrons photo-induit, dans les processus de complexations des composés azoïques (azobenzènes), dans la coordination de certains cations métalliques et des métaux de transition ainsi que la fluorescence. [20] [21].

Un autre domaine d'application de transfert d'énergie est la conception des composants électroniques photo-actifs, les systèmes supramoléculaires, le traitement d'information, traitement des signaux électriques et optiques [22] ...etc.

Le transfert de charges sous certaines considérations théoriques tel que : une molécule de type donneur – un espaceur de type π saturé – et un accepteur peut donner l'effet redresseur d'une diode. Ceci a été montré en 1974 par Ariram et Ratner [23].

Dans notre travail, on s'est intéressé à un autre type de transfert de charge correspondant à un changement de structure moléculaire dite "commutation optique" entre deux entités existant sous deux formes stables. Dans ce cas la commutation est dite moléculaire car dans le cas des azobenzènes et leurs dérivés par exemple, l'absorption d'un photon se traduit par une isomérisation cis-trans [24], et on peut distinguer les deux isomères par leurs deux domaines d'absorption, c'est-à-dire, chaque isomère absorbe à une longueur d'onde différente de l'autre isomère (voir fig. 2.5).

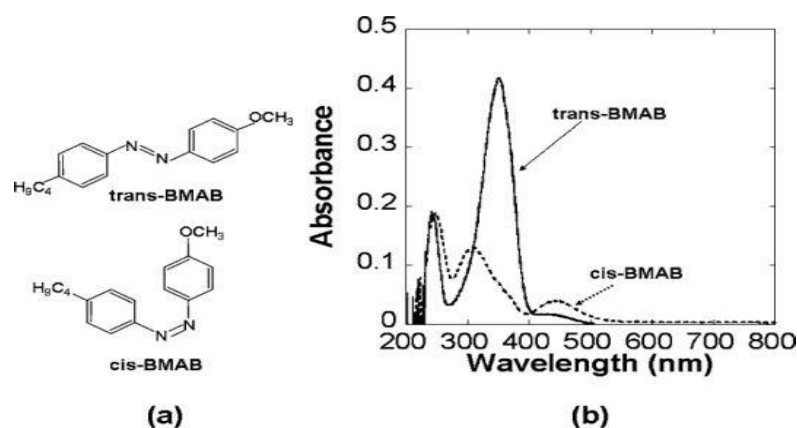


Figure 2-5 : Spectre d'absorption des deux isomères d'azobenzène.

Les azobenzènes sont considérés comme les composés photochromiques les plus utilisés et les plus étudiés [2], à cause de leur photo-isomérisation cis-trans qui peut être réversible trans-cis, mais considéré, très stable pour plusieurs cycles [1]. Sur la bande d'absorption leur retour vers la position ou la forme thermodynamique stable où l'isomère est de type trans s'effectue photo-chimiquement ou thermiquement au cours de laquelle, la structure des azobenzènes subit un changement très important [3] qui peut même influencer le milieu dont ils se trouvent, provoquant ainsi des déformations de surfaces spectaculaires suite à la migration moléculaire lors de la transformation cis- trans [4].

II.2 /- LES AZOBENZENES ET PHOTOCHROMISME.

II.2.1 /- Définition des azobenzènes.

L'azobenzène est un composé organique constitué essentiellement de deux cycles benzéniques reliés par une liaison double (N=N). Cette molécule (azobenzène ou azo) peut être utilisée pour décrire une très grande variété de molécules qui ont la même molécule de base. Cette catégorie est appelée les "diazènes".

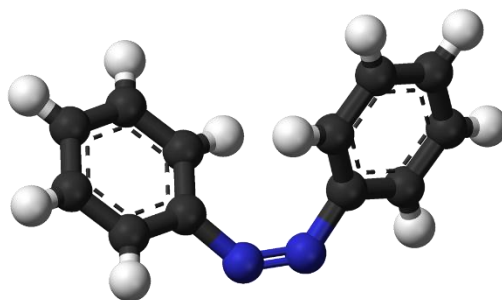


Figure 2-6 : Structure d'azobenzène

La molécule d'azobenzène a été observé pour la première fois par " Gelblich – Rote Krystallinsche Blättcher sous forme de lamelles cristallines de couleur rouges-orangées [6]. Plus tard, en 1937 [1], que Hartley a pu décrire le phénomène d'isomérisation photochimique ainsi que le développement de deux composés dia stéréo-isomères [2] et sous leurs deux formes E (trans) et Z(Cis).

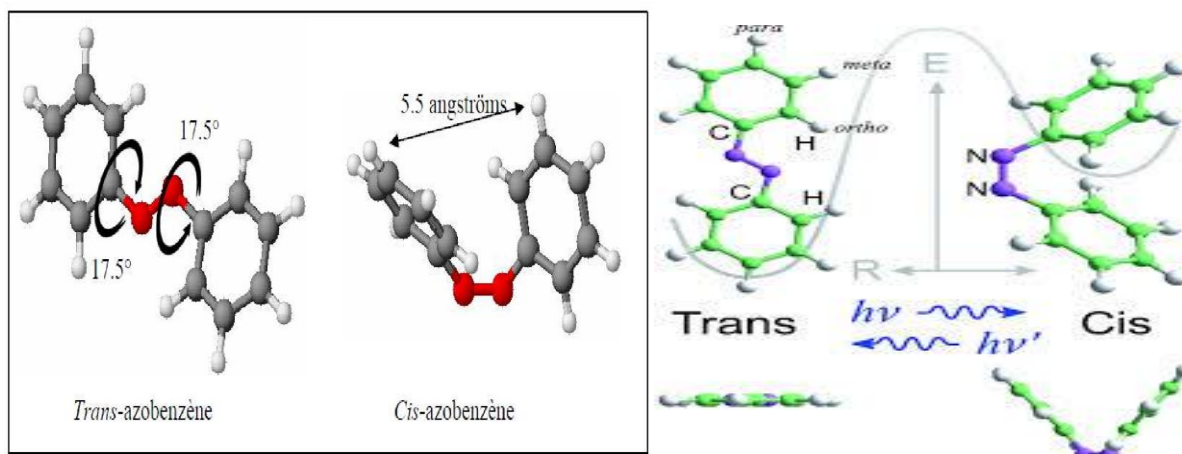


Figure 2-7 : Phénomène d'isomérisation d'azobenzène

Ce type de molécules et leurs dérivés possèdent des propriétés physico-chimiques très remarquables qui peut avoir beaucoup d'intérêt dans la technologie tel que : la fabrication des colorants, dans l'optique non linéaire [7], le stockage de l'information par holographie [8]. Biréfringence [9], des capteurs chimiques, des nano-valves, les machines moléculaires à excitation lumineuse, les interpréteurs optiques [3].

Thermodynamiquement, la position ou la forme trans des azobenzènes est considéré comme l'état le plus stable, ou la différence d'énergie entre les deux isomères est remarquable de l'ordre de 50kJ/mol à la température ambiante [4], il faut noter, que ce passage entre les deux isomères est réversible ce qui rend ce type des molécules très important grâce à cette propriété [10].

Aussi pour la forme trans, la distance entre les deux carbones situés en position para des cycles phényle est de 9 Å tandis qu'elle est de 5.5 Å pour la position Cis.

Et que photo isomérisation (passage de la forme trans → cis) est suite une réaction photochimique entre les deux entités pendant une durée qui ne dépasse pas les picosecondes ainsi que la barrière d'activation est de l'ordre de 200 kJ/mol [5].

II.2.2 /- Classification des composés azobenzènes.

Il existe différentes classes d'azobenzène qui ont été distinguées pour la première fois par Rau [11,12], ou il a pu définir trois catégories de dérivés azoïques selon l'ordre relatif des énergies associées aux transitions ($n \rightarrow \pi^*$) et ($\pi \rightarrow \pi^*$) en :

Les azobenzènes, les amino-azobenzènes et les pseudo-stilbènes [4]. Ces trois catégories sont schématisées dans la figure suivante :

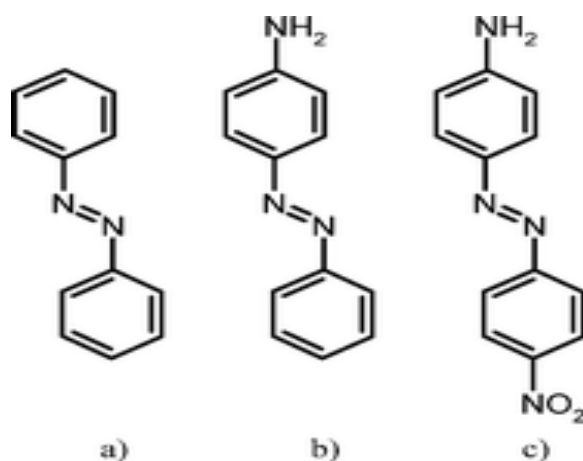


Figure 2-8 : Classification des molécules de types azobenzène.

(1) Azobenzène, (2) Aminoazobenzène et (3) Pseudo stilbene.

Il faut noter, que les azobenzènes se caractérisent par l'existence de deux bandes distinctes, une bande d'absorption de type ($n \rightarrow \pi^*$) de faible intensité et se situe dans la région de visible, une bande de forte intensité de type ($\pi \rightarrow \pi^*$) se situe dans l'UV comme le montre la figure précédente. On constate que l'isomérisation cis – trans est plus lente que l'isomérisation trans-cis (donc il est possible d'isoler isomère cis). Tandis que pour le cas des amino azobenzènes, se caractérisent par un groupe électro donneur substitués on position ortho où para donné par le groupement amine. Cette catégorie se caractérise par un écart très faibles entre les deux bandes ($n \rightarrow \pi^*$) et ($\pi \rightarrow \pi^*$) ainsi qu'une forte absorption dans le bleu. Aussi en comparant l'isomérisation avec le groupe des azobenzènes, le retour cis – trans est plus rapide. Finalement, pour le groupe pseudo-stilbènes, l'existence d'une molécule de type push-pull est indispensable dans ce groupe. Ce groupe se distingue par l'existence d'un substituant donneur et un autre substituant accepteur en position para pour chaque cycle benzénique. Le groupe de cette famille se distingue aussi par la présence d'une seule bande d'absorption intense et très

large qui se situe dans le visible. Cette bande correspond à une seule bande $\pi \rightarrow \pi^*$ qui recouvre l'autre bande $n \rightarrow \pi^*$. Pour ce groupe de molécules le retour à la forme trans est très rapide de l'ordre de quelques millisecondes pour la solution à quelques secondes pour les polymères en matrice. Il faut noter que l'énergie de transition ($n \rightarrow \pi^*$) est supérieure à celle de la bande ($\pi \rightarrow \pi^*$).

II.2.3 /- Photo isomérisation d'azobenzène.

La photo isomérisation est une réaction photochimique permettant de passer d'une configuration à une autre ($cis \rightleftharpoons trans$) suite à une excitation lumineuse. Cette réaction est due à l'excitation ou d'un électron soit de la couche (n) dite : l'orbital libre le plus haut soit l'orbital occupé le plus haut (π) vers l'orbital non occupé le plus bas (dit π^*), la première transition ($n \rightarrow \pi^*$) permet le passage de la molécule de l'état fondamentale à l'état S_1 (premier singlet) tandis que la deuxième transition ($\pi \rightarrow \pi^*$) permet le passage de l'état fondamentale à l'état S_2 (deuxième singlet). Cette isomérisation peut être induite soit directement entre les deux niveaux d'énergie (fondamental / excité) soit en utilisant des niveaux intermédiaires dites les Triplets

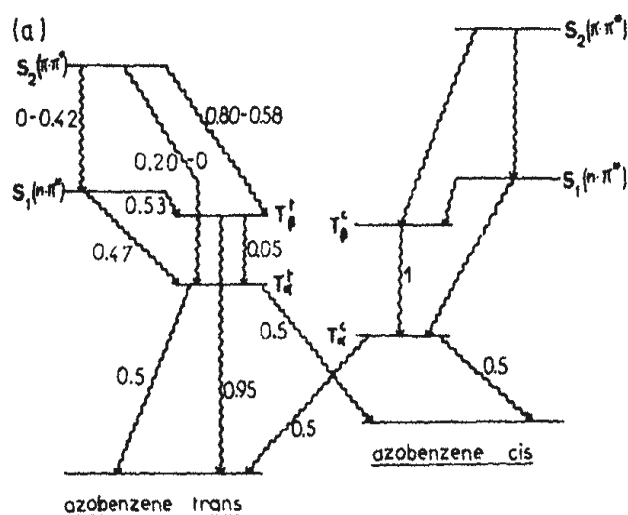


Figure 2-9 : différents niveaux d'énergie de photo isomérisation d'azobenzène

Un autre type d'isomérisation a été montré par Ronayette [6] où il a montré que l'isomérisation des azobenzènes peut être bien décrite dans le cas des composés aromatiques suivants : (phénanthrène $C_{18}H_{12}$ et le naphthalène $C_{10}H_7OH$) où le transfert d'énergie est de type Triplet- Triplet. En connaissant les différents états énergétiques des composés ce qui n'est pas évident dans plusieurs cas suite aux peu des données spectroscopiques ce qui rend la majorité des études théoriques. Mais malgré l'absence des mécanismes et des données spectrales ou spectroscopiques sur le phénomène d'isomérisation. Il a été montré pendant la

réaction, comment la molécule d'azobenzène subit des modifications au niveau structural très important permettant le transfert thermique de la forme Cis à la forme Trans ainsi que le régime d'inversion montrant le moment dipolaire approprié à chaque phase.

II.2.4 /- Propriétés physico-chimiques des azobenzènes.

Comme tous composés organiques les azobenzènes possèdent des propriétés physico-chimiques se résultent en :

- Une bande d'absorption spectroscopique entre l'UV et le vert ;
- Une différence de spectres d'absorption entre les deux différents types d'isomères (isomère trans et isomère cis) ;
- Chaque isomère se distingue par une longueur d'onde d'absorption légèrement différente l'une de l'autre ;
- Les transformations de la forme cis à la forme trans engendre une modification de la molécule d'azobenzène de point de vue volume et moment dipolaire.
- Une forte absorption électronique surtout pour les systèmes π - conjugués et que le spectre d'absorption peut être adaptée par l'intermédiaire de la longueur de substitution, car en modifiant la densité d'électrons le modèle de substitution affecte nécessairement le moment dipolaire, et par conséquent tous les ordres supérieurs des moments dipolaires. Ceci fait l'objectif de nombreuses études sur non linéaire optique (ONL), tel que l'utilisation du moment dipolaire des chromophores pour orienter le champ électrique appliqué (polarisation) et l'utilisation des moments d'ordre supérieur pour définir la réponse non linéaire des molécules [15].

En particulier, la répartition fortement asymétrique des électrons délocalisés résultant de la transformation "push-pull" donne une excellente non-linéarité optique des chromophores.

II.3 /- COMPOSES ORGANOMETALLIQUES POUR OPTIQUE NON LINEAIRE.

II.3.1 /- Définition.

Parmi les azobenzènes (cycle aromatiques) on trouve une très grande classe de composés avec une réponse linéaire très remarquable, c'est les composés organiques [25]. Car cette catégorie de matériaux se caractérise par un nombre d'avantages par rapport aux matériaux inorganiques [26]. Car le transfert de charge qui détermine la polarisation dans les deux mécanismes n'est pas le même. Pour les composés inorganiques, qui sont ioniques d'origine, la polarisation résulte des déplacements des ions qui sont relativement de masse très

élevée mais ces déplacements sont limités dans un réseau ordonné, ce qui empêche les polarisations électriques de contribuer aux forts effets non linéaires et se limitent qu'aux faibles effets. Tandis que dans le cas des matériaux organiques, ces matériaux sont basés sur les systèmes à électrons π - conjugués, et les électrons ne sont pas limités dans une seule zone et peuvent se déplacer librement dans des grandes espaces ce qui rend la polarisabilité très élevée, et par conséquent les réponses non linéaires non résonnantes augmentent suite à des excitations électroniques ultrarapides [27].

Aussi, ces composés se distinguent par une forte résistance aux contraintes et tensions locales provoquées par un champ électromagnétique de forte intensité comme les lasers [25]. Parmi ces composés organiques, on trouve les organométalliques décrits en détails dans le paragraphe suivant.

II.3.2 /-Les complexes organométalliques pour optique non linéaire.

Suite à leur grand intérêt et leurs domaine d'application très vaste, les organométalliques font l'objet de nombreux travaux de recherche et occupent une grande place dans la chimie de puis 1990 [21].

En effet, la recherche de nouveaux matériaux destinés à des utilisations en optique non linéaire a permis d'essayer plusieurs combinaisons pour obtenir des matériaux adéquats (fortes réponses optique non linéaire). Cependant, le fait d'incorporer certains métaux de transition tel que : Ru, Pt,... avec des états d'oxydation très larges et diversifiés permet d'augmenter l'activité «ONL» suite à des bandes de transition très intenses dans leurs spectres d'absorption. Généralement, ces bandes sont dans le visible, ce qui permet des transferts de charges remarquables du métal vers le ligand et vice versa ; et particulièrement on trouve les structures linéaire de type $M - C \equiv C - R$ appelés souvent les acétylures [28] présentent un couplage entre la chaîne π - conjugué organique et le métal très fort ; d'où la croissance de la non linéarité optique [29].

Parmi les propriétés optiques non linéaires des organométalliques, on trouve l'hyperpolarisabilité de seconde ordre très forte résultante de la force des fragments donneur et accepteur existant, ainsi que la longueur de la chaîne π - conjugué.

Cette hyperpolarisabilité non linéaire ; peut se croître en présence de plusieurs liaisons multiples entre le métal et le carbone constituant ainsi ces complexes, comme a été montré par plusieurs études théoriques et expérimentales [30],

et par conséquent, la différence des longueurs moyennes entre les simple et double liaisons C-C de la chaîne du transmetteur influent sur la réponse optique non linéaire de tous le composé,

c'est pour cette raison qu'il faut maintenir la squelette moléculaire le plus possible afin d'avoir une large localisation des électrons lors du transfert de charge entre le donneur et l'accepteur, ainsi que les forces de leurs fragments.

II.3.3 /-Les organométalliques a base du ruthénium.

II.3.3.1 /-Définition de ruthénium

C'est en 1808 que la chimiste polonais "Jędrzej (Andrzej) Śniadecki " à découvert l'élément chimique Ruthénium [31], après l'exploitation d'un minerai de platine. En premier lieu, le "Vestinum" c'était le nom de ce nouvel élément, mais, malheureusement ce nom n'a pas pu être confirmé.

Ensuite, en 1828 avec le développement des travaux de "G.W Osann" et "Jöns Jakob Berzelius" que le "Ruthénium" s'est découvrent sous forme d'un oxyde avec d'autres matériaux.

Enfin, c'est en 1844 que le professeur Russ " Karl Karlovich Klaus" que le " Ruthénium" d'origine latine "Ruthenia" qui signifie " Russie" a été confirmé comme étant un élément de la famille des matériaux de transition tel que (Pt, Pd, Rh, Au) avec une configuration électronique [Kr] 4 d⁵ S¹ et possédant 7 degrés d'oxydation stables [32] qui sont :

- Ru (II) : cet élément peut être présent dans les halogénures tel que : RuCl₂, RuI₂, aussi dans les complexes oxycarbonés tel que : Ru⁺² (CO)₂ et beaucoup plus dans les chloro-complexes tel que : RuCl₅ (H₂O), [RuCl₂ (CO)₃].
- Ru (III) : c'est l'élément le plus stable de la série, ou peut le trouver dans le Ru(OH)₃ et beaucoup plus dans: RuCl₃ où il présente sa forme la plus stable aussi, dans : RuBr₃, RuF₃ ;
- Ru (IV) : présent dans RuO₂ ;
- Ru (V) : dans Ru F₃, forme une bonne combinaison ;
- Ru (VI) : l'élément essentiel à la formation du RuO₃ ;
- Ru (VII) : il permet l'obtention de [RuO₄]⁻ des oxo-complexes tétraédriques ;
- Ru (VIII) : constitue le tétra oxyde Ru O₄.

Donc, c'est après la fameuse découverte de *Klars* que le Ruthénium a été connu après l'extraction de ces 6 gammes à l'état pure pour la première fois.

Le Ruthénium est parmi les métaux de transition les plus étudiés à cause de ces propriétés physiques et chimiques très nombreuses en l'occurrence :

- Des meilleurs catalyseurs dans des nombreuses réactions d'oxydations et de réduction [33-34].
- Des excellentes conceptions électriques à une température ambiante surtout quand ils sont à l'état oxyde [34-35-36].
- Une bonne stabilité thermique et chimique [37-38].
- Des résistants forts aux problèmes de corrosion chimique [39].

Le tableau (2.1) regroupe l'essentielles caractéristiques physico-chimiques du ruthénium :

Tableau 2-1 : Caractéristiques physico-chimiques de Ruthénium

Désignation	Valeurs numérique de caractéristique
Rayon atomique	131.6 pm – 134 pm
Rayon covalent	124 pm
Rayon ionique VII :	36 pm, IV : 62 pm
Structure électronique externe	4d ⁷ 5s ¹
Point de fusion	2273 °C – 2334°C
Point d'ébullition	3900 °C – 4126°C
Electronégativité	2,2
Densité	12,2 g.cm ⁻³
Pression de vapeur	9,8.10 ⁻¹⁰ atm à 1600°C

II.3.3.2 /-Les propriétés catalytiques de Ru O₂.

Tous les matériaux de transition tel que : Ru, Pb, Au, Rh, IR et le Pt) ont une grande activité catalytique surtout avec la présence de certains gaz toxiques tel que le : H₂, C₂H₄, Co, CH₄, NO₃, cette activité catalytique peut être considéré meilleure que celle des oxydes [40].

Ces derniers années, beaucoup de travaux sur le Ruthénium et ses oxydes surtout l'oxyde RuO₂ [41] ses études s'intéressent à l'étudier de plusieurs phénomènes : le mécanisme d'absorption des molécules d'oxygène et des gaz toxiques sur les oxydes de Ruthénium [42], aussi les mécanismes de la conversion catalytique CO- CO₂ sur la surface de dioxyde de Ruthénium monocristal sous la variation de température ambiante entre [80°-180°C] .

II.3.3.3 /- Propriétés électriques de RuO₂.

Aujourd'hui, et pour des applications très vastes dans la micro-électronique, le Ruthénium et ses oxydes (surtout RuO₂) ont connus beaucoup d'intérêt ; il est le matériau le plus conçu pour l'optique, l'optoélectronique...à cause de leur faible résistivité, aussi, il présente une isotropie de la conductivité électrique de l'ordre de $30 \cdot 10^{-6} s \cdot m^{-1}$ à la température ambiante [43-44], surtout dans le cas de dioxyde Ruthénium monocristal suite aux études réalisées par *Ryden et all*. Ces études ont également montrées que la conductivité diminue en fonction de la température. En effet, ces résultats ont été confirmés plus tard par *Fronlich et all* [45], en trouvant une conductivité d'un dépôt de couche mince d'oxyde de Ruthénium déposée sur un substrat en Si, où la conductivité à changer de $20 \cdot 10^{-6} s \cdot m^{-1}$ [à T = 0k]à $2.5 \cdot 10^{-6} s \cdot m^{-1}$ [à T = 300k]et par conséquent, il confirme les résultats trouvés auparavant. Un autre effet peut être considéré comme très important en optoélectronique est que la conductivité d'oxyde de Ruthénium peut être parfois transformés à un effet semi-conducteur surtout pour les couches minces de RuO₂ amorphes étudiée par *Patak et all* [46] où la conductivité a augmentée avec la température à une énergie d'excitation de 0.26 ev.

Donc, le dioxyde de Ruthénium se caractérise soit par un comportement semi-conducteur ou métallique en fonction de la température et selon l'état cristallin et le mode préparatoire. Le tableau (2.2) illustre les valeurs de conductivité d'oxyde Ruthénium en couchés minces cristallines pour différents modes et méthodes de préparation (Spin-coating, PECVD, Pulvérisation cathodique ...)

Tableau 2-2 : Conductivités de couches minces de RuO₂ en fonction du mode de préparation et des conditions de dépôt

* pression partielle d'oxygène par rapport à la pression totale (Ar+O₂) pendant le dépôt ;

. ** puissance soumise à la cible ;

. *** température du substrat lors des dépôts

Méthode d'élaboration	Paramètres d'élaboration	Conductivité à T. Ambiante x10 ⁶ [Sm ⁻¹]
« spin-coating »	Précurseur : solution de Ru(NO)(NO ₃) ₃ dans 2-méthoxyéthanol temp. de cristallisation = 700°C	0.5
Pulvérisation cathodique	40% O ₂ *, Ppulvé** = 100W	0.8
	10% O ₂ *, Ppulvé** = 100W	0.035
	50% O ₂ *, Ppulvé** = 100W	0.9
Dépôt métallo-organique chimique en phase vapeur (MOCVD)	Précurseur organométallique Tdép*** = 250°C	0.7
	Précurseur organométallique, Tdép*** = 450°C	0.2

* pression partielle d'oxygène par rapport à la pression totale (Ar+O₂) pendant le dépôt ;

. ** puissance soumise à la cible ;

. *** température du substrat lors des dépôts

Tableau 2-2 : Conductivités de couches minces de RuO₂ en fonction du mode de préparation et des conditions de dépôt

II.3.3.4 /- Application de l'oxyde de Ruthénium.

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de Ruthénium le rend un matériau très demandé dans de plusieurs et larges domaines :

- La formation des thermocouples à basse température] T=1k [47] ;

- Des électrodes pour CMOS (Complementary Métal Oxyde Semi-conductor) dans le domaine de la microélectronique [48].
- Des condensateurs pour les composant RAM (Randon Access Memory) [42].
- Des excellents matériaux super-capacitifs surtout sous forme d'une poudre extrêmement poreuse [43] ;
- Des catalyseurs très efficaces dans plusieurs réactions d'oxydation [CO, NO, C₂H₄, CH₃OH][41-42].
- Des électrodes très sensibles dans l'analyse des eaux naturelles [43] ;
- Des capteurs de force ou de pression très sensibles en technologie à cause de leur effet piézo-résistif considérable [47].

II.3.4 /- Organométalliques à base de Ruthénium.

Le développement des complexes organométalliques originaux incluant un motif Ruthénium et un chromophore constituent une nouvelle génération des matériaux destinés à la haute technologie pour répondre à la demande mondiale en énergie durable basée sur un concept mimant la photosynthèse (les cellules solaire à colorant) à cause de leurs bas cout et leur facilité de synthèse des chromophores moléculaires innovantes [49].

Ces complexes incluant un ion métallique au sein de leurs structures conjuguées ce qui permet d'offrir plusieurs avantages tel que une bonne conductivité électronique et une photosensibilité très large. Ils constituent, en outre, des composants de choix pour l'électronique moléculaire. Ils présentent aussi des propriétés optoélectroniques très remarquables [50] supérieur à celles similaires données par les composés organiques à base de PT [51] permettant aussi l'obtention des matériaux hautement photo-actifs et des dispositifs très efficaces due à leurs absorption.

Les organométalliques à base de Ruthénium sont les plus utilisés en optique non linéaire [52] grâce à leurs caractéristiques optique très remarquables tel que :

- Une bonne stabilité thermique et chimique ;
- Une accessibilité synthétique très vaste ;
- Une bonne réversibilité de Redox Ru^{II}/Ru^{III} [53].

Généralement, ce genre de complexe se présente sous la forme ou la structure [Donneur-Transmetteur- Accepteur] où le plus souvent le donneur est le métal et le fragment accepteur est donné par le ligand. Donc c'est grâce aux excitations à base énergie que le transfert de charge entre le métal et le ligand définit la non linéarité optique de seconde ordre. Cependant,

pour avoir une grande efficacité de la seconde harmonique, il faut incorporer la chaîne métallique directement au même plan de la chaîne organique π – conjugué, c'est une condition initiale à la conception des chromophores de ce genre de systèmes [54].

De plus, des propriétés optiques non linéaires de troisième ordre peuvent se présenter dans les organométalliques à base de Ruthénium suite à la délocalisation électronique très forte sur la chaîne organique de π – conjugué très étendue [55].

Donc, ces composés sont parmi les donneurs organiques les plus forts en chimie ou la force de donneur peut provenir l'échange électronique entre l'orbite atomique de Ruthénium et les orbitales atomiques de système π – conjugué où de nombreux électrons riches dans le fragment Ruthénium-acétylure donne une spécificité optique, magnétique et électronique [56].

II.4 /- DOMAINE D'UTILISATION DES ORGANOMETALLIQUES A BASE DE Ru.

Ils sont utilisés dans :

- Sciences des matériaux ;
- Biomédecine [45] domaine d'engineering, communication, microélectronique ; et chimie nano-moléculaire ;
- Des catalyseurs dans la chimie (réaction d'oxydation) [46]
- Des cellules solaires pour énergie renouvelable ;
- Des électrodes pour les bougies d'allumage de très haute gamme ;
- Des séparateurs des couches magnétiques dans les disques durs des ordinateurs ;
- Dans la fabrication des bijoux, stylo à plumes ;
- Des supraconducteurs dans l'optoélectronique.
- La synthèse des nanotubes.
- Des composés d'intérêt comme agent anti-cancéreux de grand potentiel [57]

Parmi les complexes organométalliques les plus fameux, on trouve l'hémoglobine cette molécule qui se présente dans l'organisme humain et chez les autres vertèbres, ce trouve essentiellement dans les globules rouges pour assurer le transport du dioxygène cette molécule est constituée d'un ion fer complexé par une porphyrine.

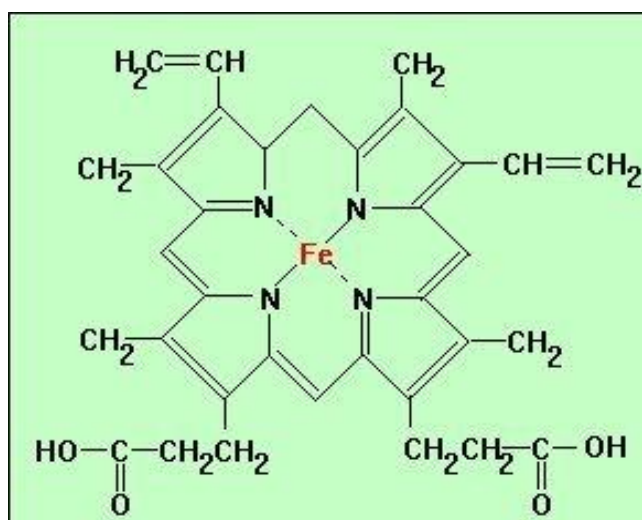


Figure 2-10 : structure d'hémoglobine

II.5 /- LES ORGANOMETALLIQUES ETUDIES DANS LA THESE.

II.5.1/- Organométalliques à base de Ruthénium.

Dans le présent travail, nous allons déterminer à l'aide des divers techniques expérimentales complexes mais fiables, l'influence de la fonctionnalisation de deux nouvelles structures moléculaires données par un ligand (La) dite(A) et son complexe Ru(La) dite (B) pour optimiser leurs réponses optiques et plus particulièrement les propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre en jouant notamment sur le fragment accepteur et du transmetteur π – conjugué au sein des structures.

Les deux structures (ligand(A) -complexe(B)) étudiés au cours de le travail ont été développées par nos collaborateurs de l'université de Renne (J.L. Filant directeur de recherche CNRS)

Ces entités multifonctionnelles sont réalisés à la base d'une famille de complexe de métal de transition (Ru) à base d'oligopyridine et comportant un fragment azoïque utilisé dans cette thèse pour la capacité de ce fragment à induire des mouvements macromoléculaires.

Les deux structures étudiées sont illustrées dans les figures (4.a et 4.b) où ils présentent le ligand (A) et le complexe (B).

II.5.2 /-Présentation des deux composés étudiés.

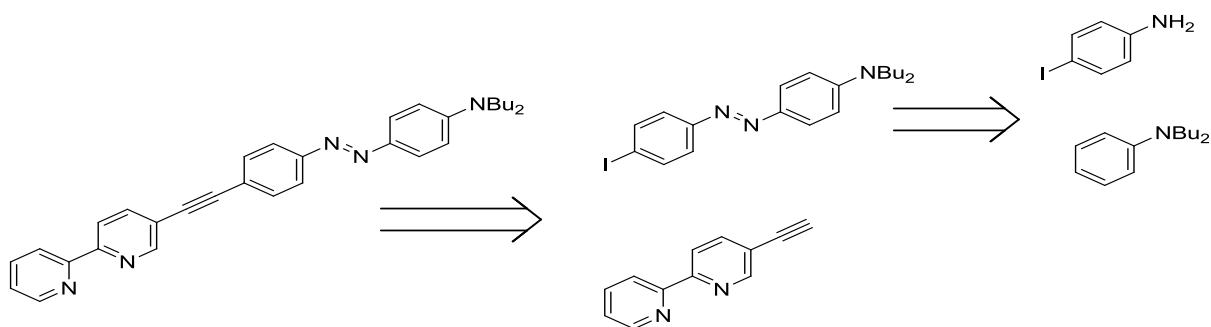
Le ligand (A) où dite (La) qui est le : (E) - 1 ((4-(2-2'-bipyridin - 5 - y le thynyl)

phenyl) diazenyl) -N, N - dibutylaniline) (LA) de formule chimique $C_{32} H_{33} N_5$ et de masse molaire exacte : $M=487.22$ et de poids moléculaire : 487.64 et d'analyse élémentaire : C : 78.82 ; H : 6,82 ; N : 14.36

Pour le complexe (B) qui est le : **$C_{52} H_{49} F_{12} N_9 P_2 Ru$ ou $Ru (by)_2 (La) PF_6$** de masse molaire : $M= 1191.21$ et poids molaire : 1191.00, ainsi d'analyse élémentaire, C : 52 .44 ; H : 7.15 ; F : 19.14 ; N : 10.52 ; P : 5.20 ; Ru : **8.49**

Les complexe organométalliques étudiés (Fig.2.11) après la synthèse, se présentent sous forme d'une poudre (100 mg chacun) d'une couleur orange plus le ligand (A) et un rouge foncé pour le complexe (B) le composé (A) possède un ligand constitué d'un fragment N-N - dibutylamine et un fragment azobenzène.

Le complexe (B) possède le ligand (A)(puisque c'est une complexation de ligand (A) et un fragment bi pyridine azobenzène) pour la caractérisation optique non linéaire des deux composés deux procédés ont été mis en évidence, le premier en utilisant les composés directement synthétisés en poudre et la dissoudre dans le solvant dichlorométhane ($DCM 10^{-5}$) et utiliser cette solution directement (cas de technique Z -scan en solution). Soit le deuxième cas en couches minces après l'utilisation de la même poudre pour élaborer des couches mince ce qui a été fait en collaboration avec (J- NIZIOL, AGH University of science and technology) de Pologne en utilisant la technique de spin-coating.



Le composé (A): le ligand

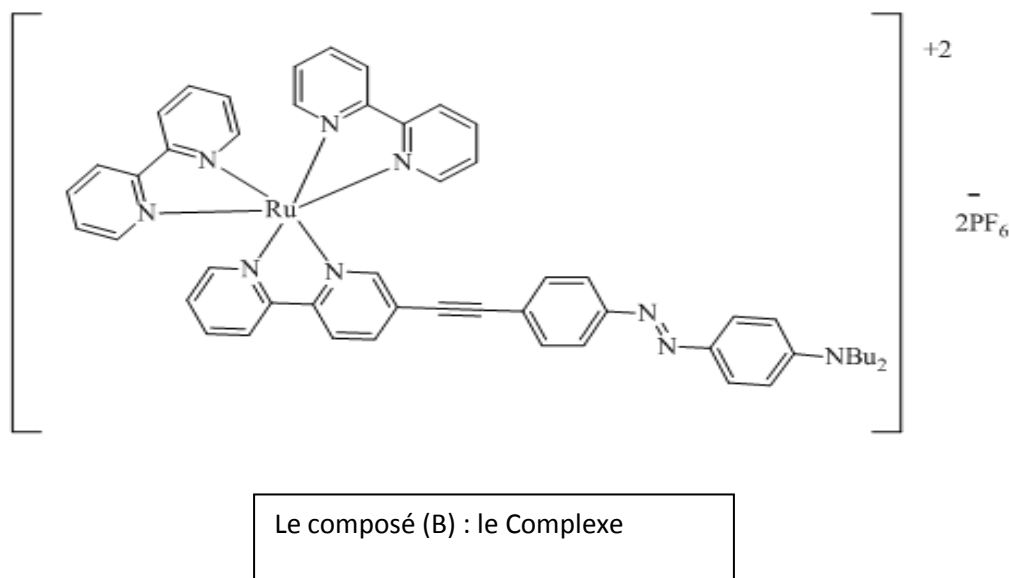


Figure 2.11 : Structure chimique du ligand PS 105 (La) et du complexe PS 187

II.5.3 /- Etat de l'art des deux composés étudiés.

Les composés photochromes de type azobenzène et plus particulièrement le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche ces dernières années dans la photo-physique, photo-catalyse, photo électrochimie, photochimie à cause de leurs propriétés de modulations optiques et mécaniques [58]

Ces composés se caractérisent par une forte luminescence pour une longue durée de vie résultant des potentiels redox réversibles lors de l'irradiation avec une longueur d'onde de plus faible énergie de l'isomère trans, énergétiquement le plus stable, vers la forme cis [59]

Les premiers travaux réalisés sur les composés organométalliques à base de ruthénium ont été réalisés 1843 par Bunsen après avoir été synthétiser en 1760 par Cadet [60] ; Ces travaux ont permis de développer l'oxyde de diméthylarsanyle $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$

Une autre caractérisation optique non linéaire de second et troisième ordre sur les organométalliques à base de ruthénium a été présentée par J. Luc en (2008), cette étude a permis d'avoir le Ruthénium-acétylure trans $[(\text{dppe})_2\text{Ru}-\text{C}\equiv\text{C}-]$ (dppe = diphényle phosphinoéthane) en partant de la synthèse des ligands phosphores électro-donneurs.

En 1997 par le groupe de **J. W. Perry** ou ils ont pu étudier la relation structure-propriété des dérivés aromatiques contenant des fragments (anthracène, phénanthrène, pyrène).

Ce groupe a montré que l'introduction d'un groupe donneur de type (NBU_2) aux extrémités du composé augmente de 10 fois l'absorption à deux photons.

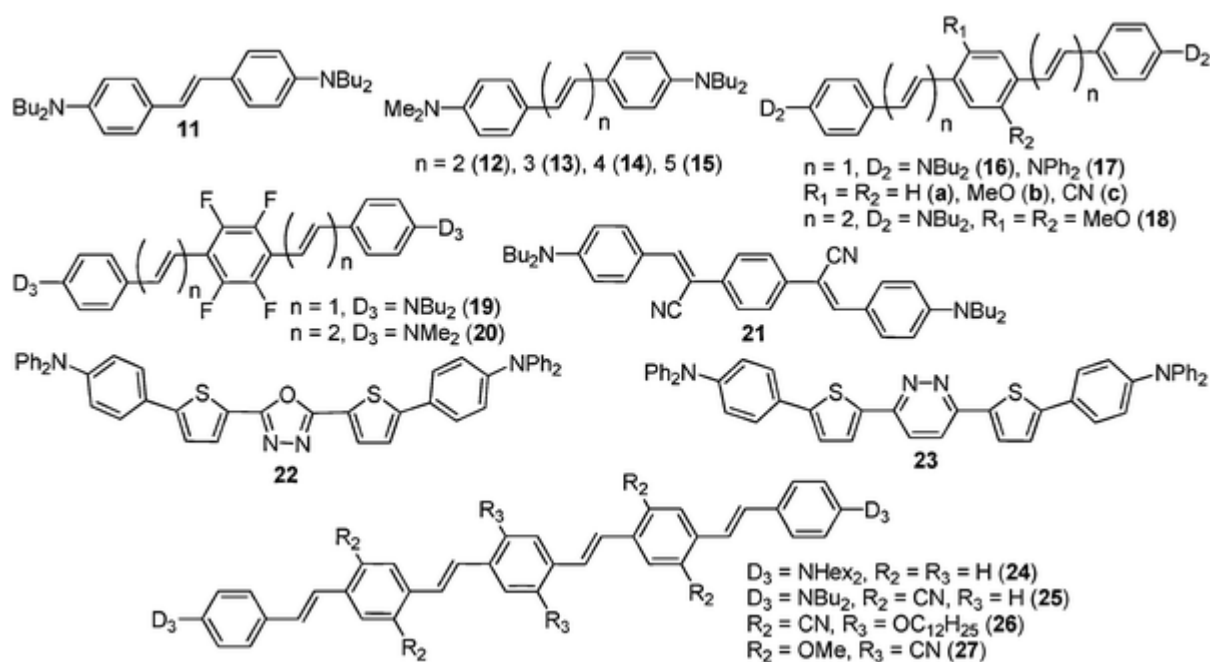


Figure 2.12: Stilbènes étudiés par le groupe de J. W. Perry(1997).

Ensuite le groupe de **M. Blanchard-Desce** [61] s'est intéressé à étudier une série de plus de 30 quadripôles (donneurs-accepteurs) composés d'un corps central aromatique (biphenyl ou fluorène) montrant que la force du donneur Bu_2 , en passant d'une section efficace de 110 GM pour le composé avec un donneur Methoxy vers une section efficace de 1300 GM pour le même composé portant un groupe donneur le dibutylamine.

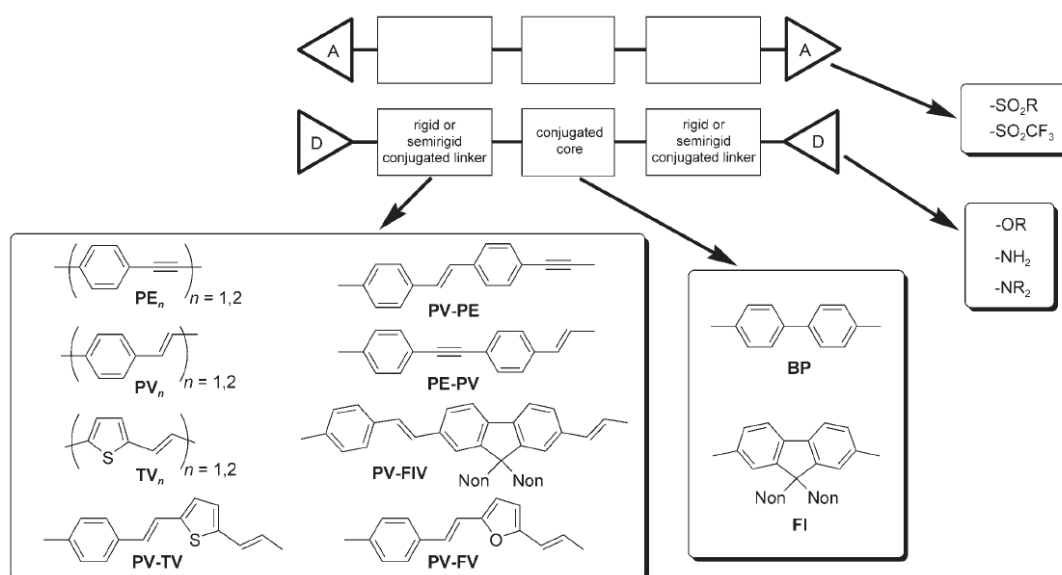


Figure 2.13 : Quadripôles étudiés par le groupe de M. Blanchard-Desce(1990).

Les complexes de coordination n'ont connus un fort progrès que dans les années 90 [62] ou ils ont fait l'objet de plusieurs sujets de recherche pour l'optique non linéaire en cherchant à appliquer leurs caractéristiques de deuxième et troisième ordre très intéressantes dans le domaine de télécommunications et traitement de signal.

En plus de leurs géométries, les matériaux de transition possèdent une configuration électronique qui permet non seulement la modulation des propriétés optiques de 2ème et 3ème ordre mais aussi une phosphorescence d'une durée de vie très longue qui touche les nano voir même les micros secondes ce qui est confirmé par l'équipe de **J. Zyss** [63].

C'est le première équipe qui a montré que les complexes de ruthénium de type tris-bipyridine et tris-phénanthroline ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$) sont très actifs en ONL vu leurs avec des coefficients d'hyperpolarisabilité β qui atteint $210 \cdot 10^{-30}$ esu.

Ensuite, des travaux de collaboration entre cette équipe et celle de H. Le Bozec une autre série de complexe de ruthénium a été synthétisé avec des substituants en bipyridines substitués portant des groupes donneurs N, N-dibutylaminostyrène.

Ces travaux ont montré le coefficient β à augmente a ($420 \cdot 10^{-30}$ esu) suite à la complexation de la bipyridine qui renforce le côté attracteur d'électrons du ligand et le moment dipolaire de cation ruthénium (II) augmente aussi avec la complexation [64].

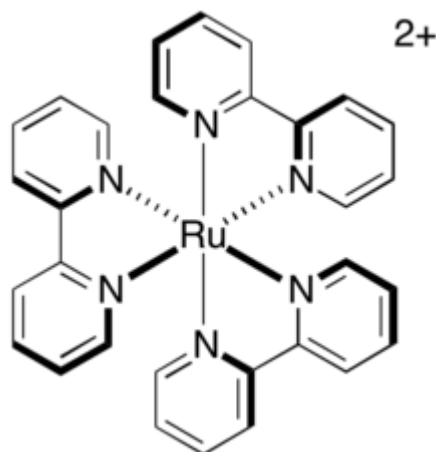


Figure 2.14 : Structure moléculaire du complexe étudié par H. Le Bozec et coll.

Une étude présentée par Guichaoua en 2018 sur les complexes azobenzène à base de rhénium et d'iminopyridine étudiés par le groupe constituent des organométalliques hybrides avec des propriétés électroniques et optique non linéaire intéressantes mise en ouvres par la présence

d'un ligand organique entouré par un métal covalent ce qui permet une large combinaison inter ligand ; cette interaction permet de favoriser le transfert de charge métal-ligand [65].

Aussi cette étude à permet de monter que la complexation du ligand d'imino-pyridine azoïque par d'autre cations tels que le : zinc (II) et argent (I) peut améliorer la réponse optique non linéaire des complexes d'une façon remarquable et augmentera le facteur de perte de mérite approprié pour une application possible dans les dispositifs tout optiques [66].

De plus, il a été montre que la longueur de la structure conjuguée azobenzène-iminopyridine, il influence la qualité d'absorption saturable ou saturable inverse [67].

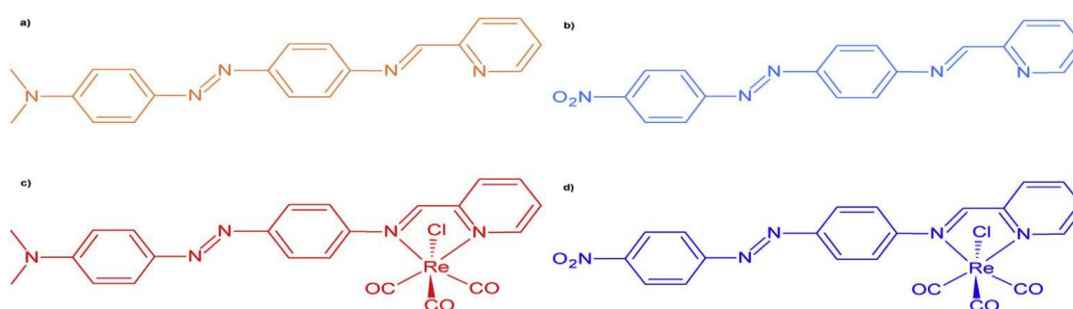


Figure 2.15 : Structures des ligands et des complexes d'imino-pyridine azobenzène (Guichaoua 2018): a) L1; b) L2; c) L1Re(CO)₃Cl; d) L2Re(CO)₃Cl.

Les résultats de mesures des réponses composés L1Re(CO)₃Cl et L2Re(CO)₃Cl de second et troisième ordre par l'application de la technique de franges de mentionnées par le tableau et les graphes suivants[68].

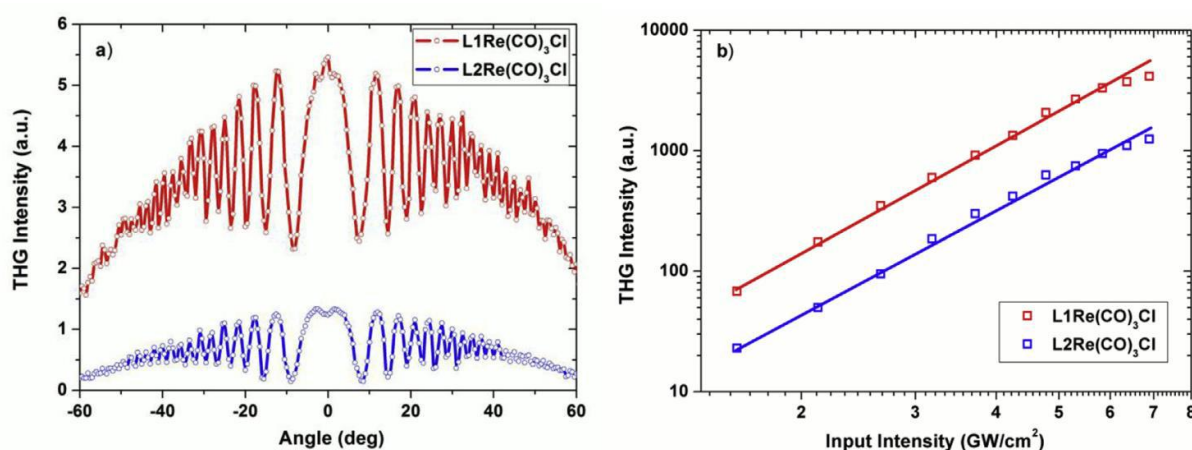


Figure 2.16 : Intensités THG du film L1Re(CO)₃Cl et du film L2Re(CO)₃Cl en fonction de l'angle d'incidence

Tableau 2-3 : Caractéristiques optiques non linéaires des composés (Guichaoua 2018).

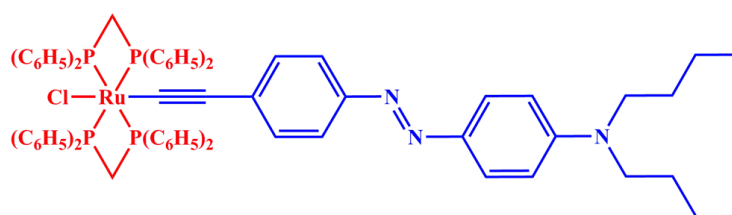
Composés	Re (γ') ($10^{-45} \text{m}^5 \cdot \text{V}^{-2}$)	Im (γ') ($10^{-45} \text{m}^5 \cdot \text{V}^{-2}$)	γ ($10^{-45} \text{m}^5 \cdot \text{V}^{-2}$)	σ ($10^{-54} \text{m}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{e}^{-1}$)
L1Re(CO)₃Cl	-12.3	2.67	3.22	9.52
L2Re(CO)₃Cl	0,41	0.95	2.26	3.39

Des résultats trouvés, la présence d'un groupe donneur d'électrons diméthylamine dans le complexe L1Re(CO)₃Cl permet d'avoir un moment dipolaire plus élevé que celui de complexe L2Re(CO)₃Cl qui possède un groupe accepteur d'électrons nitro parce que le Re(CO)₃Cl agit comme accepteur et, et par conséquent une non-linéarité plus élevée.

Dans ce paragraphe, nous allons exposer une autre catégorie de matériaux organométalliques présentés par l'université de Renne en 2019 réalisée par le Dr. Jean-Luc Fillaut et réaliser par le docteur S. Taboukhat donnés par deux molécules à base BODIPY [69].

Les molécules présentés dans cette possèdent des donneurs-accepteurs d'électrons placés entre par 'intermédiaire d'un transmetteur π -conjugué (D- π -A). La nature de métal de transition (Ruthénium ou Fer) ainsi que accepteur d'électrons permet d'évaluer l'effet du métal sur la réponse optique non linéaire [69].les différentes structures étudié dans ce travail sont présenter comme suit :

.La molécule A présentée de formule chimique est C₇₂H₇₀C₁N₃P₄Ru et de masse molaire qui est égale à 1237,79 g.mol⁻¹ ; Elle possède un ligand composé d'un fragment N, N-dibutylamine et d'un fragment azobenzène plus de ligands auxiliaires de la diphenylphosphine PPh₂

**Figure 2.17(a)** : Structures de complexe A

La molécule B de formule chimique est $C_{63}H_{61}N_3P_2Ru$ présentée une masse molaire qui est égale à 1023,22 g.mol⁻¹. Elle composé d'un ligand de fragment de type N, N-dibutylamine et d'un autre fragment azobenzène ainsi que des triphénylphosphine (PPh₃)

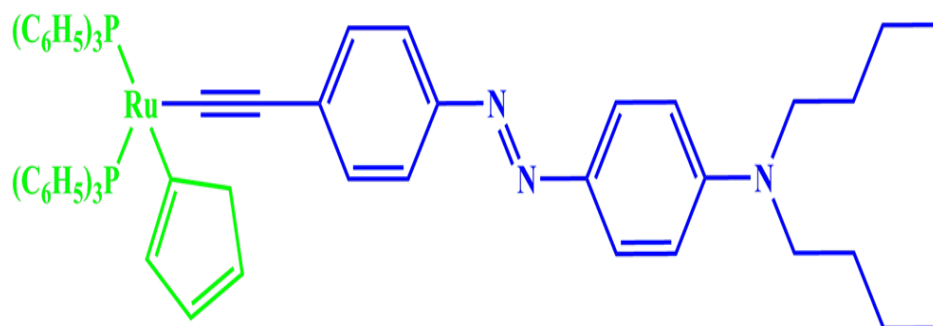


Figure 2.17 (b): Structures de complexe B

La molécule C se caractérise par sa masse molaire de 1177,82 g.mol⁻¹ et une formule chimique qui est $C_{70}H_{68}ClN_5P_2Ru$. Elle est constituée d'un ligand formé par le fragment N,N-dibutylamine et le fragment azobenzène ainsi que fragment accepteur d'électrons et des triphénylphosphine (PPh₃) comme chlore et le 2,2'-bipyridine relié au fragment donneur d'électrons du ruthénium

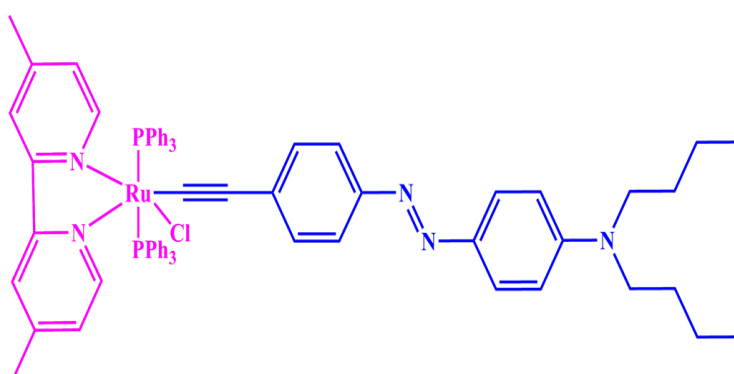


Figure 2.18 : Structures de complexe C

D'après ces résultats trouvés, on peut constater que le complexe qui présente la plus grande non-linéarité optique de second ordre est le complexe C par rapport aux complexes A et B. Ce résultat est obtenu suite à la distribution électronique différente dans le complexe C résultante d'une polarité différente plus d'une forte susceptibilité non linéaire du troisième ordre

Tableau 2-4 : Caractéristiques optiques non linéaires des composés (S. Taboukhat2019).

Composés	$\chi_{\text{elec}}^{(2)} (10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2})$	$\chi^{(3)} (\times 10^{-12} \text{ esu})$	$\gamma_{\text{elec}} (10^{-47} \text{ m}^5 \cdot \text{V}^{-2})$
A	50.43	2.54	3.22
B	24.93	1.78	2.26
C	26.90	1.93	2.44

II.6. /- Organométalliques à base de Platine.

Introduction

Le platine est parmi les matériaux de transition qui font l'objet de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs excellentes propriétés physico-chimiques photo-physiques et photochimiques plus de sa grande photo stabilité [70].

Les complexes de platine sont largement utilisés et constituent un élément d'intérêt dans le développement de polymères destinés à la science des matériaux. Surtout quand il s'agit de développement d'oligomères et de polymères à structures π -conjugués ; à cause de leurs propriétés électroniques et optiques non linéaire est de plus en plus important.

L'étude des organométalliques (systèmes π -conjugués) à base de platine est actuellement en cours de développement grâce à leurs synthèses relativement aisées et leurs ; leur stabilité chimique intéressante, lors coordination facile avec d'autre composants ; ce qui facilite leurs utilisation dans le domaine de l'optique non linéaire (ONL), diodes organiques électroluminescentes (OLED), et en télécommunication [71].

II.6.1.1. Définition de Platine

Le platine (Pt) est un élément de la famille des métaux de transition Ils appartiennent au groupe VIII du tableau périodique, les éléments de cette colonne présentent des propriétés physiques et chimiques similaires ; aussi, ils sont des matériaux malléable, ductile, rare et précieux. Le platine Pt est parmi les six métaux nobles naturellement isotopes abondant [72].

II.6.1.2. Degrés d'oxydation de Platine.

Le platine existe essentiellement dans la nature avec une structure électronique donnée par : $[\text{Xe}](4f)14(5d)9(6s)1$. Ce métal dure possède plusieurs aux degrés d'oxydation tels que le 0 (initial), +II ; +IV, +V, +VI, ce qui le rend très utile en chimie de coordination puisque cette polyvalence est géométrie du platine constitue un facteur important car si le Pt(0) est trigonal, le Pt(II) est carré plan et le Pt(IV) octaédrique ce qui permet de modifier la réactivité. D'où une hydrogénation homogène de doubles liaisons carbone – carbone lors d'un cycle catalytique, c-à-d, on peut oxyder le Pt(II) à partir de Pt(0) avant le début du cycle [71].

II.6.2. Organométalliques à base de Platine.

Historiquement, la première utilisation de complexes organométalliques à base de de platine été en 1873 par le groupe de *William Willis* [73].le chercheur qui a inventer le processus de tirage photographique, la platinotypie, en se basant sur le chlorure de platine. Ensuite, d'autres études sur les complexes de platine, et spécialement le platine(II), ont été développés pour montrer leur action anticancéreuse pendant le traitement (chimiothérapie). Les résultats trouvés ont montrés que le cis-platine $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ et le carbo-platine sont des substances très efficaces dans le traitement de certains types de cancer (leucémie, le cancer du testicule ou le cancer de la vessie) [74].

Aussi, les complexes de platine peuvent être utilisés comme des catalyseurs dans le raffinage et la transformation du pétrole, et forment des éléments essentiels dans l'industrie pétrochimique pendant le processus de la production de pétrole, essences et de dérivés aromatiques à cause de leurs interactions faciles avec de nombreuses molécules [75].

II.6.3. Complexe à base de Platine étudié.

II.6.3.1/ Présentation de complexe de platine.

Le complexe du platine $[(\text{tBu}_3\text{-tpy})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-Pt}(\text{tBu}_3\text{-tpy})]_2$ étudié possède une configuration d8. Cet ion Pt^{2+} , de coordinance 4, a une géométrie plan-carré qui est sa géométrie préférentielle avec un atome métallique au degré d'oxydation +II

Ce complexe possède un groupe électro-attracteur donné par le cyanoacrylique. Cette molécule a été synthétisé pour la première fois par V. W.-W. Yam ; c'est un complexe de transition à ligand alcyne ayant un fragment métallique à base de platine

Ce type de complexe montre des propriétés luminescentes remarquables permettent d'avoir caractéristiques optique non linéaire très intéressante. En effet, on va essayer dans ce travail de développer la réponse ONL de deuxième et troisième ordre de ce composé ce forme d'un film de couche mince. On essaye aussi d'étudier le spectre d'absorption électronique du complexe pour comprendre la nature des transitions électroniques et le transfert de charge de métal ainsi que l'effet hypsochrome observé.

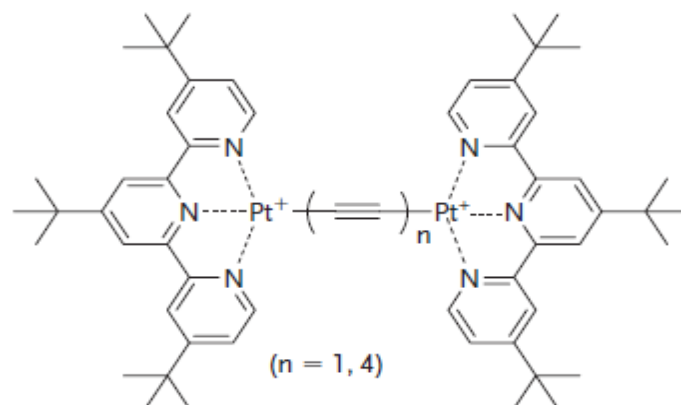


Figure 2.19: Structures de composé étudié

11.6.3.2 /- Etat de l'art des deux composés étudiés.

Les premiers travaux sur les organométallique à base de platine, sont celle des complexes oléfines de platine étudiés par Zeise en 1827. Plus tard, en 1900, avec le développement des organomagnésiens par Barbier puis Grignard, et avec le progrès de la synthèse organique la chimie des organométallique a connu la découverte du ferrocène en 1951 puis ensuite et l'optimisation de sa structure sandwich par Wilkinson et Woodward [76].

Les premiers travaux sur les complexes organométalliques à base de Pt ont été étudiés par l'équipe de Marder [77] sur les dissymétriques de type *trans*-diacétylure de platine. Cette étude consiste à déterminer les propriétés en ONL du second ordre de ces composés par la méthode EFISH à 1064 nm dans le chloroforme. Les variations de l'hyperpolarisabilité β et les réponses ONL $\mu\beta$ mesurées ont montré que fragment D (OMe < NMe₂) augmente le caractère électro donneur ce qui permet de multiplier par deux(x2) la réponse en ONL [78].

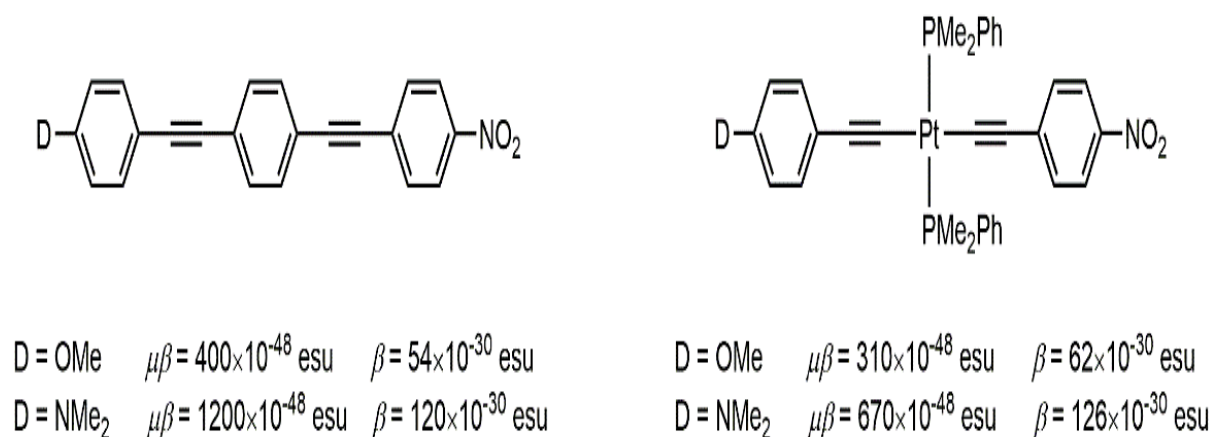


Figure 2.20: complexes à base de platines étudiés par Marder (1997)

Les complexes dissymétriques de platine push-pull étudiés par cette équipe sont synthétisés à partir d'un composé monochloré. Les complexes push-pull de platine sont ainsi obtenus par la réaction des complexes monochlorés avec l'alcyne terminal des fragments électro-attracteurs de type diazine avec un rendement qui peut atteindre 86 %.

D'après l'analyse du spectre RMN ¹H de ces complexes ; on constate la présence des signaux caractéristiques des différents fragments, les groupes méthyles des deux para-tolylphosphines sont représentés par un singulet intégrant pour 18 protons à 2,4 ppm et les deux protons vinyliques du noyau pyrane donnent deux doublets resserrés à 6,6 ppm ayant chacun une constante de couplage 4J_{HH} = 1,7 Hz. et les complexes push-pull de platine 54–57 ($\delta \approx 15$ ppm). Ce déplacement d'environ 5 ppm entre les complexes monochlorés et les complexes diacétylures peut être attribué aux électrons du lien π -conjugué [79].

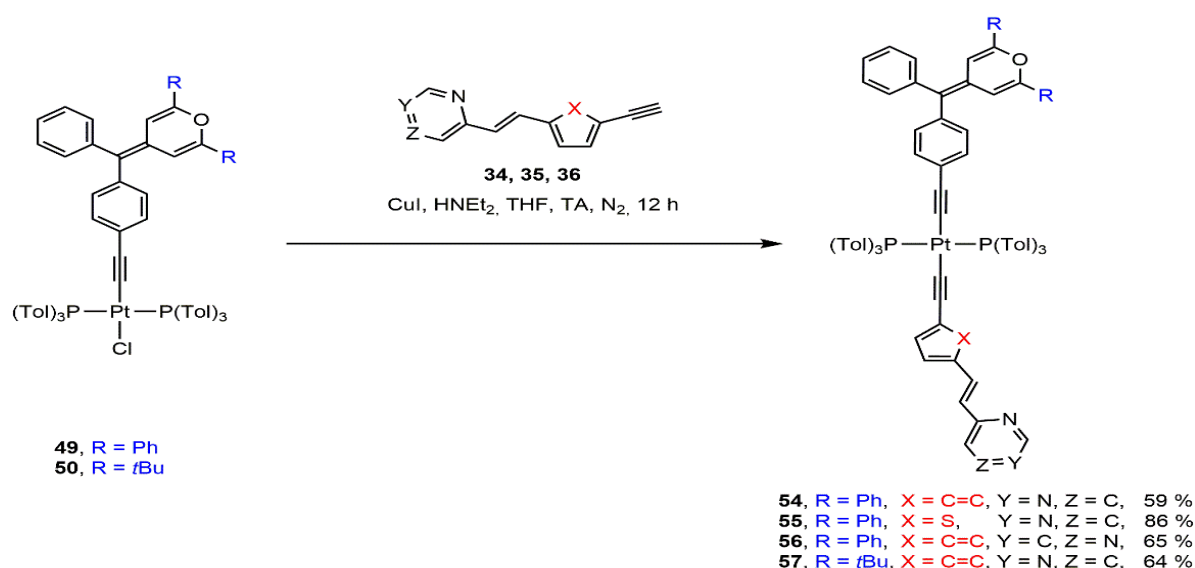


Figure 2.21: complexes push-pull du platine étudié par Raphaël Durand (2019)

D'autre part, les complexes de formule $[(t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-Pt}(t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$ étudiés par Yam, V. W en 2003 possèdent un pont carboné conjugué, la longueur de cette chaîne atomique varie ; le platine est le seul atome métallique qui stabilise la chaîne carbonée. Le spectres d'absorption électronique des complexes $[(t\text{Bu}_3\text{-tpy})\text{Pt}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}(t\text{Bu}_3\text{-tpy})]^{2+}$, détermine la nature des transitions électroniques observées expérimentalement et confirme l'existence de l'effet hypsochrome observé[80].

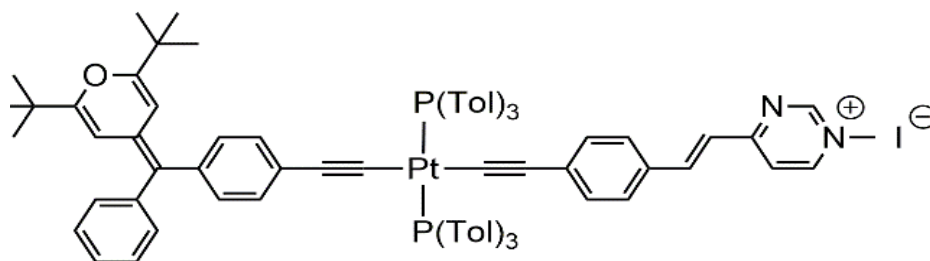


Figure 2.22: complexes push-pull du platine étudié par Yam, V. W (2003)

Le sujet qui a fait l'objet de recherche présentée par J. A. G. Williams en 2007 sont des complexes du platine possèdent un atome métallique avec un degré d'oxydation +II, et une configuration d8. La géométrie de cet ion $(\text{Pt})^{2+}$ est plan-carré que soit la force du ligand.

Les structures étudiées sont :

- Complexe A : le cis-platine $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ le cas le plus simple utilisé en chimiothérapie,
- Complexe B : isomère trans- avec son activité cytotoxique plus faible utilisé médecine,
- Complexe C : le carboplatine plan carré du platine utilisé dans les études cliniques,
- Complexe D : l'oxaliplatine utilisé toujours pour son activité antitumorale

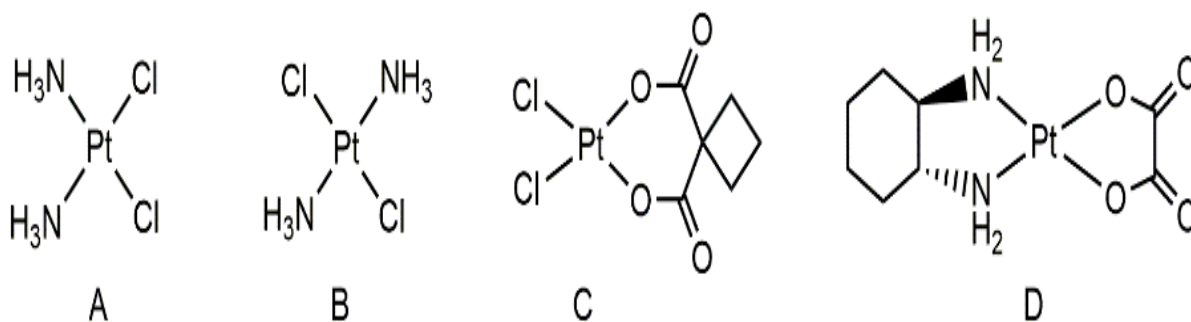


Figure 2.23: complexes simples de platine étudié par J. A. G. Williams (2007).

L'objectif recherché dans ce travail été tout d'abord de faire la synthèse du système expérimentalement; Ensuite l'influence de l'extension du pont insaturé entre les groupements donneur et accepteur du complexe et son influence sur les propriétés électroniques et spectroscopiques de ces nouveaux systèmes. Ces perturbations électroniques devraient se traduire par des modifications des spectres UV-visible et de luminescence [81].

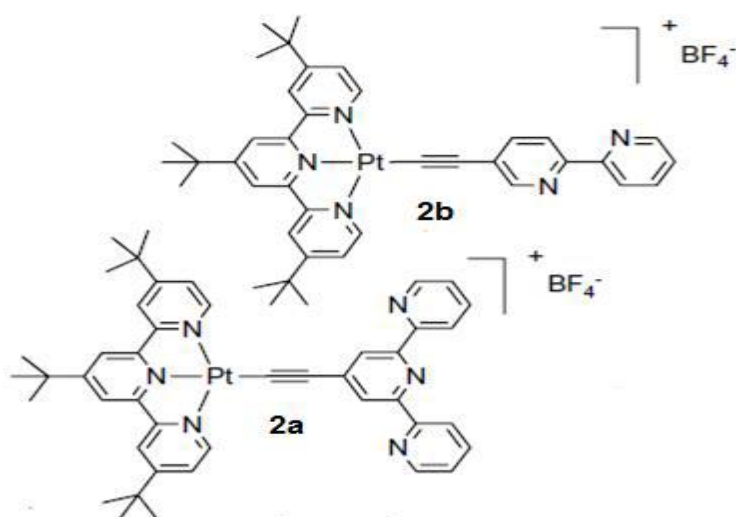


Figure 2.24: complexes de platine étudié par H. Djouma (2018).

Conclusion

Dans ce chapitre, on a essayé de présenter une nouvelle catégorie de complexes organométalliques qui ont reçu ces dernières années une attention toute particulière à cause de leurs propriétés remarquables à démontrer qu'ils sont des candidats prometteurs pour des applications potentielles en ONL, photonique, nano photonique et optoélectronique tels que le traitement optique du signal, les communications optiques, l'optique intégrée, ...

Ensuite, nous avons notamment cherché à mettre en évidence l'intérêt des complexes organométallique ainsi que leur domaine d'application surtout dans l'optique non linéaire.

Une deuxième partie de travail a été réservée à l'étude des composés mises en question dans cette thèse en passant tout d'abord pour leur identification, puis on a essayé de présenter leur technique d'élaboration ou synthèse.

D'autre part, on a exposé la technique de déposition de couches minces par le spin-coating car les couches minces font l'objet de notre caractérisation optique non linéaire soit par la technique Z-Scan ou par THG –SHG comme il est décrit dans le chapitre 4.

Bibliographie :

[1]- D-S.Chemla, and J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties Of Organic Molecules And Crystals*, Academic Press, Orlando, FL (1987).

- [2]- D. Astruc, *Chimie Organométallique*, EDP Sciences, (1999).
- [3]- O.Maury,;Guégan, J.-P.; Renouard, T.; Hilton, A.; Dupau, P.; Sandon, N.; Toupet, *Design And Synthesis Of 4, 4'-II-Conjugated [2, 2']-Bipyridines: A Versatile Class Of Tunable Chromophores And Fluorophores*. *New Journal of Chemistry*, 25, 12, 1553-1566, (2001).
- [4]- B. Boulanger, and J. Zyss, Chapter 1.7 : *Nonlinear Optical Properties*, In *International Tables For Crystallography*, International Union Of Crystallography, Kluwert Academic, (2003).
- [5]- S.Campagna,; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V., *Photochemistry And Photophysics Of Coordination Compounds: Ruthenium*. In *Photochemistry And Photophysics Of Coordination Compounds I*, Springer,; 117-214. (2007).
- [6]- R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, 29, (1994).
- [7]- He, G. S.; Yuan, L.; Cheng, N.; Bhawalkar, J. D.; Prasad, P. N.; Brott, L. L.; Clarson, S. J.; Reinhardt, B., *Nonlinear Optical Properties Of A New Chromophore*. *JOSA B*, 14, 5,1079-1087, (1997).
- [8]- S. Adachi, *Handbook of Physical Properties of Semiconductors*. Kluwer Academic Publishers, Boston (2004).
- [9]- E. Mohamed, S. Moustafa, Matthew McCready, Richard J. Puddephatt, *Organometallics*, 31, 17, 6262-6269, (2012).
- [10]- S. Pond, J.; Tsutsumi, O.; Rumi, M.; Kwon, O.; Zojer, E.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W., *Metal-Ion Sensing Fluorophores With Large Two-Photon Absorption Cross Sections: Aza-Crown Ether Substituted Donor-Acceptor-Donor Distyrylbenzenes*. *Journal of the American Chemical Society*, 126 ,30 9291-9306, (2004).
- [11]- H. Dürr, T.H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, (1990).
- [12]- J.-L. Lin, C.-W. Chen, S.-S. Sun, A.J. Lees, *Chem. Commun.* 47,6030, (2011).
- [13]- H. El Ouazzani : *Propriétés Optiques Non Linéaires Du Deuxième Et Troisième Ordre De Nouveaux Systèmes Organiques Conjugués De Type Push-Pull*, Thèse de doctorat, Université d'Angers, (2012).
- [14]- T. Kogej, Beljonne, D.; Meyers, F.; Perry, J.; Marder, S.; Bredas, J., *Mechanisms For Enhancement Of Two-Photon Absorption In Donor-Acceptor Conjugated Chromophores*. *Chemical physics letters*, 298, 1, 1-6 (1998).
- [15]- N. Fry, L.; Mascharak, P. K., *Photoactive Ruthenium Nitrosyls As NO Donors: How To Sensitize Them Toward Visible Light*. *Accounts of chemical research*, 44, 4, 289-298; (2011).
- [16]- S. Pond, J.; Rumi, M.; Levin, M. D.; Parker, T. C.; Beljonne, D.; Day, M. W.; Brédas, J.-L.; *One-And Two-Photon Spectroscopy Of Donor-Acceptor-Donor Distyrylbenzene Derivatives: Effect Of Cyano Substitution And Distortion From Planarity*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106, 47, 11470-11480, (2002).
- [17]- A. Zawadzka, Karakas, A., Plóciennik, P., Szatkowski, J., Łukasiak, Z., Kapceoglu, A., Ceylan, Y., Sahraou, B.: *Optical And Structural Characterization Of Thin Films Containing Metallophthalocyanine Chlorides*. *Dyes Pigments* 112, 116–126 (2015).

- [18]- A. Migalska-Zalas, *Theoretical Study Of The Effect Of P-Conjugated Transmitter Of D–P–A Ruthenium Systems On The Quadratic NLO Properties*, Opt. Quant. Electron., 48,183, (2016).
- [19]- M. Oliva, M.; Juárez, R.; Ramos, M.; Segura, J. L.; Cleuvenbergen, S. v.; Clays, K.; Goodson, T.;Navarrete, J. T. L.; Casado, J., *Linear And Nonlinear Optical Properties Of Ramified Hexaazatriphenylenes: Charge Transfer Contributions To The Octupolar Response*. The Journal of Physical Chemistry C, 117, 1, 626-632, (2012).
- [20]- A. 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, 14439–14447, (2016).
- [21]- 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).
- [22]- B. Küçüköz, G. Sevinç, E. Yildiz, A. Karatay, F. Zhong, H. Yılmaz, Y. Tutel, M. Hayvalı, *Enhancement Of Two Photon Absorption Properties And Intersystem Crossing By Charge Transfer In Pentaaryl Boron-Dipyrromethene (BODIPY)Derivatives*, Phys. Chem. 18 ,13546–13553, (2016).
- [23]- S. K. Hurst, M. P. Cifuentes, J. P. L. Morrall, N. T. Lucas, I. R. Whittall, M. G. Humphrey, I. Asselberghs, , *Organometallic Complexes For Nonlinear Optics. Quadratic And Cubic Hyper polarizabilities Of Trans-Bis(Bidentate Phosphine)Ruthenium S-Arylvinylidene And S-Arylalkynyl Complexes*, Organometallics, 20, 4664-4675 , (2001).
- [24]- P. Bortolus and S. Monti, *Cis-Trans photoisomerization of azobenzene, solvent and triplet donor effects*, J. Phys. Chem., 83, 6, 648-652 (1979)
- [25]- Le Boudier, T.; Maury, O.; Bondon, A.; Costuas, K.; Amouyal, E.; Ledoux, I.; Zyss, J.;*Synthesis, Photophysical And Nonlinear Optical Properties Of Macromolecular Architectures Featuring Octupolar Tris(Bipyridine) Ruthenium(II) Moieties: Evidence For A Supramolecular Self-Ordering In A Dendritic Structure*. Journal of the American Chemical Society, 125 40, 12284-12299, (2003).
- [26]- W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar, and B. Sahraoui, *A Switchable NLO Organic-Inorganic Compound Based On Conformationally Chiral Disulfide Molecules And Bi(III) I5 iodobismuthate networks*, Adv. Mat. 20, 1013, (2008).
- [27]- B. Kulyk, A. P. Kerasidou, L. Soumahoro, C. Moussallem, F. Gohier, P. Frère, et B. Sahraoui, *Optimization and diagnostic of nonlinear optical features of π -conjugated benzodifuran-based derivatives*, RSC Adv., 1 6, 18, 14439-14447, (2016).
- [28]- J. Luc, J.-L. Fillaut, J. Niziol, and B. Sahraoui, *Large Third-Order Nonlinear Optical Properties Of Alkynyl Ruthenium Chromophore Thin Films Using Third Harmonic Generation*, J. Opt. Adv.Mat., 9, 9, 2826, (2007) .
- [29]- J. Niziol, J.-L. Fillaut, M. Sniechowski, F. Khammar, et B. Sahraoui, *Alkynyl-Ruthenium Based Azo-Organometallics: Thermal Evolution Of Thin Films Microstructure*, Optical Materials, 34, 10, 1670-1676, (2012).
- [30]- Q. Li, S. Zheng, Y. Xu, H. Xue, H. Pang, *Ruthenium Based Materials As Electrode Materials For Supercapacitors*, Chem. Eng. J. 333, 505–518, (2018).
- [31]- Y.Kun Au ; Wing Tak.Wong ; *Ruthénium1994* ; Coordination Chemistry Reviewers ; 162,417-475, (1997).

- [32]- A. Monteil, S. Chaussedent, D. Guichaoua *Molecular Dynamics Simulation Of Phase Transitions In Crystalline Lead (II) Fluoride* . Materials Chemistry and Physics, 146 (1-2), 170-174, (2014).
- [33]- 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 40–44, (2016).
- [34]- 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).
- [35]- P. Batail, *Volume Thématique Molecular Conductors (Ed.)*, Chem. Rev., 11, 104, (2004).
- [36]- J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, (1970).
- [37]- B. Sahraoui, J. Luc, A. Meghea, R. Czaplicki, J.-L. Fillaut, et A. Migalska-Zalas, *Nonlinear Optics And Surface Relief Gratings In Alkynyl–Ruthenium Complexes*, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 11, 2, 024005, (2009).
- [38]- B. Kulyk, D. Guichaoua, A. Ayadi, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui *Metal-Induced Efficient Enhancement Of Nonlinear Optical Response Inconjugated Azo-Based Iminopyridine Complexes* Organic Electronics 36:1-6 ,(2016).
- [39]- A. Feliczak-Guzik, M. Sprynskyy, I. Nowak, M. Jaroniec, B. Buszewsk Interface Sci.516, 379–383, (2018).
- [40]- O. Mongin, Krishna, T. R.; Werts, M. H.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P.; Blanchard-Desce, M., *A modular Approach To Two-Photon Absorbing Organic Nanodots: Brilliant Dendrimers As An Alternative To Semiconductor Quantum Dots* ; Chemical Communications, 8, 915-917, (2006).
- [41]- B. J.Coe.; Fielden, J.; Foxon, S. P.; Brunschwig, B. S.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Samoc, A.; Samoc, M., *Combining Very Large Quadratic And Cubic Nonlinear Optical Responses In Extended, Tris-Chelate Metallochromophores With Six π -Conjugated Pyridinium Substituents*. Journal of the American Chemical Society, 132, 10, 3496-3513, (2010).
- [42]- J.Bahrenburg, Rottger, K.; Siewertsen, R.; Renth, F.; Temps, F., *Sequential Photo isomerisation Dynamics Of The Push-Pull Azobenzene Disperse Red 1*. Photochemical & Photobiological Sciences, 11 7, 1210-1219, (2012).
- [43]- T. Cusati ; Granucci, G.; Persico, M.; Spighi, G., *Oscillator Strength And Polarization Of The Forbidden $N \rightarrow \pi$ Band Of Trans-Azobenzene: A Computational Study*. The Journal of Chemical Physics, 128, 194312, (2008).
- [44]- S. Boca, C.; Four, M.; Bonne, A.; Van Der Sanden, B.; Astilean, S.; Baldeck, P. L.; Lemerrier, G., *An Ethylene-Glycol Decorated Ruthenium (II) Complex For Two-Photon Photodynamic Therapy*. Chemical Communications, 30, 4590-4592, (2009).
- [45]- R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, Angew. Chem., Int. Ed. 52, (2013).
- [46]- El-Khouly, M. E.; Chen, Y.; Zhuang, X.; Fukuzumi, S., *Long-Lived Charge-Separated Configuration Of A Push– Pull Archetype Of Disperse Red 1 End-Capped Poly [9, 9-Bis (4-Diphenylaminophenyl) Fluorene]*. Journal of the American Chemical Society, 131, 18, 6370-6377. , (2009).

- [47]- F. Lin, Peng, H.-Y.; Chen, J.-X.; Chik, D. T.; Cai, Z.; Wong, K. M.; Yam, V. W.; Wong, H. N., *Synthesis And Photophysical Studies Of Chiral Helical Macrocyclic Scaffolds Via Coordination-Driven Self-Assembly Of 1, 8, 9, 16- Tetraethynyltetraphenylene. Formation Of Monometallic Platinum (II) And Dimetallic Platinum (II) – Ruthenium(II) Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 132,46, 16383-16392, (2010).
- [48]- Zhou, G.-J.; Wong, W.-Y., *Organometallic Acetylides Of Ptii, Aui And Hgii As New Generation Optical Power Limiting Materials*. Chemical Society Reviews, 40, 5, 2541-2566, (2011).
- [49]- J.-L. Fillaut, J. Perruchon, P. Blanchard, J. Roncali, S. Golhen, M. Allain, A. Migalska-Zalas, I. V. Kityk, and B. Sahraoui, *Design and synthesis of ruthenium oligothiénylacetylide complexes. New materials for acoustically induced nonlinear optics*, Organometallics, 24, 4, 687-695, (2005).
- [50]- J. Heflin, Wong, K.; Zamani-Khamiri, O.; Garito, A., *Nonlinear Optical Properties Of Linear Chains And Electron-Correlation Effects*. Physical Review B, 38, (1988).
- [51]- A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, S. Houbrechts, T. Wada, H. Sasabe, and A. Persoons, *Organometallic Complexes For Nonlinear Optics. Second And Third Order Optical Nonlinearities Of Octopolar Alkynylruthenium Complexes*, J. Am. Chem. Soc., 121, 6, 1405-1406, (1999).
- [52]- 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, 40–44, (2016).
- [53]- B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, and A. Persoons, *Efficient, Reversible Redox-Switching Of Molecular First Hyperpolarizabilities In Ruthenium(II) Complexes Possessing Large Quadratic Optical Nonlinearities*, Angew. Chem. Int. Ed., 38, 3, 366-369, (1999).
- [54]- P-Chirogenic Copper Clusters”: Lapprand A.; Dutartre M.; Khiri N.; Levert E.; Fortin D.; Rousselin Y.; Soldera A.; Sylvain Jugé S.; Harvey P. D. Inorganic Chemistry, , 52, 7958-7967, (2013).
- [55]- S. K. Hurst, M. P. Cifuentes, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, I. Asselberghs, and A. Persoons, *Organometallic Complexes For Nonlinear Optics. Quadratic And Cubic Hyperpolarizabilities Of Some Dipolar And Quadrupolar Gold And Ruthenium Complexes*, J. Organomet. Chem., 642, 1-2, 259-267, (2002).
- [56]- J.-L. Fillaut, J. Andriès, J. Perruchon, J.-P. Desvergne, L. Toupet, L. Fadel, B. Zouchoune, and J.-Y. Saillard, *Alkynyl Ruthenium Colorimetric Sensors: Optimizing The Selectivity Toward Fluoride Anion*, Inorg. Chem., 46, 15, 5922-5932, (2007)
- [57]- V.W.-W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B.W.-K. Chu, N. Zhu, Organometallics 20,4911, (2001).
- [58]- 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.; 436–439, (2013).
- [59]- A. Feliczak-Guzik, Myroslav Sprynskyy, Izabela Nowak, Boguslaw Buszewski *Synthesis And Physicochemical Properties Of Hierarchical Zeolites Containing Ruthenium Oxide Nanoparticles And Their Application In The Reaction Of Dihydroxyacetone Isomerization* Microporous and Mesoporous Materials 293, 109787, (2020).
- [60]- S. Pond, J.; Rumi, M.; Levin, M. D.; Parker, T. C.; Beljonne, D.; Day, M. W.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W., *One-And Two-Photon Spectroscopy Of Donor-Acceptor-Donor*

Distyrylbenzene Derivatives: Effect Of Cyano Substitution And Distortion From Planarity. The Journal of Physical Chemistry A, 106, 47, 11470-11480, (2002).

[61]- O.Mongin, Porrès, L. Charlot, M. Katan, C. BlanchardDesce, M., *Synthesis, Fluorescence, And Twophoton Absorption Of A Series Of Elongated Rodlike And Bananashaped Quadrupolar Fluorophores: A Comprehensive Study Of Structure–Property Relationships*. Chemistry-a European Journal, 13, 5, 1481-1498, (2007).

[62]- P.Savel, Akdas-Kilig, H.; Malval, J.-P.; Spangenberg, A.; Roisnel, T.; Fillaut, J.-L., *Metal-Induced Dimensionality Tuning In A Series Of Bipyrimidine-Based Ligands: A Tool To Enhance Two-Photon Absorption*. Journal of Materials Chemistry C, (2014).

[63]- I. Ledoux-Rak, J. Zyss, T. Le Bouder, O. Maury, A. Bondon, and H. Le Bozec, *Self-Ordered Dendrimers Based On Multi-Octupolar Ruthenium Complexes For Quadratic Nonlinear Optics*, J. Lumines., 111, 307-314, (2005).

[64]- C. Feuvrie; O. Maury,; Le Bozec, H.; Ledoux, I.; Morrall, J. P.; Dalton, G. T.; Samoc, M.; Humphrey, M. G., *Nonlinear Optical And Two-Photon Absorption Properties Of Octupolar Tris (Bipyridyl) Metal Complexes*. The Journal of Physical Chemistry A, 111, 37, 8980-8985, (2007).

[65]- Aly, S. M.; Carraher, C. E.; Harvey, P. D. *Introduction To Photophysics And Photochemistry, In Macromolecules Containing Metal And Metal-Like Elements: Photophysics and Photochemistry of Metal-Containing Polymers*, 10, Ed John Wiley & Sons, (2010).

[66]- B. Kulyk, D. Guichaoua, A. Ayadi, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui *Functionalized Azo-Based Iminopyridine Rhenium Complexes For Nonlinear Optical Performance*, Dyes and Pigments, 145, 256-262, ISSN 0143-7208, (2017).

[67]- F. Todescato,; Fortunati, I.; Carlotto, S.; Ferrante, C.; Grisanti, L.; Sissa, C.; Painelli, A.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D., *Dimers Of Polar Chromophores In Solution: Role Of Excitonic Interactions In One-And Two-Photon Absorption Properties*. Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 23, 11099-11109, (2011).

[68]- D. Guichaoua, *Modulation Des Propriétés Optiques Non Linéaires De Polymères Photoactifs Conjugués Et De Complexes De Coordination A Base De Ligand « Iminopyridine Azobenzène*, Thèse de Doctorat, Univ d'Angers, France, (2018).

[69]- 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), 19th International Conference On, IEEE, (2017).

[70]- D-Jackowska, A., Polkowska, Ż. and Namieśnik, J., *Platinum Group Elements: A Challenge For Environmental Analytics*. Polish Journal of Environmental Studies, 16,3, (2007).

[71]- M.Omrani, Ruban, V., Atmospheric Environment, 168.101-111. (2017).

[72]- D. Bosteels, and Searles, R.A., *Exhaust Emission Catalyst Technology*. Platinum metals review, 46, 1, 27-36, (2002).

[73]- J.Bowles, F., Prichard, H.M., Suárez, S. and Fisher, P.C., *The First Report Of Platinum-Group Minerals In Magnetite-Bearing Gabbro, Freetown Layered Complex, Sierra Leone: Occurrences And Genesis*. The Canadian Mineralogist, 51, 3, 455-473, (2013).

[74]- D. Dolmans, E.; Fukumura, D.; Jain, R. K., *Photodynamic Therapy For Cancer*. Nature Reviews Cancer, 3, 5, 380-387, (2003).

- [75]- P.Nguyen, G. Lesley, T. Ledoux and J. Zyss, *Chem. Mater.*, 9, 406–408. (1997).
- [76]- R. Durand, *Synthèsedecomplexesorganométalliquesdetype Push Pul Et Etude De Leurs Propriétés Optiqueset Electroniques*, Thèse de Doctorat, Univ de Rennes, France, (2018)
- [77]- J. Ehrlich,; Wu, X.; Lee, I.; Hu, Z.-Y.; Röckel, H.; Marder, S.; Perry, J., *Two-Photon Absorption And Broadband Optical Limiting With Bis-Donor Stilbenes*. *Optics letters*, 22, 24, 1843-1845, (1997).
- [78]- R. J. Durand, Sébastien Gauthier, *Dalton Trans.*, 47, 3965–3975, (2018).
- [79]- P.W., Boyd, D.A., Hyde, T.I., Keating, J.L., Randlshofer, G., Rothenbacher, K., Sankar, G., Schauer, J.J., Shafer, M.M. and Toner, B.M., *Local Structure And Speciation Of Platinum In Fresh And Road-Aged North American Sourced Vehicle Emissions Catalysts: An X-Ray Absorption Spectroscopic Study*. *Environmental science & technology*, 48, 7, 3658-3665, (2014).
- [80]- A. Lapprand.; Khiri N.; Fortin D.; Jugé S.; D.Harvey P. *Organometallic Oligomers Based on Bis(arylacetylide)bis(P-chirogenicphosphine) platinum(II) Complexes; Synthesis and Photonic Properties*: *Inorganic Chemistry*, 52, 2361-2371, (2013).
- [81]- H.Djouma, *Aspects Structuraux Et Electroniques De Complexes Organométalliques Alcynyles Luminescents*, Thèse de Doctorat, Univ de Biskra, Algérie, (2018).
- [82]- M. Omrani, *Contribution A L'étude Des Eléments Du Groupe Du Platine En Milieu Urbain Et Péri-Urbain*, Thèse de Doctorat, Univ de Nantes, France, (2019).

Chapitre III

Techniques Et Méthodes Expérimentaux Pour la Caractérisation Optique Non Linéaire

INTRODUCTION.

Pour la caractérisation optique non linéaire de certains matériaux et pour différentes états : solide, liquide poudre, cristal, gaz et même couches minces, plusieurs techniques ont été développées [1], ces techniques ont permis de définir l'origine de la non linéarité au niveau macroscopique.

Dans le présent chapitre, nous allons décrire en détails les approches théoriques et expérimentales des différents techniques expérimentaux mise en évidence pour la caractérisation optique non linéaire des matériaux ainsi que le dispositif expérimental et les modèles théoriques associés à chaque technique pour déduire la susceptibilité non linéaire du matériau deuxième ou troisième ordre des complexes organométalliques étudiés. Ces technique se manifestent par : la génération du second et troisième harmonique, méthode Z-scan et mélange quatre ondes.

III.1/- TECHNIQUES DE CARACTERISATION OPTIQUES NON LINEAIRE DE DEUXIEME ORDRE.

III.1.1/- Définition.

La génération de la second harmonique est parmi les méthodes les plus utilisées, pour la caractérisation optique non linéaires de deuxième ordre des matériaux. elle permet de mettre en évidence, la susceptibilité d'origine électrique χ^2 en mesurant les coefficients non linéaires développés lors de la variation de l'intensité de signal fondamental en second harmonique en fonction de l'angle d'incidence de ce faisceau sur le matériau, ce qui permet de créer les franges de maker [2]; le dispositif expérimental qui explique ce processus est décrit en détails dans le paragraphe ci-après.

III.1.2 /- Génération de second harmonique (SHG).

La génération de second harmonique ou (second harmonic génération SHG) est un processus cohérent à 3 photons ou 2 photons de pulsation ω qui sont absorbés, donnant naissance ainsi à un photon de pulsation 2ω (voir figure 3-1) d'où la création de second harmonique.

ce processus a été mis en évidence pour la première fois par Franken en 1962 [3], ou il ont pu développer un enveloppe successif et périodique de maxima et minima en variant l'angle

d'incidence dans un montage expérimental similaire à celui décrit dans le paragraphe suivant, Ce montage a été calibré en utilisant une lame de quartz taillé suivant l'axe des (Y).

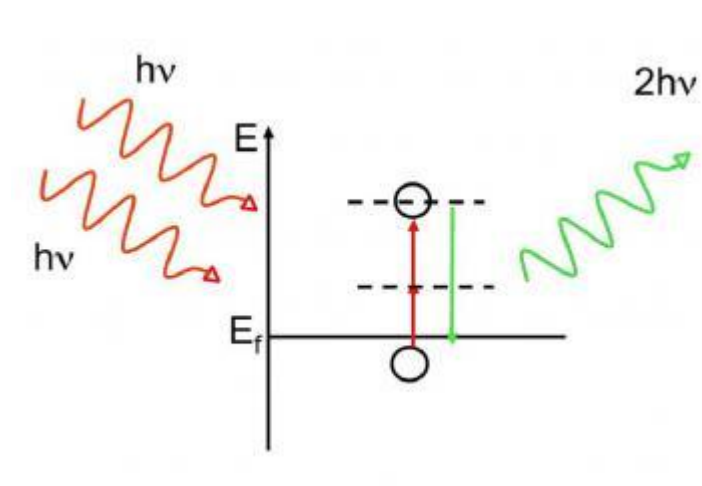


Figure 3-1 : Génération de seconde harmonique.

Puis, on utilise les modèles théoriques [4-5] pour corréler avec les résultats expérimentaux comme il est montré sur le schéma des franges de maker (figure 3-2).

Ces franges dépendent non seulement de l'angle d'incidence mais aussi de chemin optique dans l'échantillon autrement dit son épaisseur elle devient plus proches et plus intenses si l'angle θ_i est croissante alors [6] que leurs intensités lumineuses diminues à cause de pertes en réflexion divergent lorsque décroît.

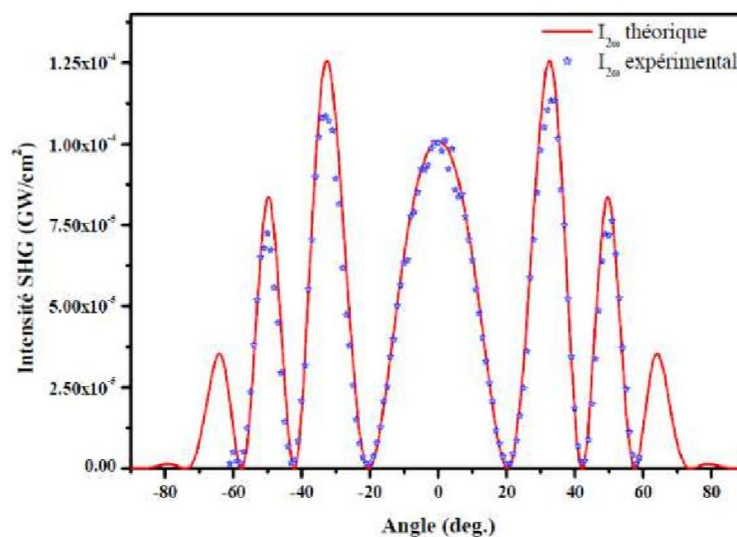


Figure 3-2 : Franges de Maker expérimentales et simulées obtenues sur une lame de quartz

Le schéma illustre l'intensité de seconde harmonique en fonction de la variation de l'angle d'incidence du faisceau pompé modulé par une enveloppe de transmission ce qui permet d'obtenir une succession périodique de minima et maxima résultant de l'interférence des deux ondes dites libre et forcée qui coexistent dans le matériau .

Cette onde libre correspond à la propagation de l'onde harmonique de pulsation (2ω) et de vecteur d'onde $k_{2\omega}$ indépendamment de l'onde source, aussi, l'onde forcée correspond à la propagation non linéaire dans le milieu dont la polarisation est non linéaire [6].

III.1.3 /- Dispositif expérimental.

Le principe de cette technique consiste à générer un signal de second harmonique en variant l'angle d'incidence θ de signal fondamental- autrement dit, développer les franges de Maker cela n'est possible que par l'utilisation d'une source de lumière intense (laser pulse) et un photomultiplicateur très sensible pour détecter le signal de second harmonique ainsi généré.

Le dispositif expérimental destiné à la réalisation de ce principe est schématisé par la figure (3-3) [7].

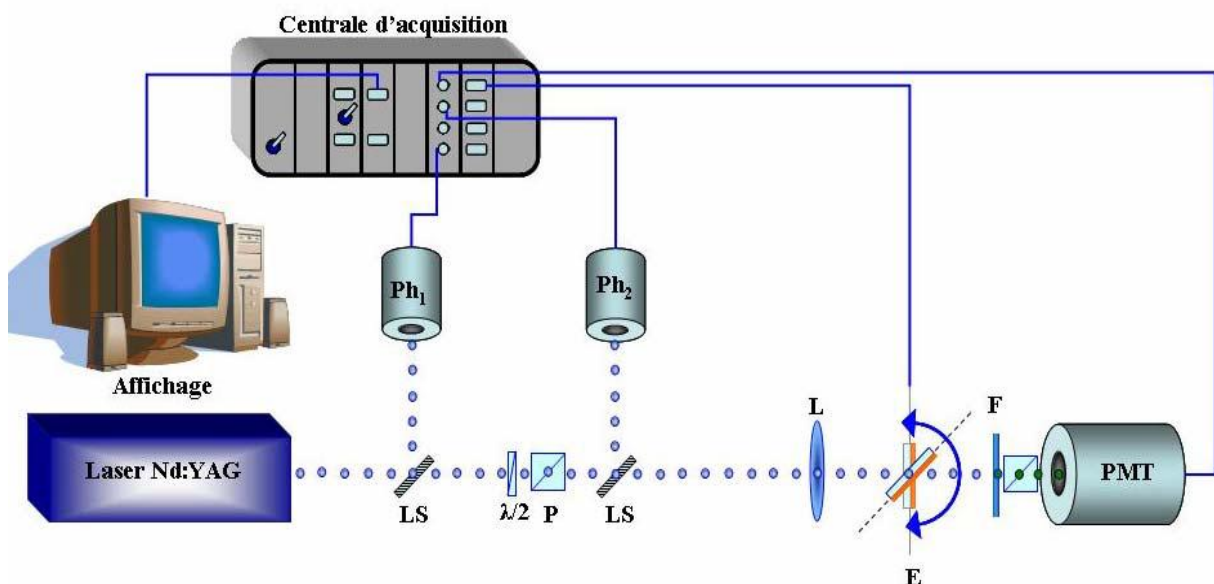


Figure 3-3 : Dispositif expérimental de génération de seconde harmonique.

Ou l'excitation fondamentale est un laser de type Nd-YVO₄ mode-locked avec une durée impulsionnelle de 30 ps à une cadence à la fréquence de 10 HZ, Une première photodiode Ph_3

(Motorola MRD 500) est utilisé pour la synchronisation de mesure, une partie du signal transmis par la lame séparatrice (LS) et la source d'origine sont détectés dans la même photodiode.

Puis, un polariseur de type glam Taylor (P) avec une lame demi-onde ($\lambda/2$), sont placés derrière la photodiode pour la modulation et le contrôle de l'intensité du faisceau d'origine. Ensuite, pour filtrer les signaux résiduels générés par les différents éléments optiques et pour s'assurer que de passage de signal fondamental, un filtre passe haut (RG 1000) est placé derrière le polariseur près d'une deuxième photodiode Ph_C (Hamamatsu S1226-8BK) pour la détection de signal réfléchi par l'autre séparatrice (LS) permettant ainsi la mesure de signal qui se propage dans l'échantillon.

Un système de type (Polariseur-Analyseur) est utilisé pour sélectionner les composantes tensorielles des susceptibilités non linéaires générées ; pour l'accès facile à ces susceptibilités non linéaire, une lentille (L) est placée au voisinage de l'échantillon pour focaliser le maximum d'intensité du faisceau fondamental.

D'autre part, la variation de signal généré en fonction de l'angle d'incidence sur l'échantillon est assurée par une platine de rotation (Standa 8MR 130) qui permet un balayage angulaire entre ($0^0 - 360^0$) dans les deux sens (positif et négatif).

Enfin, l'intensité de l'harmonique est obtenue par un filtrage du signal transmis de l'échantillon en utilisant en premier lieu un filtre (KG 3) pour se débarrasser du faisceau fondamental ; puis on utilise des filtres de densité pour l'amortissement de signal.

un filtre de type (FL 532 ou FL 355) pour sélectionner soit la deuxième ou la troisième harmonique détectée par photomultiplicateur PMT de type (Hamamatsu 1828-01) placé avec la centrale d'acquisition connectée à un oscilloscope numérique synchronisé avec le laser et à un ordinateur afin d'enregistrer le signal.

La programmation des procédures de commande et d'acquisition utilise le logiciel Labview. Il nous est ensuite possible de tracer le signal de la seconde harmonique en fonction de l'angle incidente. Des filtres (ND) de Densité Neutre ont été toujours placés avant le PMT pour éviter la saturation du signal transmis.

III.2/-PROPAGATION D'UNE ONDE NON LINEAIRE DANS UN MILIEU DIELECTRIQUE.

III.2.1 /-Equation de propagation d'une onde. .

La génération de la seconde harmonique est due à la variation temporelle de la polarisation non linéaire quadratique ; donc, pour trouver la seconde harmonique il suffit de résoudre l'équation non linéaire de propagation dans un milieu non absorbant et non magnétique [8].

Dans un tel milieu, on considère une onde électromagnétique qui se propage selon l'axe des (z) avec une déplétion (réduction) de l'onde pompe, l'onde électromagnétique solution peut s'écrire sous la forme suivante [9].

$$I_{\omega} = \frac{n_{\omega} c}{8\pi} [E(\omega)]^2 \quad [\text{erg/s/cm}^2] \quad (\text{CGS}) \quad (\text{III-1})$$

Ou encore

$$I_{\omega} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 n_{\omega} c [E(\omega)]^2 \quad \text{en w/cm}^2 \quad (\text{SI}) \quad (\text{III-2})$$

D'où :

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{eff}^2 L^2}{c^2 \varepsilon_0 n_0^2 n_{2\omega}} (I_{\omega})^2 \left[\frac{\sin\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)} \right]^2 \quad (\text{III-3})$$

Ou L : l'épaisseur de l'échantillon

I_{ω} : L'intensité du faisceau fondamental

d_{eff} : Le coefficient non linéaire

n_{ω} : Indice de réfraction du milieu à la fréquence fondamentale(ω)

$n_{2\omega}$: Indice de réfraction du milieu à la seconde harmonique (2ω)

Δk : Déphasage entre les deux ondes

ε_0 : Permittivité dans le vide.

Alors que l'expression de seconde harmonique dans un cristal est différente de celle pour un autre milieu (liquide ou couche mince) par exemple

III.2.1.1 /- cas d'un cristal.

Dans le cas de la propagation d'une onde magnétique dans un cristal supposé non linéaire, beaucoup d'expressions permettant de remonter l'intensité du second harmonique. Pour un cristal, l'analyse devient plus simple et permet de donner l'expression correspondant à l'intensité du second harmonique résultante comme suit [10-11].

$$I_{2\omega} = \frac{128\pi^3 \omega^3}{c^3} \frac{d_{eff}^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega}} (I_{\omega})^2 \cdot L^2 \cdot \sin c^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) \quad (\text{III -4})$$

Ou

$$\sin c = \frac{\sin x}{x} \quad \text{et} \quad \Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} \quad (\text{III -5})$$

L : Longueur de cohérence du matériau, elle est donné par :

$$L_c = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (\text{III -6})$$

Cette longueur de cohérence désigne le déphasage entre l'onde libre et l'onde forcée.

III.2.1.2 /- cas d'une couche mince.

Le phénomène de génération de seconde harmonique et du non linéarité quadratique dans les couches minces peut s'exprimer en fonction de l'approximation de l'intensité permettant de décrire les franges de maker par l'expression [12]

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{eff}^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega} \epsilon_0 c^2 \cos^2 \theta} (I_{\omega})^2 \cdot t_{\omega}^4(\theta) \cdot T_{2\omega}(\theta) L^2 \cdot \sin c^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) \quad (\text{III -7})$$

Cette expression change suite à l'application d'une orientation des chromophores suite à un comportement d'orientation des électrons par le corona- poling (décrit dans le chapitre 4) et la formule de l'intensité de seconde harmonique générée s'écrira de nouveau sous la forme la plus simplifiée suivante [13]

$$I_{2\omega} = \frac{512\pi^2}{c \omega^2} [t_{\omega}^4 T_{2\omega}] p(\theta) I_{2\omega}^2 d_{eff}^2 \frac{\sin^2 \psi}{n_{\omega}^2 - n_{2\omega}} \quad (\text{III -8})$$

Ou:

$$\psi = \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \right) (n_{\omega} \cos \theta_{\omega} - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) \quad (\text{III -9})$$

Ou t_{ω} et $T_{2\omega}$ sont respectivement les facteurs de transmission correspondants aux coefficients de Fresnel et données par :

$$t_{\omega}^{\gamma} = \begin{cases} \frac{2 \cos \theta}{\cos \theta_{\omega} + n_{\omega} \cos \theta} & , \text{pour une polarisation } \gamma = s \\ \frac{2 \cos \theta}{\cos \theta + n_{\omega} \cos \theta_{\omega}} & , \text{pour une polarisation } \gamma = p \end{cases} \quad (\text{III -10})$$

Ou encore

$$T_{2\omega}^{\gamma} = \begin{cases} \frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} (\cos \theta + n_{\omega} \cos \theta_{\omega}) (n_{\omega} \cos \theta_{\omega} + n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega})}{(n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} + \cos \theta)^3} & \text{pour } \gamma = s \\ \frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} (n_{\omega} \cos \theta + \cos \theta_{\omega}) (n_{2\omega} \cos \theta_{\omega} + n_{\omega} \cos \theta_{2\omega})}{(\cos \theta_{2\omega} + n_{2\omega} \cos \theta)^3} & \text{pour } \gamma = p \end{cases} \quad (\text{III -11})$$

Cette expression peut être applicable à n'importe quel type de couches minces à condition qu'elle ne tiens pas compte des absorptions multiples aux différentes faces des couches minces et qui peuvent influencer les résultats calculés. Ce problème a été tenu en compte par la suite avec les développements des différents modèles théoriques et expérimentaux qui ont pu traiter le cas ce qui va être développé dans le paragraphe suivant.

III.3/-MODELES THEORIQUES DESTINES AU CALCUL DE LA SUSCEPTIBILITE NON LINEAIRE DE DEUXIEME ORDRE.

C'est un ensemble de modèles théoriques développées suite à de nombreux travaux de recherche qui ont permis par la suite d'être généraliser et être la référence pour des travaux expérimentaux pour la caractérisation optique non linéaire de différents matériaux en : solution poudre , cristal, ou couches minces ces modèles peuvent se résumer en :

III.3.1/- Modèle d'Herman et Hayden.

Se model a permet d'exprimer l'intensité de l'onde de seconde harmonique selon l'expression suivante [14] :

$$I_{2\omega} = \frac{128\pi^3}{cA} \cdot \frac{t_{\omega}^4 t_{2\omega}^2}{n_2^2 \cos^2 \theta_{2\omega}} I_{2\omega}^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} L \right)^2 d_{\text{eff}}^2 \exp[-2(\delta_1 + \delta_2)] \frac{\sin^2 \psi + \sin^2 \chi}{\psi^2 + \chi^2} \quad (\text{III -12})$$

Ou

$$\delta_1 = \frac{2\pi L}{\lambda} \frac{n_{\omega} k_{\omega}}{\cos \theta_{\omega}} \quad \text{et} \quad \delta_2 = \frac{2\pi L}{\lambda} \frac{n_{2\omega} k_{2\omega}}{\cos \theta_{2\omega}} \quad (\text{III -13})$$

$$\chi = \delta_1 - \delta_2 = \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \frac{n_{\omega} k_{\omega}}{\cos \theta_{\omega}} - \frac{2\pi L}{\lambda} \frac{n_{2\omega} k_{2\omega}}{\cos \theta_{2\omega}} \right) \quad (\text{III -14})$$

$$\psi = \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \right) (n_{\omega} \cos \theta_{\omega} - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) \quad (\text{III -15})$$

Ou les facteurs de transmission sont donnés par

$$t_{\omega}^{\gamma} = \begin{cases} \frac{2 \cos \theta}{n_{\omega} \cos \theta_{\omega} + \cos \theta} & , \text{pour une polarisation } \gamma = s \\ \frac{2 \cos \theta}{n_{\omega} \cos \theta + \cos \theta_{\omega}} & , \text{pour une polarisation } \gamma = p \end{cases} \quad (\text{III -16})$$

$$t_{fs}^{2p} = \frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}}{n_{2\omega}^s \cos \theta_{2\omega} + n_{\omega} \cos \theta_{2\omega}^s} \quad (\text{III -17})$$

$$t_{sa}^{2p} = \frac{2n_{2\omega}^s \cos \theta_{2\omega}^s}{n_{2\omega}^s \cos \theta_{2\omega} + n_{\omega} \cos \theta_{2\omega}^s} \quad (\text{III -18})$$

- Ou S et P désigné la polarisation perpendiculaire et parallèle respectivement au plan d'incidence.
- Ou encore la susceptibilité effective correspondants aux deux polarisations PP et SP est donnée par :

$$d_{\text{eff}} = \begin{cases} d_{31} \sin \theta_{2\omega} & \text{pour une polarisation } S - P \\ d_{31} \sin \theta_{2\omega} \sin^2 \theta + d_{33} (\sin 2\theta_{\omega} \cos \theta_{2\omega} + \sin \theta_{2\omega} \cos \theta) & \text{pour une polarisation } P - P \end{cases} \quad (\text{III -19})$$

III.3.2 /- Modèle de Lee.

Le modèle dit de Lee [15] est destiné à la comparaison entre les propriétés non linéaires des matériaux avec celles de références, il peut être appliqué dans le cas des matériaux sous forme de couches minces en considérant que le matériau de référence est donné par une lame de quartz taillé à une épaisseur de 0.5 mm ; ce modèle est considéré comme le plus simple il peut s'exprimer par la formule suivante :

$$\frac{\chi^2}{\chi_q^2} = \frac{2 l_{cq}}{\pi d} \sqrt{\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega q}}} \quad (\text{III -20})$$

χ^2 : est la susceptibilité électrique de second ordre du matériau en question.

χ_q^2 : est la susceptibilité électrique de second ordre du quartz.

l_{cq} : Longueur de cohérence de quartz.

d : Épaisseur de la couche mince.

$I_{2\omega}$: L'intensité maximale du signal du matériau à la fréquence 2ω .

$I_{2\omega q}$: L'intensité maximale du signal du quartz à la fréquence 2ω .

Donc, le matériau de référence (quartz) est utilisé pour l'étalonnage de la manipulation et pour la normalisation de l'amplitude de signal de sortie en obtenant des franges de Maker pour le quartz puis pour l'échantillon étudié, ensuite la susceptibilité optique non linéaire de second ordre est déduite en se référant à celle de quartz selon l'expression suivante [16]

$$\chi_q^2 = \left(\frac{1 \text{ pm}}{V} \right) \quad (\text{III-21})$$

Ainsi la longueur de cohérence de quartz est présentée sous la forme :

$$l_{cq} = \frac{\lambda_{\omega}}{4[n_q(2\omega) - n_q(\omega)]} \quad (\text{III-22})$$

λ_ω : Longueur d'onde du signal fondamental à la fréquence ω

$n_q(2\omega)$: Indice de réfraction de quartz à la fréquence générée au second ordre (n_q est égale à 1.547 pour 532 nm)

$n_q(\omega)$: Indice de réfraction de quartz à la fréquence fondamentale (n_q est égale à 1.534 pour 1064nm).

III.3.3 /– Modèle de Kurtz et Jerpahrgnon.

Ce modèle se base sur le principe de reconstituer les franges de Maker expérimentalement par l'ajustement des paramètres non linéaires en tel que : l'épaisseur de la couche, l'indice de réfraction, le facteur d'absorption...

Il a été développé en 1970 [17] après la découverte de franges de maker [18] ; il permet de donner une description théorique aux franges observées par la formule suivante :

$$I_{2\omega} = I_M(\theta) \sin^2 \psi \quad (\text{III -23})$$

Ou

$$\psi = \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \right) (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) \equiv \frac{\pi}{2} \frac{L}{L_C(\theta)} \quad (\text{III -24})$$

Ou :

ψ : Le facteur d'interférence entre les ondes libre et liée.

L_C : La longueur de cohérence dépendant des angles θ_ω et $\theta_{2\omega}$.

t_ω et $2 T_\omega$ sont les coefficients de transmission (coefficients de Fresnel) reliés

Respectivement des ondes à la pulsation ω et 2ω . Ces derniers, peuvent être exprimés selon les différents états de polarisation comme suit [19] :

$$t_\omega(\theta) = \frac{2 \cos \theta}{n_\omega \cos \theta_\omega + \cos \theta} \quad (\text{III -25})$$

$$T_{2\omega} = \frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} (\cos \theta + n_{\omega} \cos \theta) (n_{\omega} \cos \theta_{\omega} + n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega})}{(n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} + \cos \theta)^3} \quad (\text{III -26})$$

Pour le cas où l'onde fondamentale est parallèle au plan d'incidence c'est-à-dire que la polarisation est de type P, les deux facteurs de transmission se donnent par :

$$t_{\omega}(\theta) = \frac{2 \cos \theta}{n_{\omega} \cos \theta + \cos \theta_{\omega}} \quad (\text{III -27})$$

$$T_{2\omega}(\theta) = \frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} (\cos \theta_{\omega} + n_{\omega} \cos \theta) (n_{\omega} \cos \theta_{2\omega} + n_{2\omega} \cos \theta_{\omega})}{(n_{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega})^3} \quad (\text{III -28})$$

III.3.4 /- Modèle de Kurtz et Perry.

Ce modèle a été développé théoriquement pour la première fois en 1968 par Kurtz et Perry pour trouver les propriétés optiques macroscopiques non linéaires d'ordre deux. Les échantillons utilisés pour cette étude sont des composés de poudres microcristallines [20]. Le principe de ce modèle s'inscrit sur la méthode de comparaison est de calculer les non entre les échantillons et un matériau de référence qui est le POM (3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxide) en poudre jaune.

$$\frac{\chi^{2\omega}}{\chi_{POM}^{2\omega}} = \sqrt{\frac{I^{2\omega}}{I_{POM}^{2\omega}}} \quad (\text{III.29})$$

Où $\chi^{2\omega}$: la susceptibilité électrique non linéaire d'ordre 2 du matériau étudié.

$\chi_{POM}^{2\omega}$: La susceptibilité électrique non linéaire d'ordre 2 du matériau POM (12.0 pm/v)

$I^{2\omega}$: L'intensité maximale de l'enveloppe du signal de second harmonique du matériau étudié.

$I_{POM}^{2\omega}$: L'intensité maximale de l'enveloppe du signal de second harmonique du POM.

L'intensité de signal de second harmonique résultant de ce modèle dépend de la forte cristallinité du matériau à étudier car la taille des cristallites influe sur l'accord de phase d'où l'inconvénient de cette méthode.

III.4./- Génération de troisième harmonique (THG).

III.4.1 /- Définition générale.

C'est en 1965 que Maker et al [21], que les premiers travaux sur la génération de troisième harmonique ont été publiés, en utilisant un cristal simple en calcite.

Ensuite, Maker à développer ces recherches et ces travaux pour de nombreux cristaux, puis les liquide par la suite [22], où il a utilisé une solution à colorant pour démontrer l'accord de phase entre l'onde fondamentale et l'onde harmonique générée en se basant sur la dispersion de l'indice de réfraction de la solution. Plus tard, au cours des années (70) [23], il a pu déterminer l'hyper polarisabilité non linéaire de second ordre dans de nombreux matériaux (dans les solutions, ainsi que les différentes composantes du tenseur de la susceptibilité d'ordre trois χ^3 pour les mêmes cristaux simples. Puis c'est en 1980 que Kajzar et al [24] ont développé les premières expériences permettant la génération de troisième harmonique en mesurant la susceptibilité électronique χ^3 avec ses différentes composantes du tenseur dans les couches minces. Ensuite les travaux sont développés en étudiant la spectroscopie non linéaire dans les solides [25] puis dans les liquides [26]. Ce qui a permis de bien maîtriser cette technique où la génération de troisième harmonique a été appliquée sur un grand nombre de matériaux mais toujours sans tenir compte de la contribution de l'air à l'entrée et la sortie du milieu étudié jusqu'à ce que les travaux de Kajzar et Messier [27], où ils ont justifié que l'effet de l'air existe et peut modifier significativement les composantes de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre.

III.4.2 /- Principe de la génération de troisième harmonique.

La génération de troisième harmonique ou (l'expression en anglais third harmonic génération) est une technique qui consiste à générer une onde de pulsation 3ω à partir d'une onde fondamentale de pulsation initiale ω [28]; autrement dit, c'est un processus lié essentiellement au phénomène d'absorption cohérent à quatre photons initialement d'énergie $h\nu$ pour chaque photons mais seulement trois photons sont absorbés suite à la polarisation non linéaire du milieu matériel et par conséquent on obtient un photon généré d'énergie ($3h\nu$). La génération de troisième harmonique ne nécessite pas de centre symétrie du matériau étudié et elle est susceptible d'être produite pratiquement dans tous les matériaux.

Le dispositif expérimental utilisé pour la génération de troisième harmonique est identique à celui de la génération de second harmonique utilisant la même source d'excitation est toujours

la même (le laser Nd : YVO4) à une longueur d'onde de 1064 nm, d'une durée de 30 ps, et à un taux de répétition de 10 Hz. La différence entre les deux montages réside dans le filtre interférentiel utilisé pour la sélection de la troisième harmonique placé après le deuxième polariseur et après le filtre KG3 qui coupe le faisceau fondamental (à 1064 nm). On utilise alors un filtre (FL355) pour préserver alors le signal du troisième harmonique à 355 nm.

Pour le calibrage expérimental de la technique, on utilise la silice comme matériau de référence (SiO_2). C'est un matériau très utilisé pour des applications optiques et rentre même dans la fabrication de quelques éléments optiques tels que le verre par exemple.

La susceptibilité non linéaire de troisième ordre autrement dit les franges de Maker obtenue pour ce matériau, est schématisés dans la figure suivante [22]

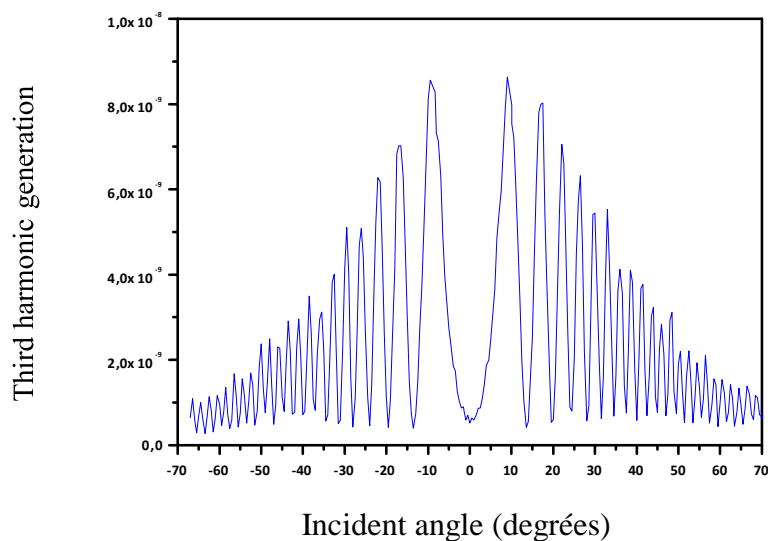


Figure 3-4 : Frange de Maker obtenu pour le matériau de référence : silice (SiO_2).

III.3.4.3 /- Modèles théoriques destinés au calcul de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre.

Pour pouvoir déterminer la susceptibilité non linéaire de troisième ordre de ligand (A) et du complexe (B), il faut étudier la variation de l'intensité de la troisième harmonique générée en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental. Pour réaliser cette opération, plusieurs modèles théoriques existent pour faciliter cette tâche ; l'ensemble de ces modèles est résumé dans le paragraphe suivant.

III.3.4.3.1 /- Modèle de Kubodera et Koboyachi

C'est à peu près la même approche appliquée pour la mesure de la susceptibilité non linéaire de seconde ordre χ^2 ; Ce modèle permet de mesurer l'intensité de troisième ordre développée en fonction de l'angle d'incidence d l'onde fondamentale et la susceptibilité non linéaire χ^3 peut s'exprimer comme suit [29] :

$$\chi^3 = \chi_s^3 \left(\frac{2}{\pi} \right) \left(\frac{l_{cs}}{l} \right) \left(\frac{I^{3\omega}}{I_s^{3\omega}} \right)^{1/2} \quad (\text{III -30})$$

χ_s^3 : La susceptibilité d'ordre trois de la silice.

l_{cs} : La longueur de cohérence de la silice.

l : L'épaisseur de matériau à tester (échantillon).

$I^{3\omega}$: L'intensité maximale de signal de troisième harmonique de l'échantillon.

$I_s^{3\omega}$: L'intensité maximale de signal de troisième harmonique de la silice.

Cette expression est applicable pour un matériau à faible absorption en le comparant avec une lame de silice SiO_2 d'épaisseur de 1mm.

Lorsque l'absorption de l'échantillon augmente la relation (III-30)

$$\chi^3 = \chi_s^3 \left(\frac{2}{\pi} \right) \left[l_{cs} \left(\frac{\alpha/2}{1 - \exp(-\alpha/2)} \right) \right] \left(\frac{I^{3\omega}}{I_s^{3\omega}} \right)^{1/2} \quad (\text{III -31})$$

α : Coefficient d'absorption linéaire pour λ fondamentale.

III.4.3.2 /- Modèle de Kajzar et Messier

Ce modèle est à plusieurs approches selon la forme du milieu étudié :

Pour un milieu isotrope ; kajzar et messier [30] ont considéré un milieu non linéaire donné par deux lame parallèles entre deux milieux considérés linéaires

On considère dans un tel milieu une onde harmonique qui se propage dans le milieu non linéaire, le champ électrique crée dans ce milieu est la somme de trois ondes forcée B et deux libres t et r comme il est montré dans l'expression suivante :

$$E_2^{3\omega} = E_{2t}^{3\omega} e^{-i(3\omega t - K_{3\omega}^{2f} r)} + E_{2b}^{3\omega} e^{-i(3\omega t - 3K_{\omega}^{2b}) + c} \quad (\text{III -32})$$

Pour la troisième harmonique, le champ électrique s'écrit :

$$E_{3t}^{3\omega} = E_{2b}^{3\omega} A e^{i(K_{2t}^{3\omega})t} \left(e^{i(K_{2b}^{3\omega} - K_{2t}^{3\omega})t} - 1 \right) \quad (\text{III -33})$$

La génération de la seconde harmonique a été observée pour la première fois par Franken et al [31] (en 19 C) après l'invention du laser. Le rendement donné d'un un cristal du quartz et un laser du rubis été très faible de l'ordre de 10^{-8}

Le principe de base de cette technique consiste à générer des nouvelles fréquences suite à des effets optiques non linéaires qui ne peuvent être donné que si on utilise des sources intenses comme les lasers. Cette non linéarité optique est lié essentiellement à la réponse au harmoniques des électrons liés et orienté électroniquement par la radiation du laser ce qui permet un dédoublement important des fréquences c.à.d. la conversion des photons de fréquence en un seul photon seulement de fréquence 200.

Ce qui n'est évident que dans le cas des matériaux possédant un centre symétrie et en utilisant des source intense comme les lasers où l'onde fondamentale et l'onde générée (harmonique) sont en phase à travers le milieu non linéaires, la possibilité de conversions d'énergie est très importante.

III.3.5 /- Technique Z-Scan

Parmi les méthodes de mesures permettant la détermination des non linéarité de troisième ordre on trouve la technique Z-scan. Cette méthode est basée essentiellement sur la déformation photo-induite d'un faisceau laser très intense. Cette méthode a été mise en place pour la première fois par **Sheik bahae** et ses collaborateurs [32] en 1990 pour la mesure de l'absorption non linéaire ; cette technique peut être utilisée pour des nombreux applicateurs tels que la limitation optique la commutation optique [33.34] et la polymérisation multi photonique [35].

Cette méthode permet l'obtention d'une sensibilité inférieure à $\lambda/300$ sur la variation optique ce qui la rend une méthode très simple mais plus sensible [36].

Le principe de la méthode Z-Scan est d'utiliser un faisceau focalisé donné par une source laser et de se limiter à l'évolution de l'intensité du ce faisceau au champ lointain de l'axe optique en déplaçant l'échantillon le long de l'axe optique au voisinage de point de focalisation. Ce balayage permet donc de varier l'intensité à l'intérieur de l'échantillon d'une façon implicite, ce qui induit une défocalisation du faisceau qui dépend de la position de l'échantillon. Donc l'idée est de mesurer la puissance transmise par un diaphragme centré au champ lointain de l'axe optique.

III.3.5.1 /- La méthode par transmission (Z-scan)

C'est une Méthode de mesure par transmission qui consiste à masquer l'intensité de lumière transmise par les matériaux (l'échantillon en question) en fonction de l'intensité fondamentale (celle de la source d'entrée)

Le principe de la transmission non linéaire est souvent très utilisé surtout dans la pratique [37] pour démontrer le phénomène d'absorption à deux photons. Le principe de cette méthode, consiste à illuminer à l'aide d'une source très intense comme le laser, un matériau non linéaire ce qui permet d'exciter les effets non linéaire de ce matériau suite aux fortes intensités du laser de l'ordre de contraire Mw/cm^2 , pour observer le phénomène d'absorption [38]. Ce qui induit des variations de l'intensité transmise ; ce qui peut permet par la suite de mesure les différents caractéristiques non linéaires du matériau en mesurant l'intensité transmise à l'aide d'une photo détecteur ce qui se traduit par le schéma suivant :

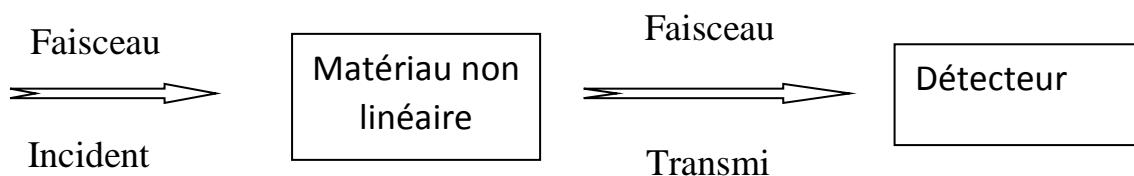


Figure 3-5 : La méthode de mesure de transmission d'un faisceau

III.3.5.2/- Transmission non linéaire

Si les effets non linéaire existent dans le matériau, ce qui peut se traduire par une absorption non linéaire, donc, une diminution de la transmission en fonction de l'augmentation de l'énergie du faisceau d'excitation [39] ; on obtient une courbe $T=f(E)$ décroissante. Mais en cas d'absence des effets non linéaire la courbe $T=f(E)$ de transmission linéaire de l'échantillon est une droite horizontale comme le montre la figure suivante :

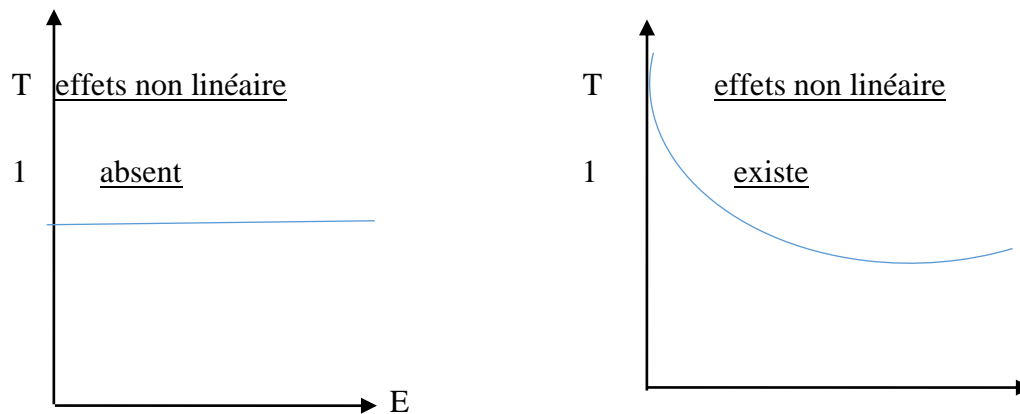


Figure 3-6 : Courbes de transmission non linéaire

Cette courbe expérimentale de la transmission en fonction de l'énergie du faisceau d'excitation (laser) permet de déterminer le coefficient d'absorption non linéaire à deux photons β du matériau étudié en faisant le fit de la courbe, le fit est exprimé par la relation suivante [40] :

$$T = (I) \sim \frac{1}{\Delta + \beta I L} \quad (\text{III -34})$$

Ou I : L'intensité du faisceau incidence

β : Coefficient d'absorption linéaire

L : épaisseur de l'échantillon étudié

T : transmission détecté après l'échantillon

III.3.5.3 /- La méthode (Z-scan)

C'est la seule méthode qui permet de donner la partie réelle et imaginaire la susceptibilité Linaire χ^3 de l'échantillon simultanément.

La technique Z - scan est basée sur l'auto focalisation dans le cas d'un milieu où ($n_2 > 0$) ou sur l'auto défocalisation dans le cas d'un milieu où ($n_2 < 0$) [41]. Selon l'interaction entre le faisceau d'incidence et le milieu étudié de près la variation de son indice de réfraction qui est exprimée par l'équation suivante :

$$n = n_0 + \Delta n(I) \quad (\text{III -35})$$

$$\Delta n(I) = n_2 I \quad (\text{III -36})$$

Où n_0 : Indice de réfraction linéaire du matériau étudié.

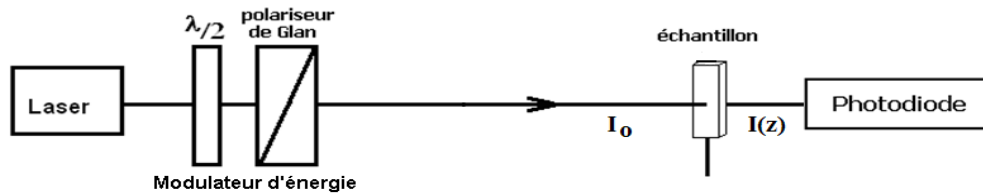
n_2 : Indice de réfraction non linéaire.

I : L'intensité du faisceau incident.

III.3.5.3.A/-Principe de technique que Z-Scan.

Le principe de la méthode Z-Scans 'inscrit dans le fait d'étudier l'évolution de l'intensité d'un faisceau laser focalisé dans un champ lointain de l'axe optique où le matériau a étudié se déplace longitudinalement le long de cet axe optique.

Au près de la focale, l'intensité du faisceau incident varie rapidement ce qui permet d'induire une lentille d'indice plus ou moins prononcée .et par conséquent une variation de l'indice de réfraction en fonction de la variation de l'intensité fondamentale ainsi que la position de l'échantillon le principe de la mesure par la technique Z-Scan est schématisé par la figure suivante [42] :



principe de mesure de la transmission non linéaire

Figure 3-7 : Principe de mesure de la transmission non linéaire

Cette technique permet de mesurer deux quantités : l'absorption non linéaire (NLA) et la réfraction non linéaire (NLR). Pour en déduire la valeur des paramètres non linéaires, les deux parties mesurées sont associées à la partie réelles et imaginaire de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre χ^3 . Cette méthode permet aussi de savoir le signe de chaque partie réelle ou imaginaire à partir de la courbe expérimentale de transmission ; ce qui la rend parmi les techniques les plus simples mais Les plus sensibles destinées à la mesure de l'indice de réfraction non linéaire [43]

III.3.5.3.B /-Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental permettant la réalisation de la technique z-sceau est illustré dans la figure suivante [44] :

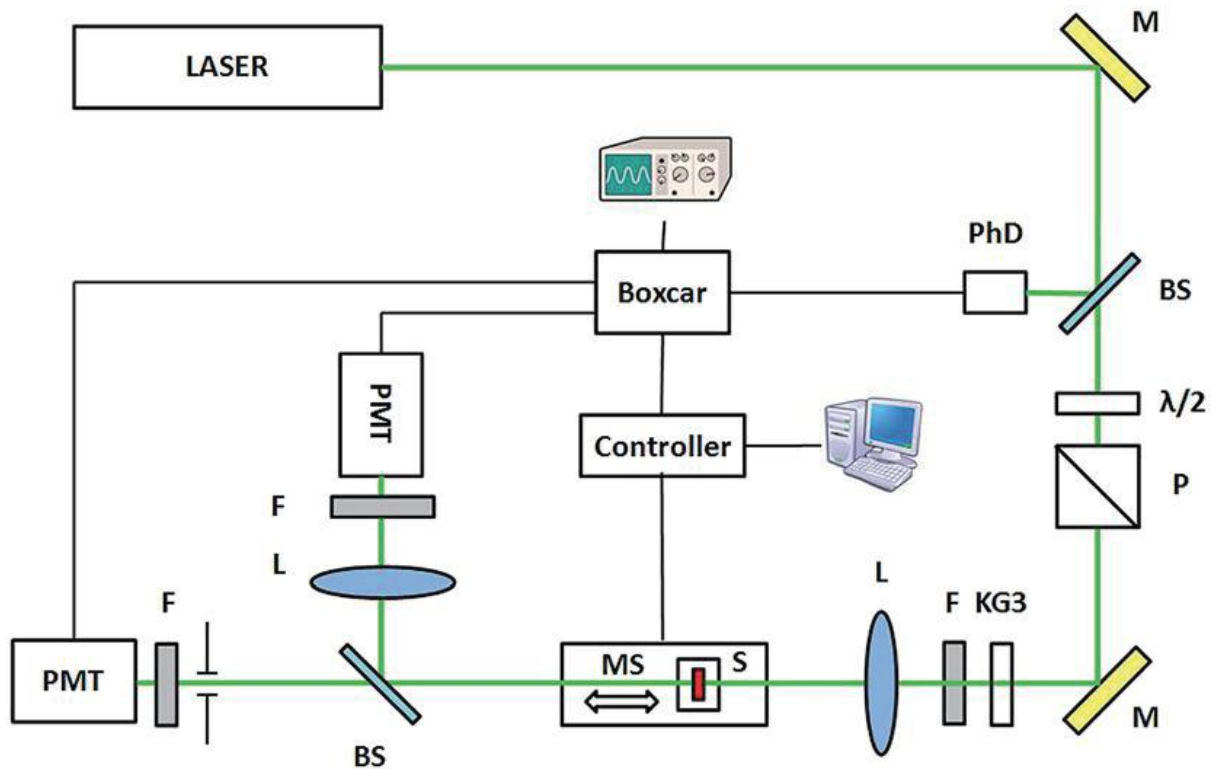


Figure 3-8 : Dispositif expérimental de la technique Z-Scan

Dans la figure précédente, l'intensité fondamentale est donnée par une source laser intense pulsé d'une longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$; une lame demie -onde et un polariseur permettent de projeter le faisceau incident sur l'échantillon a étudié (S) (placé sur une platine qui se déplace le long de l'axe optique au voisinage de point focal) après d'être focalisé par une lentille convergente(L). Une lame séparatrice (BS) est placée devant la source laser, permet de synchroniser l'acquisition en détectant une partie du signal d'entrée à l'aide d'une première photo diode (PD)

Une autre lame séparatrice (BS) permet de séparer le faisceau transmis par l'échantillon ; une partie de signal transmis est réfléchi sur un premier photo détecteur après le passage à travers des filtres interférentiels pour détecter la partie NLA (partie imaginaire), l'autre partie du signal transmis se propage à travers un diaphragme de limitation puis elle sera détectée par un photo détecteur après d'être atténué par des filtres.

Le dispositif expérimental décrit dans le paragraphe précédent permis de déterminer à la fois la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois χ^3 relié au coefficient d'absorption β exprimé par le (open Z-Scan) ou la configuration Z-Scan ouverte [45] et le closed Z-Scan, où chaque configuration peut déterminer des paramètres optiques non linéaires d'ordre trois bien définie. la partie close Z-Scan ou la configuration Z-Scan fermé peut donner la partie réelle de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois

En utilisant les deux configurations « open » et « closed » Z-Scan, on peut en déduire la partie réelle et imaginaire de χ^3 ; la technique Z-Scan est une technique simple mais très sensible et peut être appliquée pour des solides, liquides et couches minces [46].

III.3.5.4.C /- Open Z-Scan.

La configuration open Z-Scan représente la partie ouverte du dispositif expérimental de la technique Z-Scan qui permet de mesurer le coefficient d'absorption non linéaire β (NLA). Pour la réalisation de cette partie, il suffit de focaliser spatialement un très grand nombre de photons donnés par une source impulsionnel intense sur un matériau, afin d'exciter les effets non linéaires du matériau et augmenter à la l'absorption d'une grande qualité de photons. La courbe de transmission dans ce cas sera donnée par la figure suivante[47]

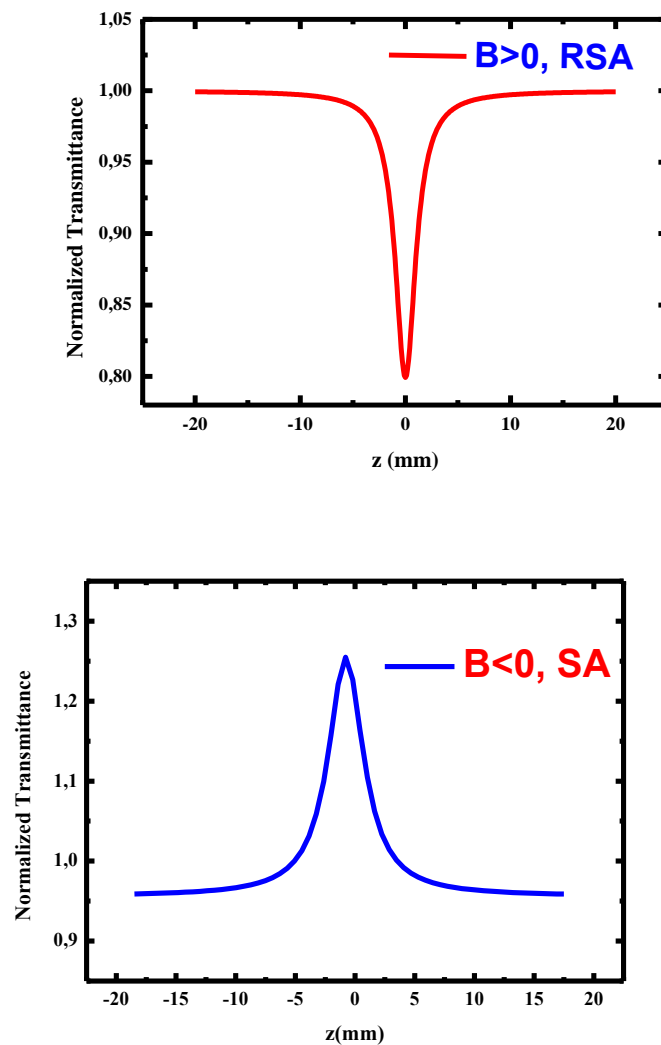


Figure 3-9 : Courbes d'absorption non-linéaire normalisées

Au point focale de la lentille (L), c.-à-d. une intensité laser maximale pour une position de l'axe optique ($z=0$), qui peut se traduire par une absorption maximale des photons par le matériau.

L'absorption non linéaire du matériau produit la variation de son indice de réfraction, l'absorption non linéaire peut se manifester en deux formes : l'absorption dite : saturable inversée (RSA) illustré dans la figure (3-9) lorsque le matériau transmet moins au focal, l'autre cas et quand le matériau transmet plus au point focal l'absorption dans ce cas est dite absorption saturable (SA) [49].

Avant de déterminer les composantes réelles et imaginaires de la susceptibilité non linéaire du matériau, il faut tout d'abord calibrer la manipulation en utilisant un matériau de

référence de courbe d'absorption bien connu, dans ce cas le matériau de référence est le fullerène (C_{60}).

Une fois la manipulation est calibrée, c.-à-d. on obtient la courbe d'absorption du C_{60} [49], le matériau de référence sera remplacé par l'échantillon pour prélever les courbes de réfraction et d'absorption liées à la partie réelle et imaginaire de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre χ^3 , le coefficient d'absorption α donnée par la courbe d'absorption peut s'écrire en fonction de l'intensité pour la forme suivante[50] :

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (\text{III -36})$$

Ou : α_0 : Coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1})

I : L'intensité incidente ($W \cdot cm^{-1}$)

β : Paramètre d'absorption non linéaire ($cm \cdot w^{-1}$)

Ainsi la transmission normalisée $T_{norme}(Z)$ peut s'exprimée en :

$$T_{norm}(Z) = \frac{c}{\sqrt{ITg_0}} \int_{-\alpha}^{+\alpha} lu(1 + g\bar{e}^{t^2}) dt \quad (\text{III -37})$$

Pour éliminer les effets linéaires, il faut normaliser la transmission, au C est la constante de normalisation et q_0 peut être donné par :

$$q_0 = \frac{\beta I_0 l_{eff}}{\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)} \quad (\text{III -38})$$

Ou I_0 : L'intensité incidente maximale pour Z à $t=0$

z_0 : Est la longueur de Rayligh du laser.

l_{eff} : Épaisseur effectif de l'échantillon donnée par :

$$l_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha l}}{\alpha} \quad (\text{III -39})$$

Ou

α : Coefficient d'absorption linéaire

l : Épaisseur réelle de l'échantillon

Et donc dans l'expression (III-37) devient :

$$q_0(z, \omega) = \frac{\beta I_0 (1 - e^{-\alpha l})}{\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right) \alpha_0} \quad (\text{III -40})$$

Et pour $Z=0$, $t=0$, l'expression précédente devient :

$$q_{00} = \beta \cdot I_0 \cdot l_{\text{eff}} \quad (\text{III -41})$$

De cette expression, on peut en déduire le coefficient non linéaire β et par conséquent, la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre sera donné par l'expression ci-après :

$$\text{Im } \chi^3(\text{esu}) = \frac{10^{-7} c^2 n_0^2}{96\pi\omega} \beta \quad (\text{III -42})$$

Ou n_0 : Indice de réfraction linéaire du l'échantillon

C : La vitesse de la lumière (cm/s)

ω_0 : La fréquence de faisceau fondamental

III.3.5.4. D / - Closed Z-Scan.

Cette configuration est donnée par le champ lointain de la manipulation de Z-Scan autrement dit, la partie réelle de χ^3 , car, la réfraction peut donner la partie de l'indice de réfraction non linéaire de l'échantillon en fonction de l'intention du faisceau d'incidence [44] ainsi que l'indice de réfraction linéaire n_0 en utilisant la formule suivante :

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2 = n_0 + \gamma' I \quad (\text{III -43})$$

Ou

$$n_2 \left[\frac{m^2}{w} \right] = \left(\frac{c \cdot n_0}{40\pi} \right) \gamma' \left[cm^{-2} \cdot w^{-1} \right] \quad (\text{III -44})$$

γ' : Le paramètre de l'indice de réfraction non linéaire

Et la partie réelle de χ^3 sera exprimé par

$$\text{Re } \chi^3 (\text{esu}) = \frac{10^{-6} c^2 n_0^2}{480\pi^2} \gamma' \quad (\text{III -45})$$

Dans ce cas, la valeur de χ^3 sera donnée par la courbe de transmission normalisée qui représente l'évolution de l'intensité transmise en fonction de la position Z de l'échantillon. La courbe transmission est représentée par la figure suivante :

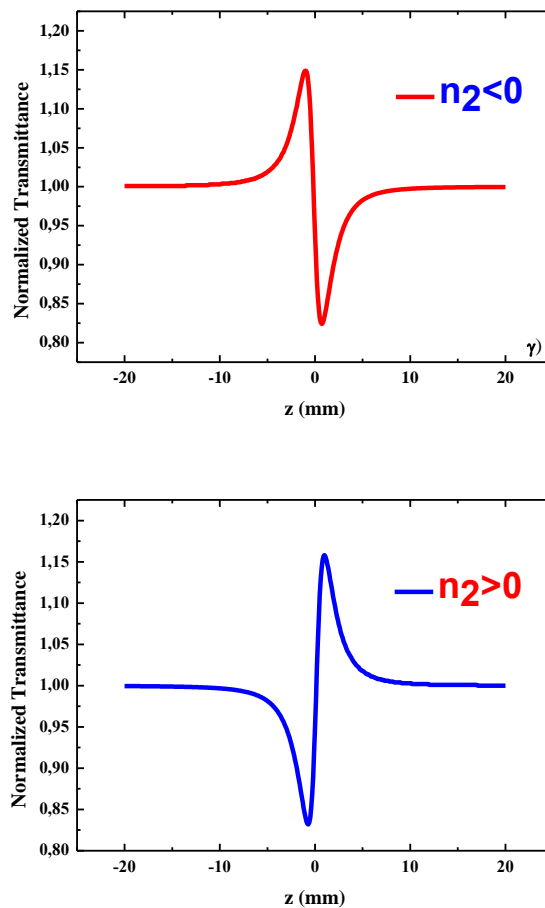


Figure 3-10 : Courbes de transmission non-linéaire normalisées

Cette courbe de transmission peut se présenter en deux allures, La première dit (Pick-vallée) dans le cas où l'indice de réfraction non linéaire est négatif ($n_2 < 0$) et une deuxième de type (vallée-pick) si l'indice du milieu est positif ($n_2 > 0$).

La différence entre le pick (sommet) et la vallée de la transmission normalisée autrement dit le maximum et le minimum est écrit : $\Delta T_{p-v} = T_p - T_v$ [45]

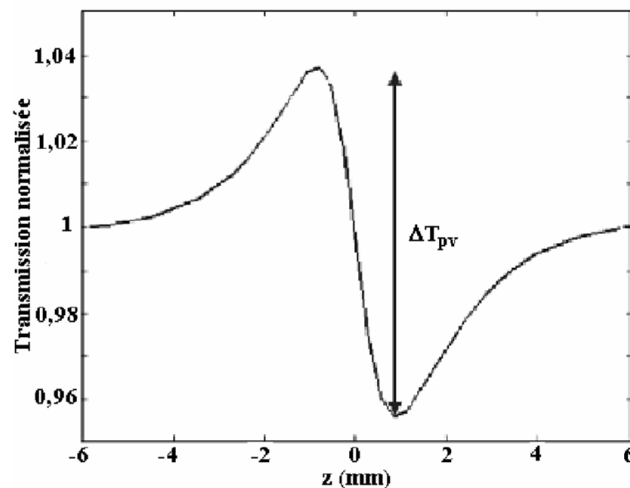


Figure 3-11 : Transmission non linéaire normalisée avec diaphragme.

ΔT_{p-v} : Différence de la transmission normalisée, cette différence de transmission est reliée au déphasage par :

$$\Delta T_{p-v} = 0,406 \cdot \frac{\Delta\phi_0}{\sqrt{2}} \cdot (1-S) \frac{1}{4} \quad (\text{III -46})$$

OU $\Delta\phi_0$: Déphasage non linéaire maximale au focal de la lentille

($z=0$) et au centre faisceau ($r=0$)

S : Transmission linéaire heures de diaphragme, elle est liée au faisceau dans le cas d'un profil gaussien par :

$$S = 1 - \exp\left(\frac{-2r_a^2}{\omega_a^2}\right) \quad (\text{III -47})$$

r_a et ω_a désignent respectivement le rayon et la taille (waist) en intensité du faisceau au plan de diaphragme.

La transmission à non linéaire permet de varier le déphasage non linéaire et par conséquent la sensibilité varie selon les cas suivants [46] :

- $S \ll 1$ cas de maximum de sensibilité (diamètre du diaphragme $<$ au diamètre du faisceau transmis cas d'une configuration Z-Scan fermée.
- $S = 1$ c'est le cas d'une configuration « open Z-Scan » la technique devient plus sensible à la réfraction non linéaire mais très sensible à l'absorption non linéaire.

Dans le cas où $s \ll 1$, on doit tenir compte de la courbe dit « Divided Z-Scan » qui la fraction entre la courbe de réfraction non linéaires closed Z-Scan et l'absorption non linéaire open Z-Scan. Cette courbe généralement prend la forme de la courbe de réfraction.

III.4 /- TECHNIQUE DE DEPOT SPIN COATING DES COUCHES MINCES.

III.4.1 /- Définition de la technique.

La technique de spin-coating est utilisée pour la déposition des couches minces sur des substrats de plusieurs qualités tel que (Al_2O_3 , Si, SiO_2 , Pt) en utilisant une solution (liquide) de base ou un "gel" au moyen d'une centrifuge induite par rotation d'un système électrique ou automatique, (voir fig. 3.12). Après déposition, la couche mince obtenue subit un traitement thermique pour l'amélioration de son état et l'évaporation du solvant utilisé dans la solution [47]

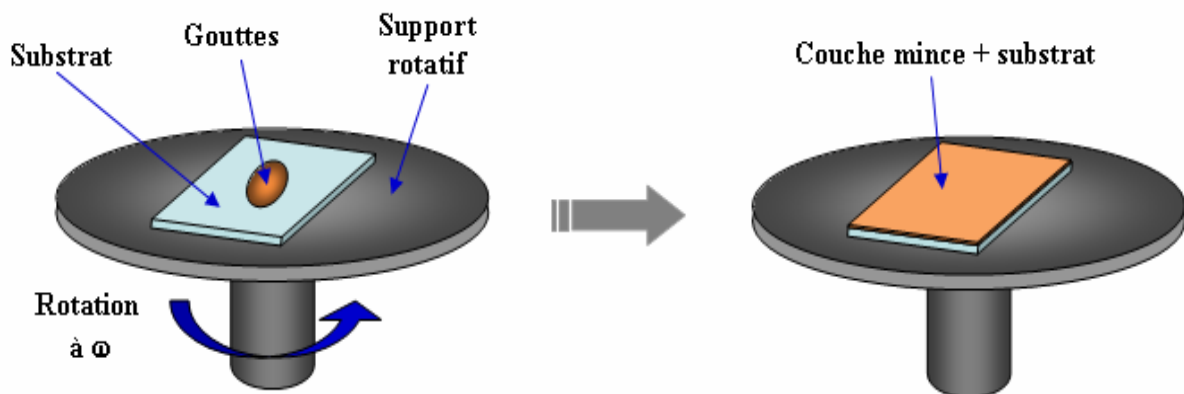


Figure 3-12 : Principe de déposition des couches minces par spin-coating

III.4.2 /-Principe de la méthode spin-coating.

Cette technique consiste à la déposition d'une goutte de solution sur la surface d'un substrat choisi suite à un mécanisme de rotation donné par un système appelé le "Spineur". Ce qui permet d'étaler le liquide et couvrir toute la surface du substrat d'une façon uniforme toute en poussant l'excédent de la matière déposée vers l'extérieur du support [48]. Cette technique permet la réalisation des couches minces de bonne qualité de surface et pour plusieurs épaisseurs allons de nanomètres jusqu'à des dizaines de micromètres. Cette technique peut se réalisée en procédant aux quatre phases suivantes :

1. Nettoyage de substrat et déposition de solution préparée.
2. Mise en marche du système en augmentant la vitesse de rotation du support portant le substrat pour permettre d'étaler la solution sur l'ensemble de substrat ;
3. Maintenir une vitesse de rotation constante pour permettre la déposition des sous couches de film ;
4. Evaporation du solvant pour obtenir une taille finale du film.

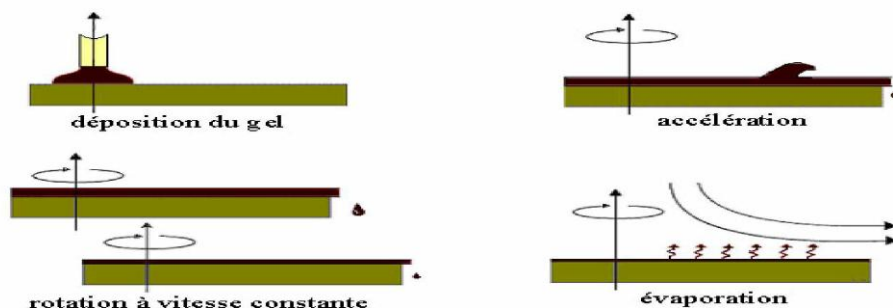


Figure 3-13 : Protocole général de la méthode dite de spin – coating

III.5 /-TECHNIQUE CORONA POLING.

C'est une technique utilisée pour l'orientation électronique des molécules sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Le but de cette technique est de briser la Centro-symétrie au niveau des milieux non linéaire et les rendre non Centro-symétrique et par conséquent l'efficacité de conversion de l'onde fondamentale vers l'harmonique devient plus optimale[49].

Le principe de base de cette technique consiste à chauffer le matériau sous forme de film sous l'effet de l'application d'un champ électrique donné par un courant continu pour arriver à une valeur de température bien déterminée dite « température de transition vitreuse (Tg) » ; ce qui permet une bonne mobilité des chromophores et facilite ainsi leur orientation. Cette

méthode qui consiste à briser la symétrie faisable des molécules est appelée « Corona poling ».

Puis, on essaye de garder la même orientation des chromophores en refroidissant le système à la température ambiante et toujours sous l'application de même champ électrique de départ, pour ne pas influencer les orientations du dipôle moments dans les structures chimiques des systèmes.

La méthode de « Corona poling » est largement utilisée, et correspond au traitement thermique sous champ électrique [50].

Le montage expérimental permettant l'orientation des molécules par le « corona poling » est illustré dans la figure suivante :

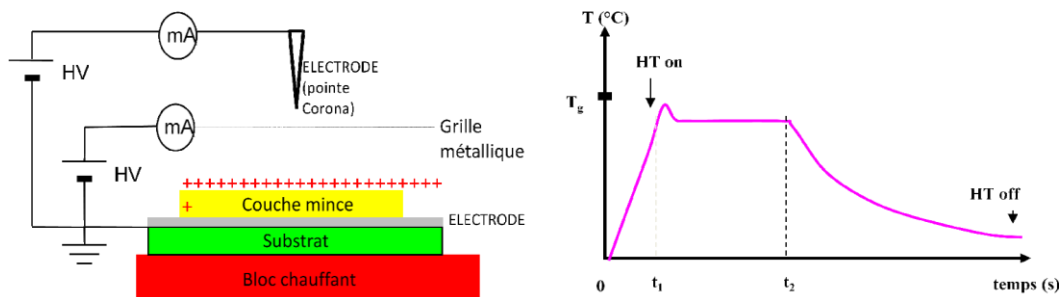


Figure 3-14 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour corona poling.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons essayé de décrire les différentes méthodes expérimentales utilisées pour développer les paramètres des propriétés ONL du deuxième et troisième ordre des matériaux mise en question dans ce travail.

On premier lieu, nous avons présenté le principe de fonctionnement ainsi que le dispositif expérimental alloué à chaque technique, puis on a exposé quelques modèles théoriques appropriés à chaque méthodes pour pouvoir déterminer les propriétés de la susceptibilité non

linéaire d'ordre deux ou trois selon le cas ; ces modèles permettent d'avoir des résultats en tenant compte à celle de références utilisés dans les modèles théoriques.

Il faut noter que toutes les techniques expérimentales développées au cours de cette thèse, et utilisées pour la caractérisation du ligand (A) et le complexe (B) sont en régime pulsé picoseconde ; ce qui permet d'éliminer les effets thermiques [51] et l'endommagement des échantillons surtout dans le cas des couches minces où la détérioration de film est importante que dans le cas des solutions. Aussi il faut bien choisir les énergies de la source laser en tenant compte de tous les mécanismes issus des propriétés optiques linéaires telles que l'absorption linéaire.

L'application de principe de ces différentes techniques de caractérisation a permis d'aboutir aux résultats expérimentaux détaillés et discutés dans le chapitre 4.

Bibliographie

- [1]- R. D. Boyd, J. A. Britten, D. E. Decker, B. W. Shore, B.C. Stuart, M.D. Perry, And L. Li, *High-Efficiency Metallic Diffraction Gratings For Laser Applications*, Appl. Opt., 34, 10, 1697-1706 (1995).
- [2]- N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, W.A. Benjamin Inc. (1965)
- [3]- P. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, Et G. Weinreich, *Generation Of Optical Harmonics*, Physical Review Letters, 7, 4, P. 118, (1961).
- [4]. P. N. Butcher et D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics* .Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1990).
- [5]- C.G. Levey, S. Etemad, A. Inam, *Optically Detected Transient Thermal Response Of High Tc Epitaxial Films*, Applied Physics Letters. 60 126–128, (1992)
- [6]- J. Niziol, J.-L. Fillaut, M. Sniechowski, F. Khammar, B. Sahraoui, *Alkynyl-Ruthenium Based Azo-Organometallics: Thermal Evolution Of Thin Films Microstructure*, Optical Materials. 34 1670–1676, (2012)
- [7]- 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. 39 912–915, (2001).
- [8]- N. Bloembergen Et P. S. Pershan, *Light Waves At The Boundary Of Nonlinear Media*, Physical Review, 128,2, 606, (1962).
- [9]- C. Feuvrie, Maury, O.; Le Bozec, H.; Ledoux, I.; Morrall, J. P.; Dalton, G. T.; Samoc, M.; Humphrey, M.G., *Nonlinear Optical And Two-Photon Absorption Properties Of Octupolar Tris (Bipyridyl) Metal Complexes*. The Journal Of Physical Chemistry A, 111, 37, 8980-8985, **2007**
- [10]- B Coe, J.; Fielden, J.; Foxon, S. P.; Brunshwig, B. S.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Samoc, A.; Samoc, M. ; *Combinations Very Large Quadratic And Cubic Nonlinear Optical Responses In Extended, Tris-Chelatemetallochromophores With Six π -Conjugated Pyridinium Substituents*. Journal Of The American Chemical Society, 132,10, 3496-3513, (2010).
- [11]- D, Gindre, Ka, I.; Boeglin, A.; Fort, A.; Dorkenoo, K. D., *Image Storage Through Gray-Scale Encoding Of Second Harmonic Signals In Azo-Dye Copolymers*. Applied Physics Letters, 90, 9, 094103-094103-3. (2007).

- [12]- J. Jerphagnon et S. K. Kurtz, *Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals*, Journal of Applied Physics, 41,4, 1667-1681, (1970).
- [13]- G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press, San Diego, 3 ed. (2001).
- [14]- W. N. Herman Et L. M. Hayden, « Maker Fringes Revisited: Second-Harmonic Generation From Birefringent Or Absorbing Materials », J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB, Vol. 12, No 3, P. 416-427, Mars 1995.
- [15]- G. J. Lee, S. W. Cha, S. J. Jeon, And J.-I. Jin, *Second-Order Nonlinear Optical Properties Of Unpoled Bent Molecules In Powder And In Vacuum-Deposited Film*, J. Kor. Phys. Soc., **39**, 5, 912-915 (2001)
- [16]- R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2008.
- [17]- J. Jerphagnon et S. K. Kurtz, *Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals*, Journal of Applied Physics, vol. 41, no 4, p. 1667-1681, (1970).
- [18]- S. K. Kurtz et T. T. Perry, *A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials*, Journal of Applied Physics, 39, 8,3798-3813, (1968).
- [19]- P. N. Butcher, And D. Cotter, *The Elements Of Non-Linear Optics*, Cambridge University Press (1990)
- [20] M. Guillaume, E. Botek, B. Champagne, F. Castet, And L. Ducasse, *Theoretical Investigation Of The Linear And Second-Order Nonlinear Susceptibilities Of The Pom Crystal*, J. Chem. Phys., 121, 15, 7390-7400 (2004).
- [21]- A.F ;Guzik ,M Sprynskyy, I Nowak, B Buszewski, *Synthesis and physicochemical properties of hierarchical zeolites containing ruthenium oxide nanoparticles and their application in the reaction of dihydroxyacetone isomerization*, Microporous and Mesoporous Materials, 293, 109787 (2020) .
- [22]- P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, Et C. M. Savage, *Effects Of Dispersion And Focusing On The Production Of Optical Harmonics*, Physical Review Letters, 8,1, 21, (1962).
- [23]- R. A. Fisher, *Optical Phase Conjugation*, Academic Press Inc. (1983)
- [24]- K. N. Gherab, R. Gatri, Z. Hank, B. Dick, R.-J. Kutta, R. Winter,n J. Luc, B. Sahraoui, and J.-L. Fillaut, “*Design and photoinduced surface relief grating formation of photoresponsive azobenzene based molecular materials with ruthenium acetylides*, J. Mater.Chem. 20, 2858-2864 (2010).

- [25]- F. Kajzar, Y. Okada-Shudo, C. Meritt, And Z. Kafafi, *Second- And Third-Order Non-Linear Optical Properties Of Multilayered Structures And Composites Of C60 With Electron Donors*, Synth. Met., **117**, 189-193 (2001)
- [26]- B. Kulyk, Z. Essaidi, J. Luc, Z. Sofiani, G. Boudebs, B. Sahraoui, V. Kapustianyk, And B. Turko, *Second And Third Order Nonlinear Optical Properties Of Microrod ZnO Films Deposited On Sapphire Substrates By Thermal Oxidation Of Metallic Zinc*, J. Appl. Phys., 102, 113113, 1-6 (2007)
- [27]- F. Kajzar, J. Messier, Et C. Rosilio, *Nonlinear Optical Properties Of Thin Films Of Polysilane*, Journal Of Applied Physics, 60, 9, 3040-3044, (1986).
- [28]- U. Gubler, And C. Bosshard, *Optical Third-Harmonic Generation Of Fused Silica In Gas Atmosphere: Absolute Value Of The Third-Order Nonlinear Optical Susceptibility $\chi^{(3)}$* , Phys. Rev. B, 61, 16, 10702-10710 (2000)
- [29]- K. Kubodera et H. Kobayashi, *Determination of Third-Order Nonlinear Optical Susceptibilities for Organic Materials by Third-Harmonic Generation*, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 128,1, 103-113, (1990).
- [30]- U. Gubler Et 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, 1, 16, 10702, (2000).
- [31]- U. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, Et 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, 16, 10688, (2000).
- [32]- M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, Et E. W. Van Stryland, *Sensitive Measurement Of Optical Nonlinearities Using A Single Beam*, Ieee Journal Of Quantum Electronics, 26,4, 760–769, (1990).
- [33]- G. Boudebs, And S. Cherukulappurath, *Nonlinear Refraction Measurements In Presence Of Nonlinear Absorption Using Phase Object In A 4f System*, Opt. Commun., 250, 416-420 (2005)
- [34]- T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, And E. W. Van Stryland, *Eclipsing Z-Scan Measurement Of $4\pi/L$ Wave-Front Distortion*, Opt. Lett., **19**, 5, 317-319 (1994)
- [35]- G. Boudebs, And S. Cherukulappurath, *Nonlinear Optical Measurements Using A 4f Coherent Imaging System With Phase Object*, Phys. Rev. A, 69, 053813, 1-6 (2004)
- [36]- Z. Essaidi, *Thèse de Doctorat* ; Université d'Angers, (2009)
- [37]. B. J. Rudresha; *Optics & Laser Technology*. 44, 1180–1183, (2012).

- [38]- S. S. Bamji, K. J. Kao, Et M. M. Perlman, *Piezoelectricity And Pyroelectricity Of Polyvinylidene Fluoride Corona-Poled At Elevated Temperature*, Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 18,9, 1945–1954, (1980).
- [39]- H. El Ouazzani : *Propriétés Optiques Non Linéaires Du Deuxième Et Troisième Ordre De Nouveaux Systèmes Organiques Conjugués De Type Push-Pull*, Thèse De Doctorat, Université D'angers, (2012).
- [40]- 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 244613, (1985).
- [41]- R. D. Guenther, *Modern Optics*, Ed. John Wiley and Sons (1990)
- [42]- D. Kleinman, *Nonlinear Dielectric Polarization In Optical Media*, Phys.Rev., 26, 6, 1977-1979 (1962).
- [43]- B. Gu, J. Yan, Q. Wang, J.-L. He, Et 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, 21,5, 968-972, (2004).
- [44]- 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).
- [45]- J. Luc : *Propriétés Optiques Non Linéaires Et Structuration Photo-Induite De Nouveaux Complexes Organométalliques A Base De Ruthénium*, Thèse De Doctorat, Université D'angers, (2008).
- [46]- T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, And E. W. Van Stryland, *Eclipsing Z-Scan Measurement Of 4×10^{-10} /L Wave-Front Distortion*, Opt. Lett., 19, 5, 317-319 (1994)
- [47]- 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, 530–534. (2017).
- [48]- 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 13778–13786, (2004).
- [49]- M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, And A. Dienes, *Second-Harmonic Generation And Absorption Studies Of Polymer-Dye Films Oriented By Corona-Onset Poling At Elevated Temperatures*, J. Opt. Soc. Am. B, 6, 4, 733-741 (1989)

[50]- K.-S. Lee, Ed., *Polymers for Photonics Applications I*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2002).

[51]- J. Niziol, J.-L. Fillaut, M. Sniechowski, F. Khammar, B. Sahraoui, *Alkynyl-ruthenium based azo-organometallics: Thermal evolution of thin films microstructure*, *Optical Materials*. 34 1670–1676. (2012)

Chapitre VI :

Résultats expérimentaux

INTRODUCTION.

Dans ce chapitre nous décrivons en détails les résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation de deux séries de complexes organométalliques étudiés au cours de cette thèse et qui sont le complexe à base de ruthénium donné par (A) et (B) et le complexe à base de platine dit (C).

1V.1 /- CARACTERISATION DES COMPOSES A BASE DE RUTHENIUM

Nous commençons notre travail par la caractérisation optique non linéaire (ONL) de deuxième et troisième ordre par l'application des techniques Z-scan, THG et SHG pour les deux cas de composés, en solution et en couches minces.

L'étude des propriétés physico-chimiques des deux matériaux par spectroscopie UV-vis ainsi que leurs propriétés ONL et plus particulièrement le transfert de charge dans le composé et son impact sur le groupe donneur et accepteur de la première série puis on passe à la deuxième série sera présenté. Toutes ces techniques ainsi que les résultats obtenus seront décrits en détails.

1V.1.1 /- PREPARATION DES MOLECULES

La synthèse des molécules étudiées a été effectuée en collaboration avec le groupe du Professeur J-L Fillaut de l'université de Rennes.

Il s'agit de la réalisation d'une famille de composés organométalliques très utilisée au niveau du laboratoire en suivant le procédé de Sonogashira selon le processus expérimental suivant :

1V.1.1.1 /- Synthèse du ligand PS 105 (La).

Le ligand PS 105(La) est synthétisé par couplage de Sonogashira [1] entre la 5-(éthynyl)-2,2'-bipyridine **3** et le 4-(N, N-dibutylamino)-4'-iodoazobenzene **4**, étant lui-même obtenu par réaction entre la 4-iodoaniline et la N,N-dibutylaniline. On prend 100 mg de [5-(éthynyl) -2 ; 2'-bipyridine (équivalent à 0,55 m mol] et 0,55 m mol de [4 -N-dibutylamino, 4' iodoazobenzene] [2], après on fait dissoudre ces composés dans 30 ml de triméthylamine fraîchement distillé, sous argon. Ensuite, on ajoute au mélange 10 mg de CuI (, 0,053 m mol) et 17 mg de Pd (PPh₃)₂Cl₂ (, 0,027 m mol).

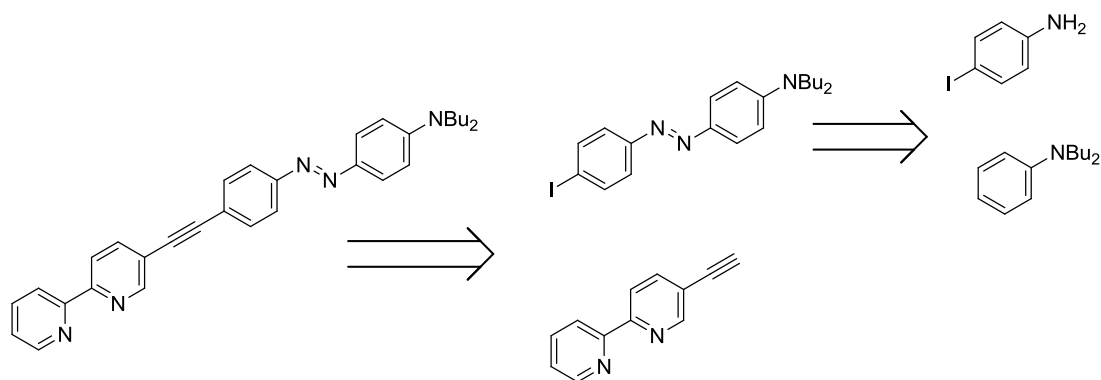


Figure 4-1 : Schéma rétro synthétique du ligand **La**.

1V.1.1.a /- Synthèse du dérivé iodé **2**

La mise en réaction du nitrite de sodium (NaNO_2), en milieu acide (HCl 2N), à basse température ($0\text{ }^\circ\text{C}$) avec la 4-iodoaniline conduit à la formation d'un sel de diazonium. L'ajout de la N, N-dibutylaniline à cette solution, et après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice, permet d'obtenir la 4-(N, N-dibutylamino)-4'-iodoazobenzene [3-4] sous la forme de poudre rouge avec un bon rendement de 72%.

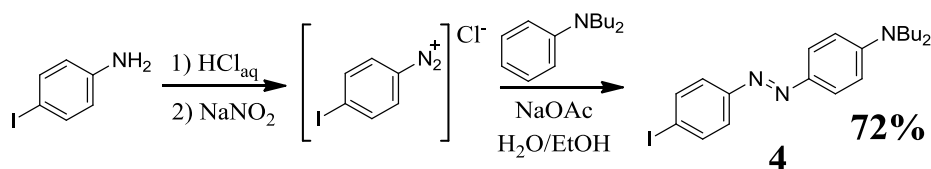


Figure 4-2 : Synthèse du composé dérivé iodé.

Le ligand (**La**) est ensuite synthétisé par couplage de Sonogashira entre l'azobenzène **2** et la bipyridine **3** en présence d'iodure de cuivre et du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ dans la triéthylamine. Après réaction, l'ajout d'une solution aqueuse de sel de sodium est nécessaire pour retirer le cuivre et le palladium qui auraient pu se complexer à la bipyridine. Le composé (**La**) est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice sous la forme d'une poudre rouge avec un rendement de 48%.

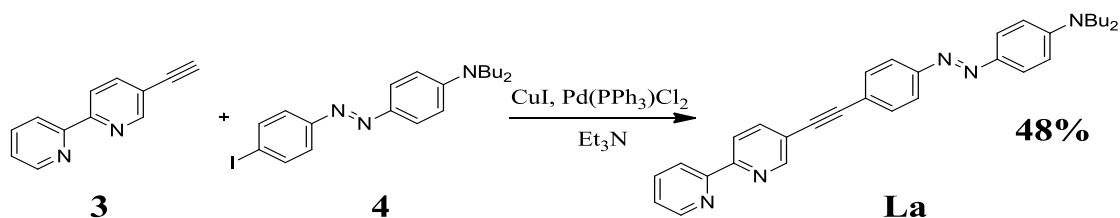
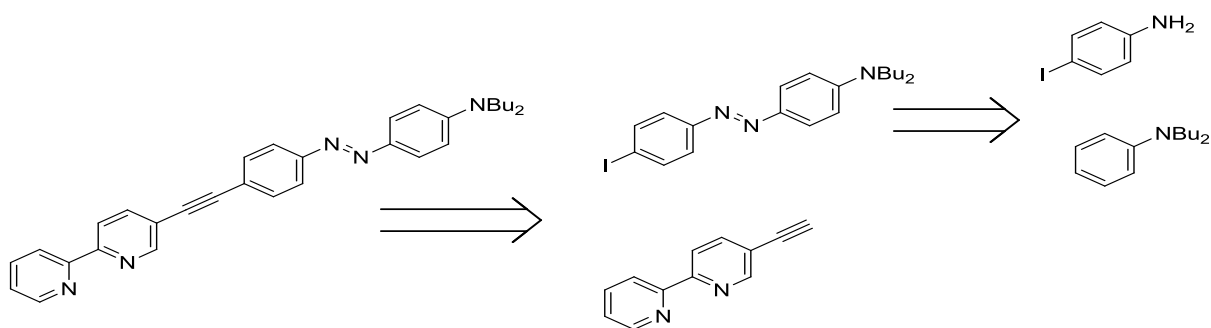


Figure 4- 3 : Synthèse du ligand La.

1V.1.1.2 /- Synthèse du complexe PS 187 (B)

Pour le complexe Ru bpy 2 [(4- (N, N-dibutylamino) -4' - (5-éthynyl-2 ;) 20-bipyridine)] (PF₆)₂ : (B), on prend 0,1 m mol de : Cis-bis-chloro,bis-(2; 2'-bipyridine)-ruthénium(II) ainsi que 0,1 m mol ligand (A) et on les dissous dans 10 ml d'un mélange dégazé d'éthanol / eau (8ml: 2ml) ; ensuite on fait chauffé le mélange au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement à une température ambiante, on ajoute 30 ml d'eau et 10 ml d'une solution saturée de KPF₆. Ensuite le précipité est filtré et lavé avec de l'eau et du di éthyle éther puis le solide rouge obtenu est séché sous vide. Le produit pur est obtenu après chromatographie sur colonne de silice en gel, avec CH₃CN / H₂O / KNO₃ (95/5/0.5) comme éluant, le solide rouge contenu est (86 mg, 72%).

Les figures suivantes schématisent les structures chimiques finales ainsi réalisées



Le ligand
(A)

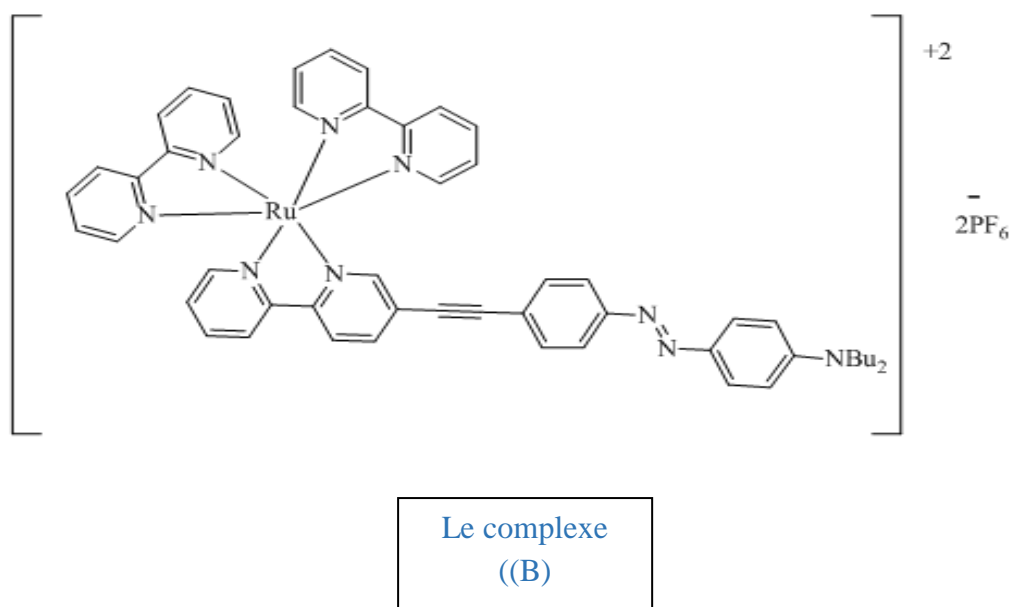


Figure 4-4 : Structure chimique du ligand PS 105 (La) et du complexe PS 187

1V.2 /- CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES STRUCTURES A BASE DE RUTHENIUM

1V.2 .1 / Etude spectroscopique UV –Vis des composés étudiés

Cette partie du chapitre est consacrée à détailler les différentes caractéristiques spectroscopiques des deux composés étudiés. Après exposition de leurs spectres UV-Visible, nous passerons à l'essentiel de cette étude par le développement de leurs caractéristiques optiques non linéaires.

En premier nous étudierons les composés en solution dans le dichlorométhane, ensuite nous passerons aux composés en couches minces après élaboration par la technique de dépôt spin-coating.

Les deux formes des deux complexes organométalliques utilisées dans l'étude spectroscopique sont en couches minces et aussi en solution dans le dichlorométhane (DCM) et pour plusieurs concentrations.

Les solutions ainsi réalisés sont placés dans une cuvette en quartz de 1mm d'épaisseur (dans le cas des composés en solution) et les spectres (UV-Vis) sont enregistrés par un

spectromètre de type Perkin Elmer lambda 19 UV-Vis-NIR d'un intervalle de longueur d'onde entre [200nm-1200nm] et avec une tolérance de $\mu\lambda = \pm 2 \text{ nm}$.

Les figures (4-5) et (4-6) illustrent les spectres d'absorption UV-Vis obtenus pour plusieurs concentrations du ligand (A) et du complexe (B).

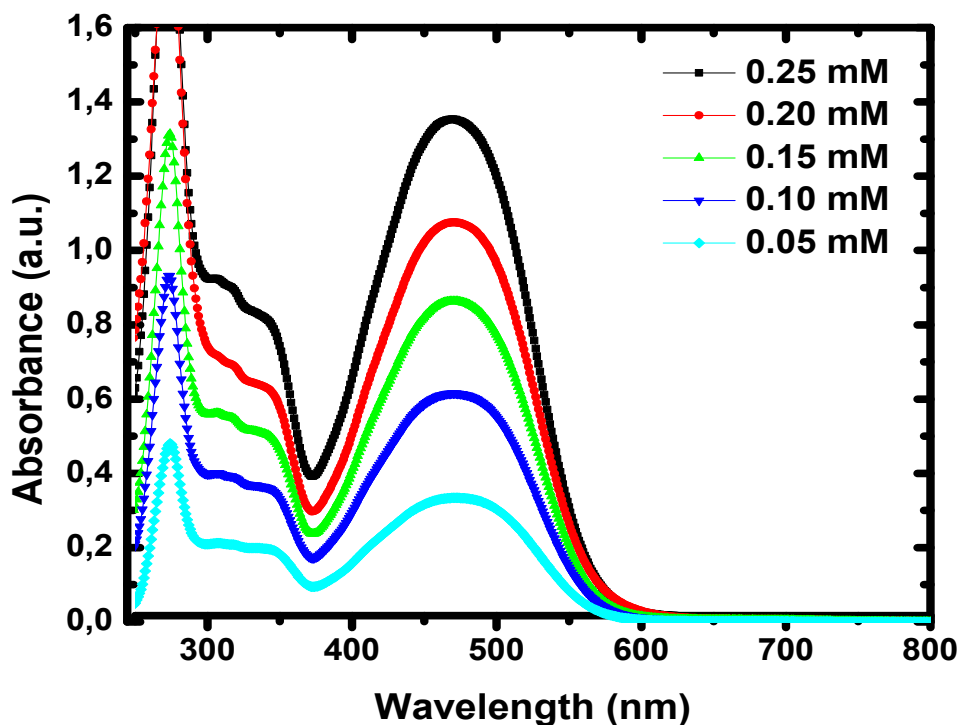


Figure 4-5 : Spectre d'absorption UV-Vis pour le ligand PS 105 (La) pour plusieurs concentrations

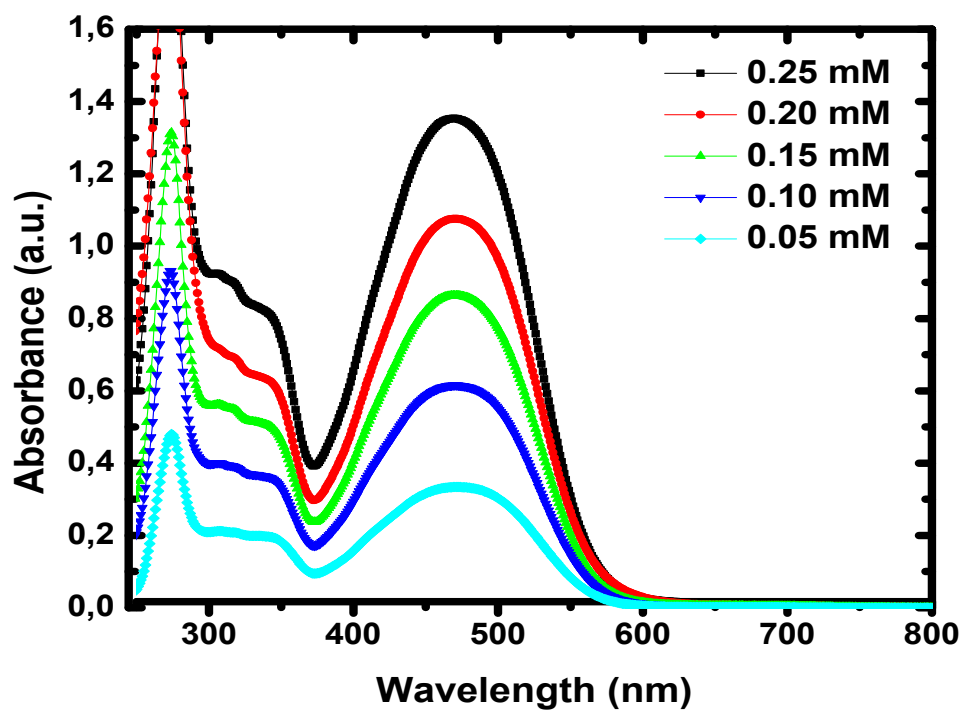


Figure 4-6 : Spectre d'absorption UV-Vis pour le complexe PS187 pour plusieurs concentrations.

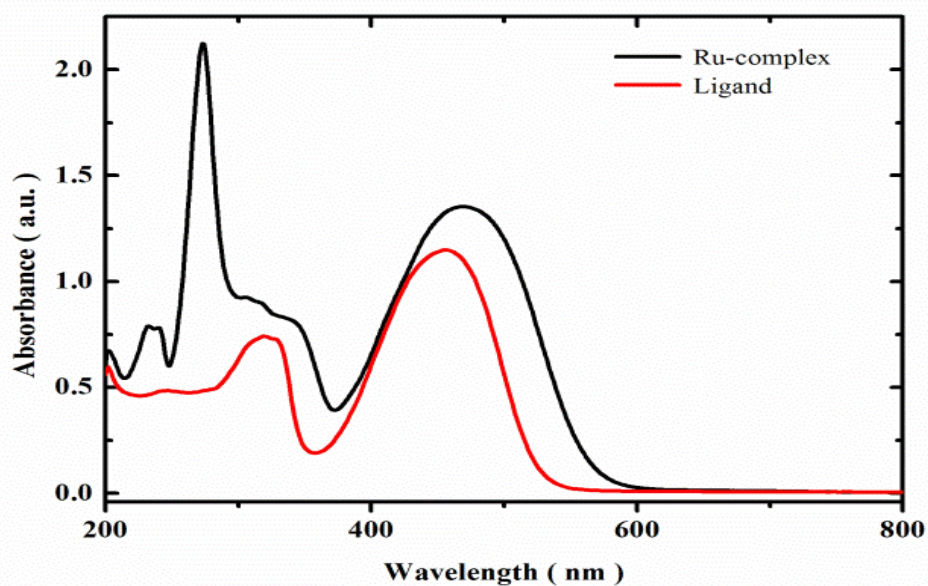


Figure 4-7 : Spectre d'absorption UV-Vis pour le complexe PS187 et le ligand PS 105 pour la même concentration $C=0.25$ mM.

Le tableau (Tab.4-1) regroupe les coefficients des différentes caractéristiques moléculaires pour les deux complexes étudiés (A) et (B).

Tableau 4-1 : Caractéristiques physico-chimiques du ligand PS 105 et du complexe PS 187.

Echantillon	Solvant	λ_{abs} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-2} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
A	DCM	343,472	25 ,29
B	DCM	289, 321, 353,487	73,30 ,27 ,42

L'intervalle de concentrations choisi varié entre [0.25 - 2.00] mM pour le cas de ligand, et entre [0.05 -0.25] mM pour le complexe. Cette différence de concentrations entre les deux molécules et due principalement à la position des bandes de transfert de charges (intra-ligand) et (métal –ligand) des deux composés ou elle est proche de la résonance dans le cas du complexe. Et par conséquent, pendant les mesures il faut ajuster ces concentrations de telle sorte à éviter relativement la saturation des réponses non linéaire des deux systèmes et le bruit dans le signal enregistré.

De courbes d'absorption illustrés, nous remarquons un pic d'absorption important pour le complexe Ru (bpy)₂(La) (PF₆) par rapport à celui du ligand. Ceci explique la différence dans leurs structures moléculaires. Elle est considérable dans le cas du complexe par rapport à celle du ligand ($M_{(A)} = 487.64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{(B)} = 1191.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) d'où une absorption plus importante représentée par le pic maximal.

Aussi, deux bandes d'absorption distinctes et similaires pour les deux molécules, apparaissent dans les spectres, l'une entre [200nm -350nm] et l'autre entre [380nm_550nm] ; L'allure de la première bande peut être attribuée à la transition intra ligand de pyridine et le phényle [5-6], à l'absorption de faibles énergies ainsi qu'à la nature des substituant (phényle. ligand).

Dans le deuxième cas, on distingue une large bande par rapport à la première, résultant d'une superposition de bandes étroites dont chacune est liée à un transfert de charge (métal-ligand), et à la combinaison de transfert de charge inter ligand [7-8].

En plus, l'absorption intense que l'on constate dans la région proche du visible peut se traduire par la présence des fragments N, N-dibutylamine (accepteurs multiples) et azosbenzène qui induisent un déplacement des pics d'absorption maximales vers les longueurs d'ondes les plus grandes [9].

Les mesures spectroscopique UV-Vis ont aussi montré que les structures étudiées présentaient une haute stabilité thermique et des propriétés physiques très stables. Les différents spectres UV- vis ont été enregistrés dans des temps différents et n'ont présenté aucun changement remarquable.

1V.2.2 /-Caractérisation optique non linéaire des structures (Méthode z-scan).

Dans cette partie de notre travail, nous allons nous intéresser aux propriétés optiques non linéaires de deuxième et de troisième ordre des deux composés organiques étudiés.

En premier, on s'intéressera à l'application de la technique Z-scan pour les deux échantillons en solution et en couches minces. On passera par la suite à l'application des techniques SHG et THG pour les composés en couches minces.

La réponse non linéaire de troisième ordre donnée par les deux composés, réelle et imaginaire de la susceptibilité χ^3 des deux complexes étudiés en solution dans le dichlorométhane a été mise en œuvre par la technique z-Scan [10]. Le montage expérimental a été détaillé au chapitre 3.

Les mesures ont été faites en utilisant un laser Nd:YVO₄ mode locked picoseconde (30ps), avec une fréquence de 10Hz. Le faisceau laser est focalisé à l'échantillon par une lentille convergente de 20 cm de distance focale réalisant ainsi un spot laser de 17 μm de taille.

Pour les deux systèmes étudiés le ligand (4-N-N dibutylamine) 4'-(5-éthynyl-2-2 bipyridine) azobenzène (A) et son complexe (Ru (bpy)₂(LA) (PF₆)₂), la mesure de la transmission par la technique Z-Scan a été appliquée pour deux longueurs d'ondes différentes, à 532 nm dans le visible et à 1064 nm près de l'infrarouge à une fréquence de répétition de 10Hz.

Dans le premier cas, la mesure a permis de prélever des signaux soit pour le open Z-Scan ou le closed Z-Scan, mais dans le deuxième cas (pour $\lambda = 1064\text{nm}$), le signal a été

perturbé par la présence de bruit du fait qu'on soit proche de la zone de résonance et de saturation du signal d'absorption, et par conséquent cette mesure n'a pas été prise en considération et on s'est limité uniquement à la longueur d'onde de 532 nm.

Un calibrage de montage expérimental est nécessaire avant de placer l'échantillon pour s'assurer des résultats trouvés ; ce calibrage est effectué en utilisant un matériau de référence avec une courbe de transmittance déjà connue théoriquement, ensuite cette courbe est comparé avec les courbes de transmittance prélevée de montage expérimental après avoir placé le matériau de référence dans une cuvette de quartz de 1 mm d'épaisseur au focal de la lentille et traversée par le faisceau laser.

Dans notre cas d'étude, le matériau de référence pour la mesure d'absorption ou le open Z-Scan et le toluène (C_{60}) [11] et pour la mesure de réfraction ou le closed Z-Scan, le matériau de référence utilisé est le disulfure de carbone (CS_2). La figure (4-9) illustre les courbes de transmittance expérimentale pour le matériau de référence.

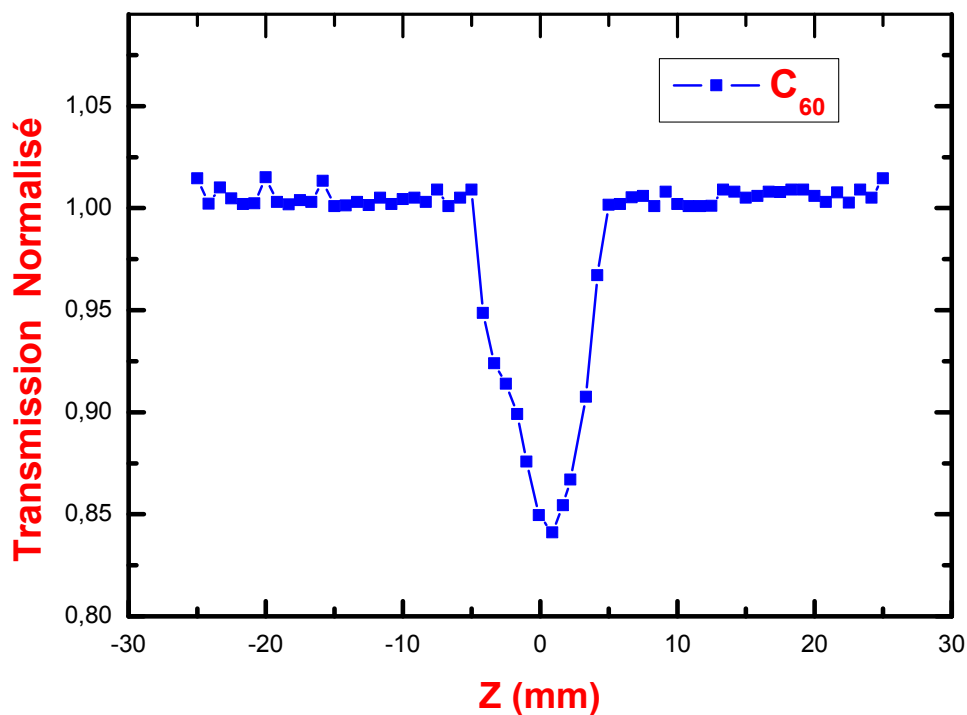


Figure 4-8(a) : Courbes de transmittance normalisées des matériaux de références

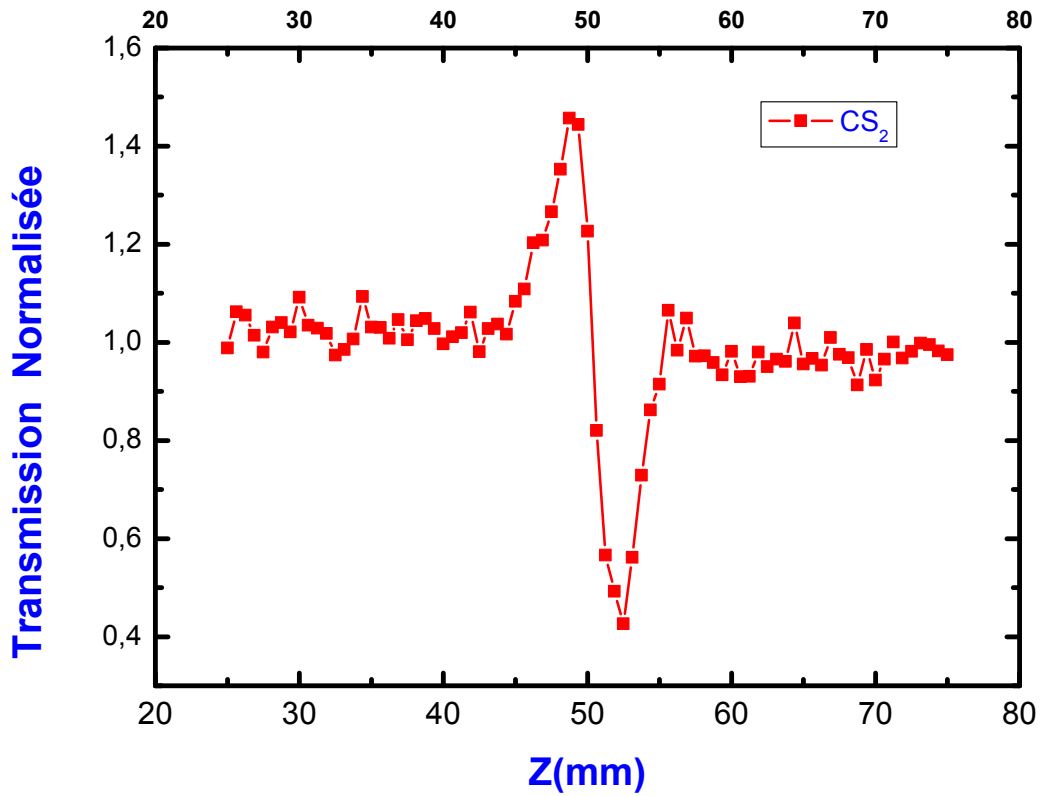


Figure 4-8(b) : Courbes de transmittance normalisées des matériaux de références

Des deux courbes illustrées dans les figures (4-9), on constate que les transmissions normalisées expérimentales trouvées pour le cas de (C_{60} et CS_2) sont similaires à ceux trouvées dans d'autres études [11-12].

Pour la configuration (OA / CA) Z-Scan, la transmission normalisée en fonction de la position le long de l'axe "z" est donné par les équations suivantes [13-14], qui peuvent fournir le paramètre d'absorption non linéaire, et le paramètre de réfraction non linéaire δ respectivement.

$$T = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-BL_0 \text{Leff}(1+Z^2/Z_0^2))^m}{(m+1)^{3/2}} I \quad (4.1)$$

$$T = 1 - \frac{\propto \Delta \phi_0 (Z/Z_0)}{((Z/Z_0)^2 + 9)((Z/Z_0)^2 + 1)} \quad (4.2)$$

Ou T : Est la transmission normalisée

$$L_{eff} = 1 - \exp(-\alpha_0 L / \alpha_0) \quad (4-3)$$

L_{eff} : est l'épaisseur effective

I_0 : L'intensité du laser à la focale

$$\Delta\phi_0 : K \cdot I_0 \cdot \delta \cdot L_{eff} : \quad (4-4)$$

$\Delta\phi_0$: est le déphasage au point focal.

De β et δ ; la partie réelle et imaginaire de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$ sont obtenus en se référant aux équations suivantes :

$$Re\chi^{(3)}(esu) = \frac{10^{-6} c n_o^2}{480\pi^2} \delta (cm^2 \cdot w^{-1}) \quad (4-5)$$

$$Im\chi^{(3)}(esu) = \frac{10^{-7} c^2 n_o^2}{96\pi^2} \beta (cm \cdot w^{-1}) \quad (4-6)$$

Ou c (cm/s) : la vitesse de la lumière.

ω (s^{-1}) la fréquence fondamentale.

De plus, le second ordre d'hyperpolarisabilité δ peut être calculé en utilisant la formule suivante [15] :

$$\delta = \frac{\chi^{(3)}}{NL^4} \quad (4-7)$$

Ou N : est le nombre de molécules/volume

$$L : (n_o^2 + 2) / 3 \quad (4-8)$$

Est le facteur de correction du champ local. La description de la technique z-scan est représentée dans la littérature suivante [13-14].

Pendant la mesure, les concentrations de ligand (A) et du complexe (B) sont choisies de sorte à éviter la saturation de la réponse et aussi afin de permettre un enregistrement efficace du rapport signal / bruit.

Pour chaque concentration, des mesures dépendant de l'énergie de la source laser d'excitation ont été effectués pour pouvoir tracer le Δt_{p-v} pour chaque composant.

La contribution du solvant (DCM) au non linéarité a été étudiée séparément montrant une absorption et une réfraction non linéaire négligeable.

La figure (4-9) illustre la courbe d'absorption non linéaire du solvant (DCM).

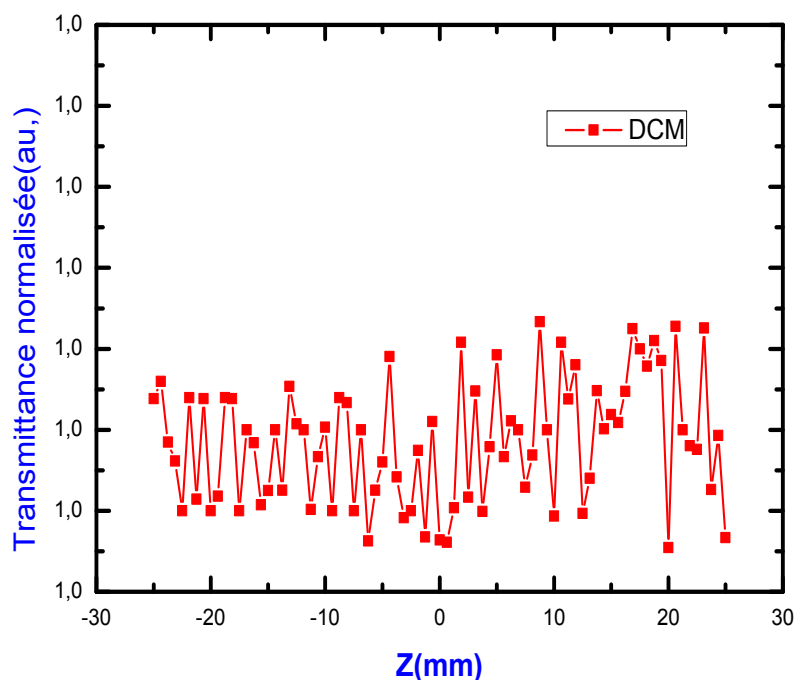


Figure 4-9 : Signal Z-Scan obtenu pour le DCM.

Les différents résultats obtenus pour les deux composés, le ligand (A) et le complexe (B) sont illustrés dans les figures suivantes :

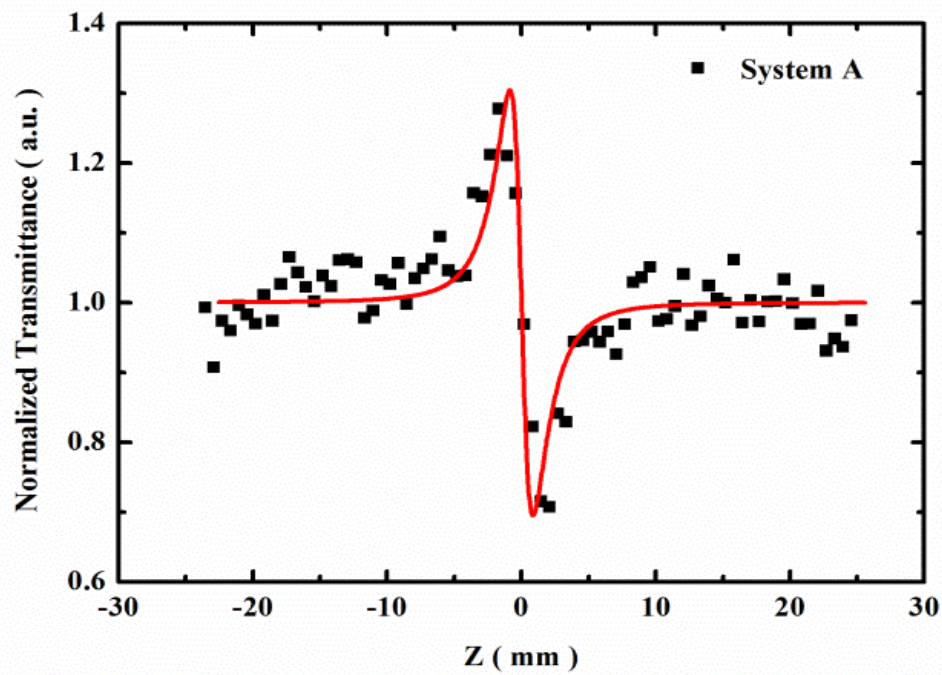


Figure 4-10 : Divided Z-Scan obtenu pour une concentration 1.5 mM de ligand PS 105 dans le DCM.

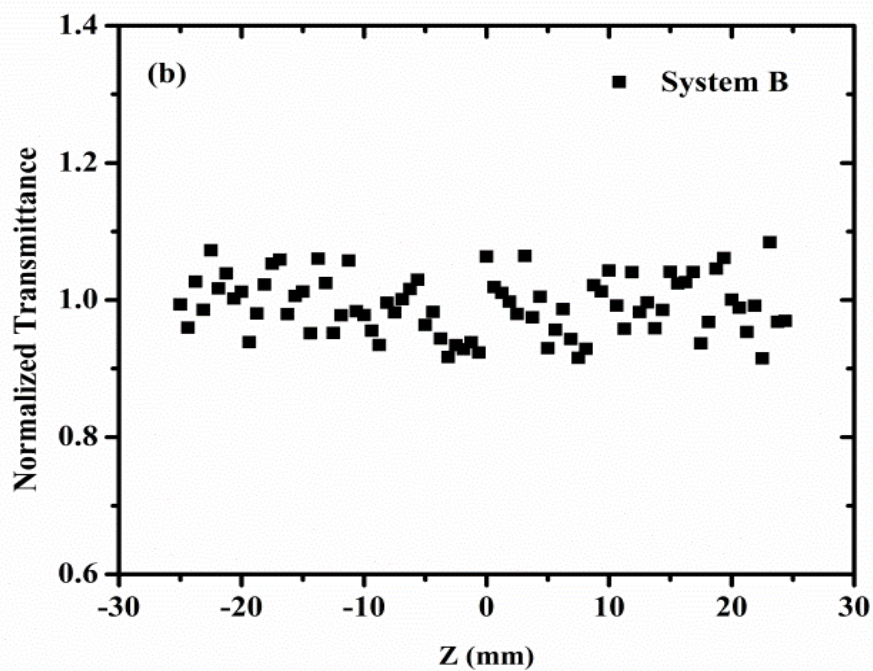


Figure 4-11 : Divided Z-Scan obtenu pour une concentration 0.25mM de complexe PS 187 dans le DCM.

La Figure (4-10), caractérise le divided Z-Scan pour le ligand (A) pour une concentration de 1,5 mM dans le DCM avec une énergie du faisceau laser de 0,2 μ J

Pour le complexe (B), la figure (4-11) illustre le divided Z-Scan pour une concentration de 0,25 mM dans le DCM avec une énergie du faisceau laser de 0,7 μ J. De la figure (4-10), on constate que le système (A) présente un « peak –valley » correspondant à une réfraction non linéaire négative par contre pour le complexe de ruthénium (B), la figure (4-11) montre une réfraction non linéaire négligeable même pour les énergies incidentes les plus élevées du laser.

Concernant l'absorption non linéaire, les deux systèmes ligand (A) et complexe de ruthénium (B) présentent une absorption non linéaire significative. Les caractéristiques open Z-Scan obtenus pour les deux molécules et pour une énergie de laser de 0,7 μ J sont illustrés dans les figures (4-12a) et (4-12b) respectivement.

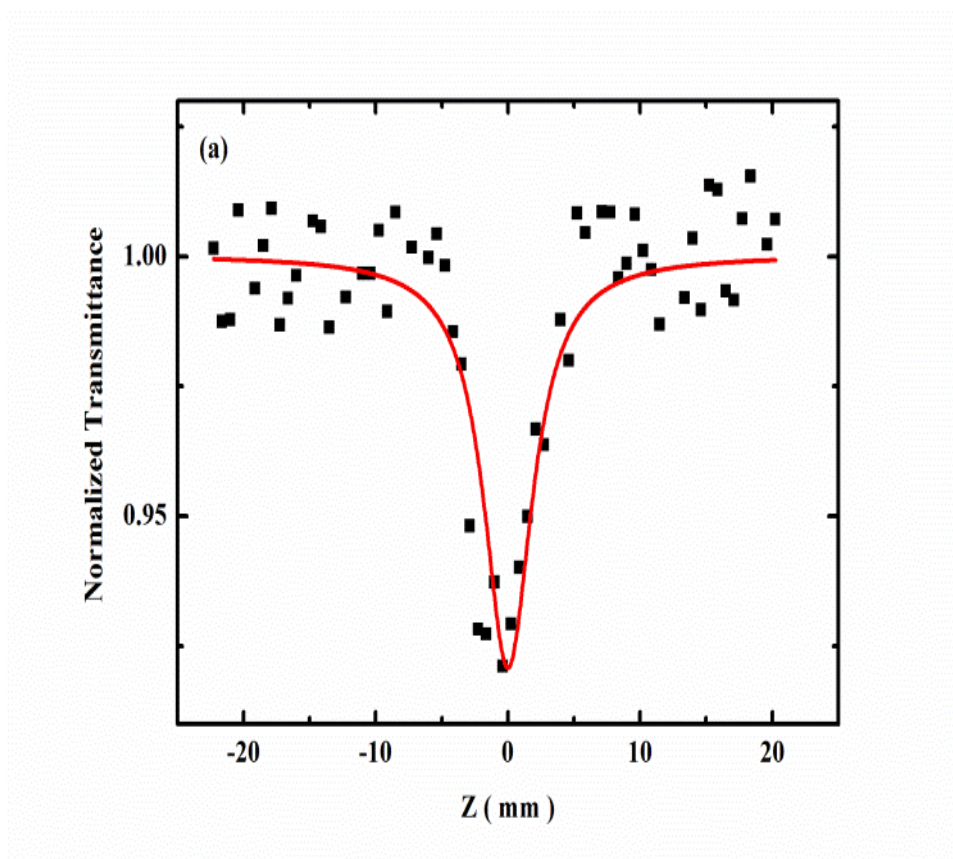


Figure 4-12(a) : Open Z-Scan obtenu pour une concentration 0.5mM de ligand PS 105 dans le DCM

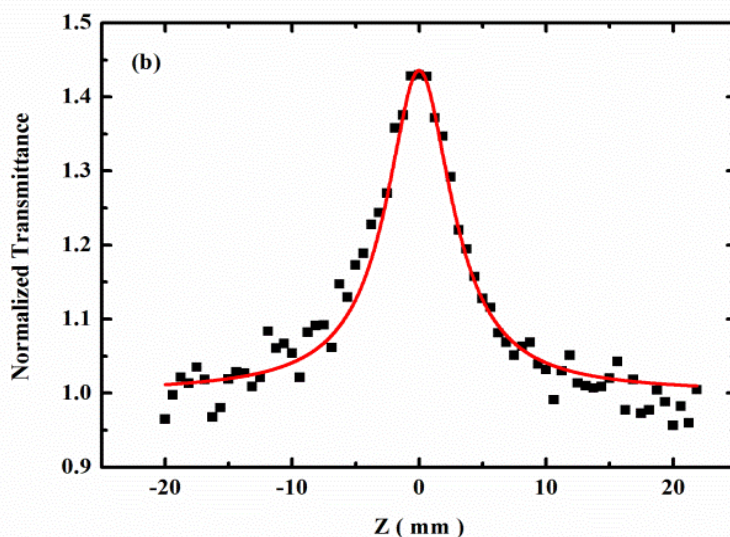


Figure 4-12(b) : Open Z-Scan obtenu pour une concentration 0.25mM de complexe PS 187

De ces deux figures, on peut remarquer que le ligand (A) présente une configuration absorption saturable inversé (RSA) qui peut être attribuée à une diminution de la transmittance à travers le point focal ; par contre le maximum de transmittance obtenu pour le complexe du Ru (B) démontre qu'il présente une absorption saturable(SA).

La figure (4-13) illustre les divided Z-Scan (différence entre pic et vallée Δt_{p-v} en fonction de l'énergie du laser incident) pour le ligand PS 105(A).

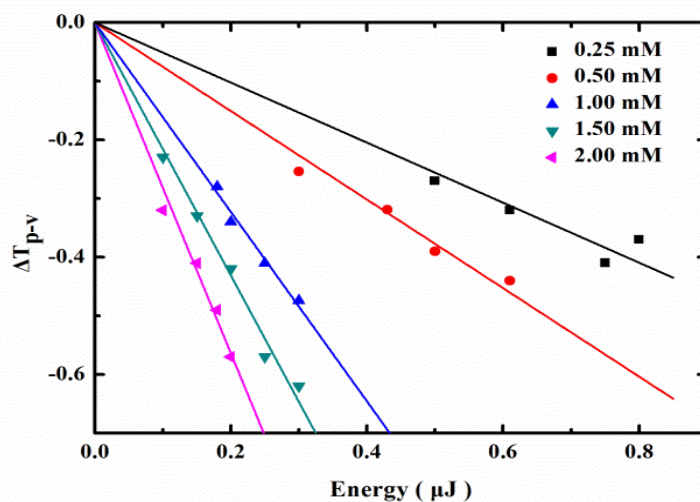


Figure 4-13 : Δt_{p-v} en fonction de l'énergie du faisceau laser pour ligand PS 105 dans le DCM.

Un comportement linéaire est enregistré entre les valeurs de Δt_{p-v} prélevées et les différentes énergies du laser ce qui coïncide avec l'approche théorique. Les lignes continues dans la figure de Δt_{p-v} correspondent au fit linéaire entre les points expérimentaux.

Des courbes tracées, on peut noter qu'aucune saturation n'est constatée dans la réponse non linéaire pour la gamme d'énergie utilisée ; Aussi les pentes des fit linéaire s'approchent les uns des autres avec l'augmentation de la concentration puisque lorsque on s'approche de la longueur d'onde 532nm, l'absorption devient linéaire ce qui influe sur les valeurs de Δt_{p-v} .

Cependant au cours de l'analyse des données et la détermination des paramètres non linéaires, l'absorption linéaire a été prise en compte au cours du calcul de L_{eff} et sa contribution a été supprimée.

Les tableaux (4-2) et (4-3) récapitulent les différentes valeurs trouvées de $Im\chi^{(3)}$ et $Re\chi^{(3)}$ en fonction de différentes concentrations pour le ligand (A) et le complexe (B)

**Scan (532nm, 30ps).*

C (mM)	β ($\times 10^{-11}$ m/W)	γ' ($\times 10^{-18}$ m ² /W)	$Im\chi^{(3)}$ ($\times 10^{-13}$ esu)	$Re\chi^{(3)}$ ($\times 10^{-13}$ esu)	γ ($\times 10^{-31}$ esu)
0.25	0.38±0.07	-2.36±0.14	0.21±0.04	-3.03±0.18	6.9±0.7
0.50	0.78±0.23	-3.75±0.35	0.43±0.12	-4.82±0.45	
1.00	1.42±0.33	-8.61±0.11	0.77±0.18	-11.06±0.14	
1.50	2.59±0.70	-12.35±0.28	1.41±0.38	-15.86±0.35	
2.00	3.37±0.70	-19.16±0.65	1.83±0.38	-24.16±0.83	

Tableau 4-3 : Paramètres non linéaires pour le complexe PS 187 déterminées par la technique Z-Scan (532nm, 30ps).

(mM)	β ($\times 10^{-11}$ m/w)	$\text{Im}\chi^{(3)}$ ($\times 10^{-13}$ esu)	γ (Im γ) ($\times 10^{-31}$ esu)
0.05	-0.36 \pm 0.15	-0.19 \pm 0.15	1.9 \pm 0.5
0.10	-0.70 \pm 0.26	-0.38 \pm 0.17	
0.15	-0.97 \pm 0.30	-0.53 \pm 0.19	
0.20	-1.33 \pm 0.50	-0.72 \pm 0.27	
0.25	-1.70 \pm 0.53	-0.92 \pm 0.30	

Ces valeurs sont schématisées dans les figures suivantes :

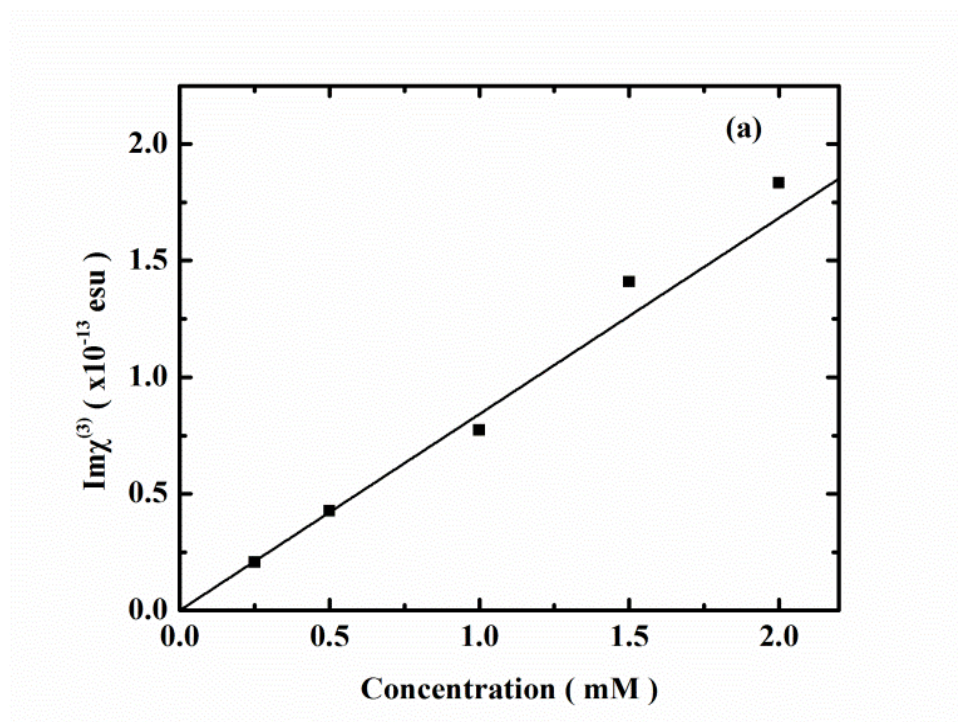


Figure 4-14 : $\text{Im}\chi^{(3)}$ en fonction des concentrations pour le Ligand Ps 105(a) et le complexe Ps 187 (b).

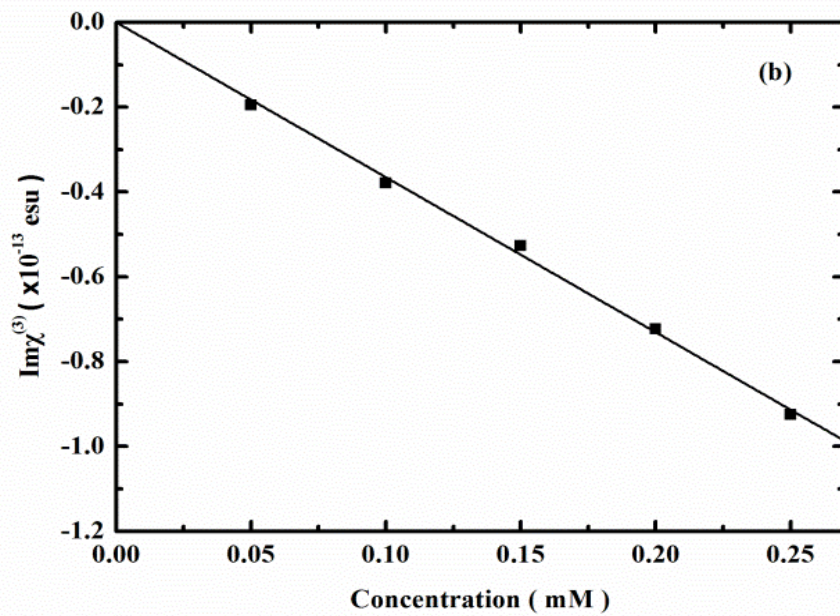


Figure 4-14 : $\text{Im}\chi(3)$ en fonction des concentrations pour le complexe Ps 187 (b).

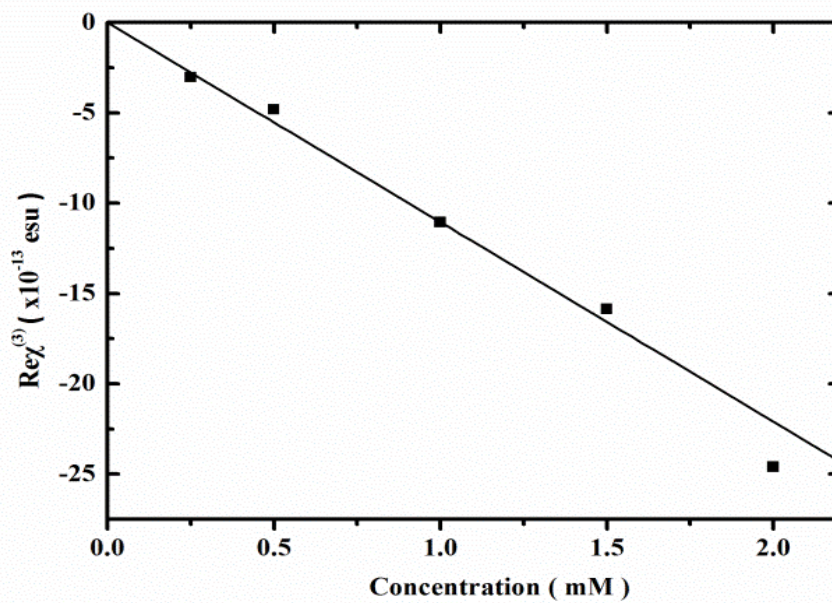


Figure 4-15 : $\text{Re}\chi(3)$ en fonction des concentrations pour Ligand (A)

Il est important de noter que le signe négatif de $\text{Re}\chi^3$ (donné par les valeurs de tableau 4-2 et figure 4-15) correspond au comportement de défocalisation interne du ligand, tandis que les valeurs positives et négatives de l'absorption non linéaire (correspondant aux tableaux 2,3 et

fig. 4-14) sont attribuées aux différentes absorptions non linéaire des deux molécules A et B (RSA et SA respectivement) ce qui a été montré auparavant [16-17-18].

Autrement dit, la variation de (RSA à SA) de l'absorption non linéaire trouvée dans cette thèse est en parfait accord avec ce qui a été trouvé dans la conclusion de la référence [16]. Ils ont étudié la non linéarité du tétrathiafulvalène (TTF) basée sur un ligand électro-actif et son ruthénium et fer complexe. Dans ce travail, il a été montré que le ligand présente une RSA et le complexe expose un SA en accord avec ce qui a été trouvé dans notre cas d'étude.

Ce comportement peut être attribué à la modification des niveaux d'énergie dans les deux systèmes ce qui induit un métal-ligand charge transfert [19] ; dans ce sens, nous attribuant le comportement de SA du système (B) à un niveau d'absorption d'état excitée inférieur en comparant avec le niveau d'absorption d'état fondamentale.

Par contre pour le system (A), on peut supposer l'inverse, autrement dit, la complexation du ligand avec le ruthénium donne lieu à deux effets différents : l'absorption non linéaire augmente (par environ cinq fois) ; par contre, la fraction non linéaire (qui est un impact significatif sur la réponse non linéaire) disparaît complètement après la complexation. ce dernier à un effet important sur la modulation de la réponse NLO et entraîne une différence d'environ 3,5 fois des valeurs de γ (voir tableau 2 et 3) du fait que l'absorption non linéaire est plus élevée dans le cas du complexe (B) et du à l'effet du peak d'absorption et proche de la longueur d'ordre du laser en comparé à celui de ligand.

L'impact du métal complexation sur la réponse non linéaire a été aussi montré dans les références suivantes [20-21].

Dans le premier il a été trouvé une diminution de l'amplitude de l'absorption non linéaire lors de la complexation avec le ruthénium et une variation de RSA au SA mentionnée comme précédemment. Tandis que dans le deuxième, une forte dépendance de la réponse non linéaire de TTF avec la structure chimique du métal utilisé a été observée.

Aussi, Dans le travail précédant [14], il a été démontré que l'absorption non linéaire du cation Zn^{+} métal est 4 fois plus élevée que celle du ligand, ce qui correspond avec ce qui a été trouvé dans ce travail cependant la complexation de Zn augmente la réfraction ONL ce qui absent dans le cas de ligand.

1V.3 / - CARACTERISATION DES COMPOSES A BASE DE RU EN COUCHES MINCES

Dans cette partie de travail, nous allons étudier les caractéristiques optiques non linéaires des deux composés le ligand (A) et le complexe (B) sous forme de couches minces.

1V.3.1 /- Préparation des films de couches minces

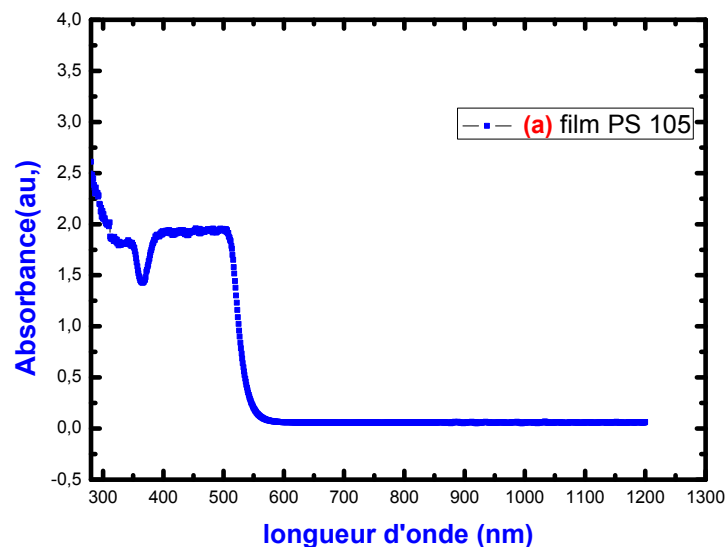
Les couches minces ont été élaborés par la technique de déposition dite spin- coating en Pologne, en collaboration avec le laboratoire du professeur J.Niziol (AGH University of Science and Technology Poland).

Le choix d'une telle technique réside dans la qualité des films qu'elle offre, une couche mince homogène et une super condensation des micros et nano structures [22].

Les couches ainsi obtenus sont d'épaisseur 130nm et 85nm pour le ligand(A) et le complexe (B) respectivement vérifiés par ellipsométrie.

1V.3.2 / - Caractérisation spectroscopique des films

La figure (4-16) présente les spectres d'absorption UV-Vis de ligand (A) et du ruthénium complexe (B) en couches minces.



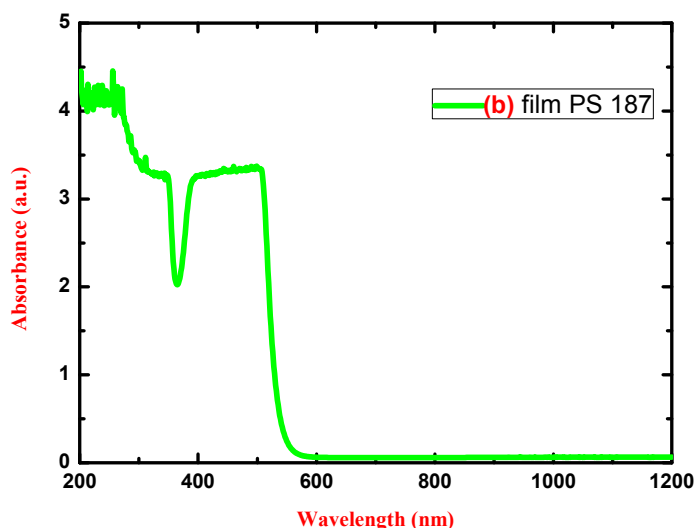


Figure 4-16 : Spectre UV-VIS pour le ligand Ps105(a) et le complexe Ps187(b)

Les spectres d'absorption des deux composés sont obtenus en utilisant un spectromètre UV-Vis (Perkin Elmer modèle Lambda 19) avec une gamme spectrale qui s'étend de 200 nm à 1200 nm.

Nous remarquons que le composé (B) en couche mince présente un spectre d'absorption typique à celui en solution ; Avec un pic d'absorption et une bande distincte s'étalant de 360 nm à 532 nm.

Dans la même région du visible, on observe un pic qui peut-être aussi attribuer à la transition électronique entre ($\pi-\pi^*$) chromophores dans les hautes orbitales moléculaires (HOMO) vers les orbitales moléculaires bases (LUMO) d'où la formation des composés stables à charges séparées [23].

Il faut noter que la hauteur du pic diminue avec la diminution de l'épaisseur de la couche mince tandis que la position spectrale reste similaire.

Il faut noter aussi que le spectre d'absorption, dans la région du visible est proche de la zone de résonance et que la position exacte de la bande ainsi que son intensité peut être influencé par la puissance des charges de transfert et des interactions entre chromophores ; et par conséquent la réponse non linéaires peut être effectuée aussi.

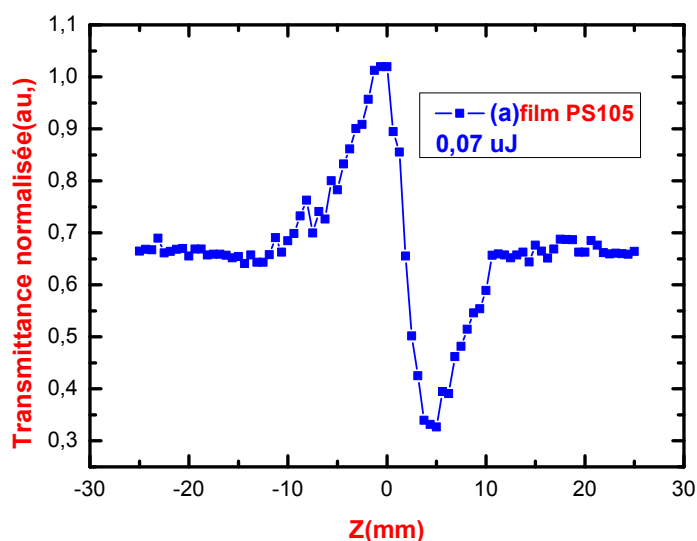
1V.3.3 /-Caractérisation des composés étudiés en couches minces par Z-scan

La réponse optique non linéaire de ligand (A) et son complexe (B) ($Ru\ bpy_2(La)(PF_6)_2$) en couches minces a été mis en œuvre par la technique Z-scan décrite auparavant dans le paragraphe (II-2-1).

Pour pouvoir comparer les résultats trouvés dans le cas de ligand et du complexe en solution avec celles du ligand et du complexe en couches minces, les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées au cours de cette expérience.

Afin d'éviter la saturation du film et son endommagement par la forte intensité du laser, les mesures sont effectuées sur plusieurs points ou zones du film, ce qui permet d'avoir une distribution de la réponse non linéaire le long de la surface du film et aussi pour pouvoir éliminer les zones de condensation des agrégats des particules moléculaire.

Avant de commencer la manipulation, un calibrage expérimental en utilisant le (C_{60}) et (Cs_2) respectivement pour le "open z-scan" et close "z-scan" est systématiquement nécessaire pour avoir de bons résultats. Les différentes courbes pour le "open z-scan" et closed z-scan " pour le cas du ligand (A) et du complexe (B) sont illustrées par les figures suivantes (Fig 4-19) :



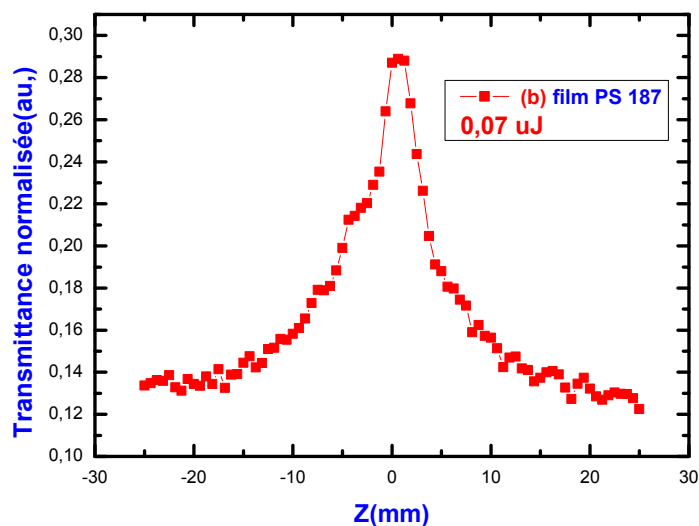


Figure 4-17 : résultats Z-Scan pour le ligand Ps105(a) et le complexe Ps187(b)

Les résultats trouvés dans le cas des couches minces diffèrent légèrement de celles dans le cas des solutions. La procédure de calcul est décrite en détail dans la littérature suivante [24-25].

Dans les figures (4-17), le "divided z-scan" pour le cas du ligand (A) est un pic-vallée similaire à celui trouvé dans le cas en solution avec la différence de valeur de maximum de pic ; dans le cas du film il est plus élevé que dans le cas du solution, ce qui peut se traduire par la forte absorption de lumière dans le cas solide que dans le cas liquide de (presque trois fois plus grand que le cas du liquide suite à la condensation des particules).

Les énergies utilisées dans l'étude des couches minces sont très réduites en comparant avec celles utilisées dans le cas du ligand (A) et du complexe (B) en solution (de l'ordre de 0,2 à 0,7 μJ pour la solution est de l'ordre de 0,02 à 0,09 μJ pour les films).

Il faut aussi noter que le substrat ou la matrice de PMMA utilisée pour la déposition des couches minces ne présente aucune réponse non linéaire, et sa contribution a été vérifiée expérimentalement dans les deux cas et pour plusieurs énergies.

Pour la courbe de ΔT_{P-V} enregistrée dans le cas de ligand (A) uniquement illustré par la figure (4-18) car dans le cas du complexe (B), la réponse non linéaire a été présentée sous forme du (SA), c.à.d. que l'absorption non linéaire domine le comportement de la transmittance normalisée, et la réfraction peut être considérée comme négligeable.

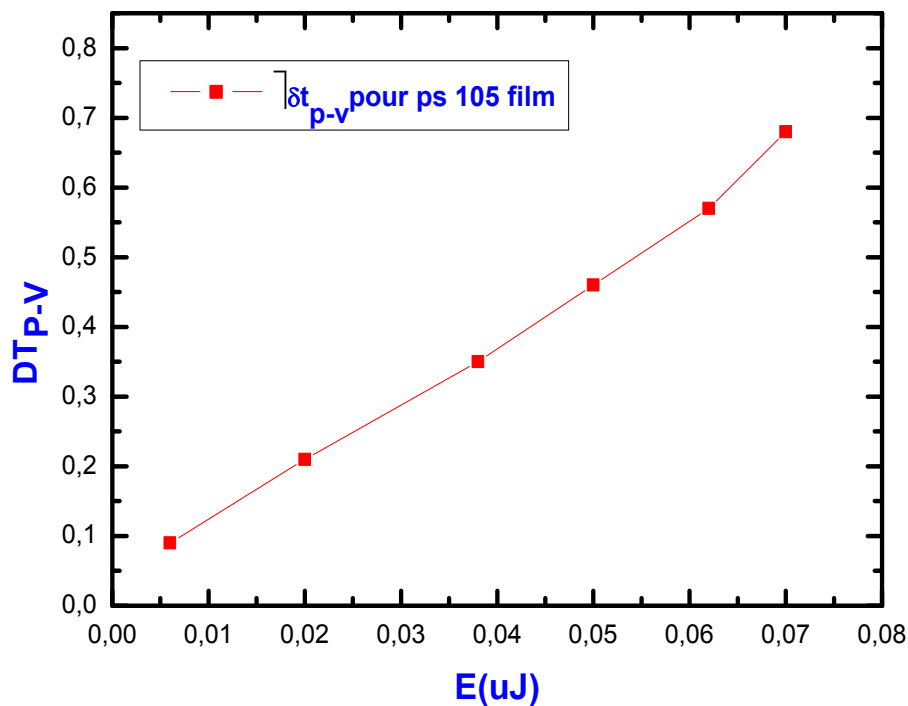


Figure 4-18 : Δt_{p-v} obtenu par Z-Scan pour le ligand PS105 en film

Les différents paramètres de susceptibilité non linéaire de troisième ordre (réelle et imaginaire) pour le ligand (A) et le complexe (B) en couches minces sont résumés dans le tableau récapitulatif suivant

Tableau 4-4 : Paramètres non linéaires pour ligand PS (105,187) déterminés par la technique Z-Scan en film (532nm, 30ps).

Composé étudié	β ($\times 10^{-11}$ m/W)	γ' ($\times 10^{-18}$ m ² /W)	$\text{Im}\chi^{(3)}$ ($\times 10^{-13}$ esu)	$\text{Re}\chi^{(3)}$ ($\times 10^{-13}$ esu)	γ ($\times 10^{-31}$ esu)
PS 105	0.3125 ± 0.02	-2.1993 ± 0.01	0.19 ± 0.001	-2.89 ± 0.08	5.7 ± 0.18
PS 187	-0.296 ± 0.07		-0.11 ± 0.005		1.02 ± 0.05

1V.4 / - CARACTERISATION OPTIQUE NON LINEAIRE DES COMPOSES PAR LA TECHNIQUE (THG ET SHG)

L'objectif de cette partie de travail concerne l'étude des propriétés optique non linéaire des films minces de ce nouveau système organique constitué de ligand (A) et du complexe (B) en appliquant les techniques expérimentales suivantes : la génération de la troisième harmonique (THG) et la génération de la seconde harmonique (SHG) .Le principe de ces deux techniques a été décrit en détails dans le chapitre III.

Pour avoir une réponse non linéaire de deuxième ordre χ^2 , les molécules constituant les échantillons doivent être organisés d'une façon non-Centro symétrique macroscopiquement. Ce qui facilite l'apparition d'un réseau photo-induit au niveau de la structure étudié ; d'où une condition de symétrie indispensable pour une réponse non linéaire de second ordre.

Cette condition de symétrie ne s'applique pas dans le cas de la caractérisation optique non linéaire de troisième ordre, car même les molécules, qui sont arrangées dans un système centro-symétrique, pourront ainsi présenter des réponses non linéaires de troisième ordre χ^3 .

1V. 4.1 / - Génération de troisième harmonique

La susceptibilité non linéaire du troisième ordre χ^3 des composés en question a été étudiée par la méthode de la génération de la troisième harmonique (THG). Les expériences ont été réalisées pour les films minces en utilisant un laser Nd: YVO₄ mode locked ; à une longueur d'onde du faisceau fondamental de 1064 nm avec une durée d'impulsion de 30 ps et un taux de répétition de 10Hz. L'installation a été calibré avec la susceptibilité d'ordre trois χ^3 de la silice qui a une valeur absolue de 2.0×10^{-22} (M²V⁻²). Dans une expérience typique de THG, l'échantillon est monté sur une table de rotation et le signal de THG est enregistré par rotation de l'échantillon entre (0, ±180°). Un filtre interférentiel (354nm) de densité neutre est utilisé afin de laisser passer que le signal de THG. Avant de commencer la mesure, on a essayé de prélever le signal provenant du substrat séparément du film pour s'assurer de sa contribution et l'éliminer des résultats trouvés

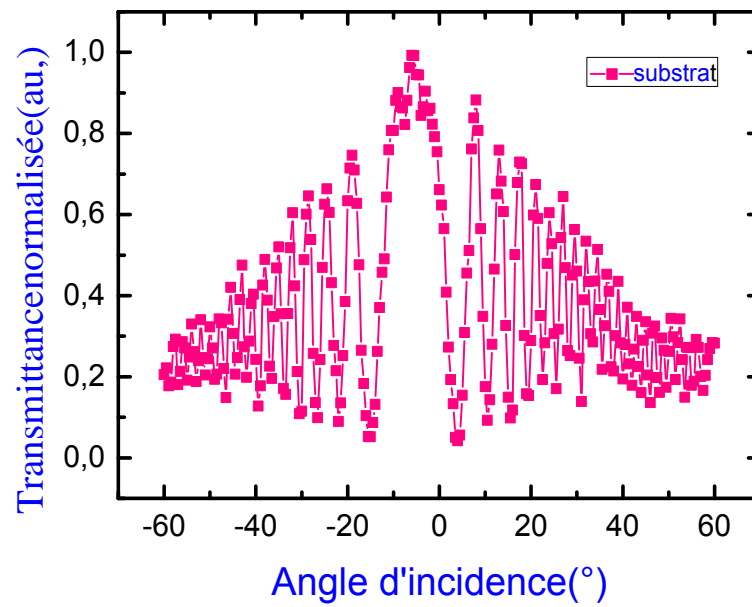


Figure 4-19: Signal THG obtenu pour le substrat utilisé pour dépôt de couche mince

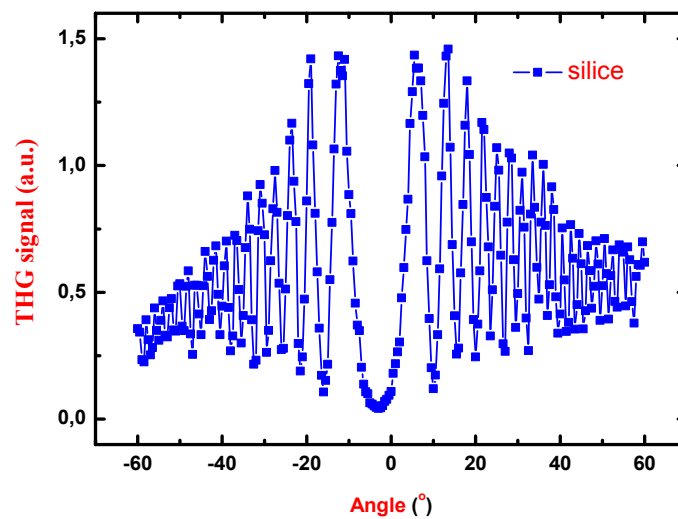


Figure 4-20 : Signal THG obtenu pour la silice

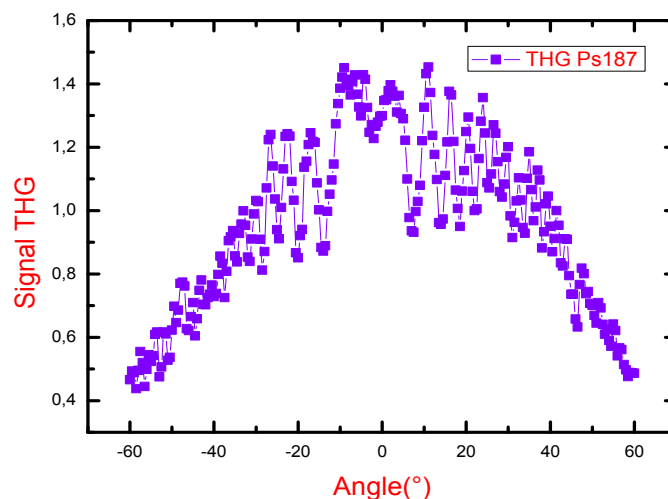


Figure 4-21 : Signal THG obtenu pour PS 187 en film

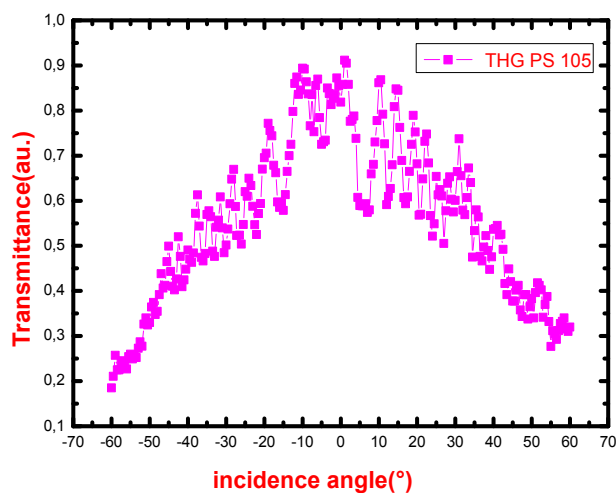


Figure 4-22 : Signal THG obtenu pour PS 105 en film

Les courbes de THG obtenues sont les spectres normalisés en fonction de l'angle d'incidence et observés pour les chromophores responsables de la génération de troisième harmonique.

Les pics sont associés à la transition électronique des chromophores occupés dans l'orbitale moléculaire la plus élevée (HOMO) à l'orbitale moléculaire la plus basse (BV) comme il est rapporté par Dias et al. [26].

Pour pouvoir extraire la valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois χ^3 , une analyse des données de l'expérience THG est effectuée en utilisant le modèle de Kubodera et

Kobayashi [27]. Ce modèle permet d'obtenir la susceptibilité non linéaire de troisième ordre en comparant le signal transmis du film directement à celui obtenu pour le matériau de référence (la silice dans notre cas). La susceptibilité χ^3 dans ce cas est donnée par la relation suivante :

$$\chi^{(3)} = \frac{2}{\pi} \chi_s^{(3)} I_s^c \frac{\alpha/2}{1 - \exp(-\alpha l/2)} \sqrt{\frac{I_{3\omega}}{I_{3\omega}^S}} \quad (4-9)$$

Ou

$\chi_s^{(3)}$: Susceptibilité non linéaire de référence (silice SiO₂).

I_s^c : Longueur de cohérence de la silice.

α : Facteur d'absorption linéaire.

l : Épaisseur du film.

$I_{3\omega}$: Intensité générée pour la troisième harmonique de l'échantillon

$I_{3\omega}^S$: Intensité générée pour la troisième harmonique de la silice

Des courbes normalisées de χ^3 , on constate un comportement oscillatoire de la réponse non linéaire et des franges de Maker trouvées. Comme on peut noter que dans le cas de THG le type de polarisation S ou P n'est pas significatif car il n'influe pas sur les résultats expérimentaux obtenus.

La valeur trouvée de la susceptibilité non linéaire cubique χ^3 est de l'ordre de :

$$\chi^3 (\text{PS 105}) = (0.91 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}).$$

$$\chi^3 (\text{PS 187}) = (1.56 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}).$$

1V. 4.2 / -Génération de la seconde harmonique

Le même procédé expérimental utilisé pour la génération de la troisième harmonique est utilisé pour la génération de la seconde harmonique avec pour seule différence, le filtre

interférentiel (532nm) utilisé pour sélectionner l'onde fondamentale et ne laisser passer que la seconde harmonique.

Pour l'analyse des résultats expérimentaux de SHG, une lame de quartz d'une épaisseur de 0,5 mm a été utilisée comme matériaux de référence pour ces mesures avec pour valeur de la susceptibilité non linéaire quadratique $\chi^{(2)} = 8.07 \times 10^{-12}$ esu, et une longueur de cohérence de 20,5 mm.

Les figures (4-23) et (4-24) présentent les courbes expérimentales du signal SHG, en fonction de l'angle d'incidence :

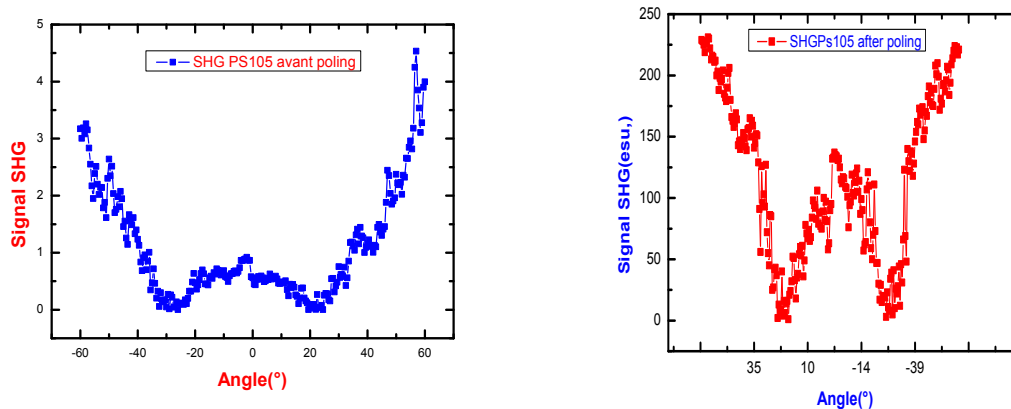


Figure 4-23 : Signal SHG obtenu pour PS 105 en film avant et après corona poling

D'après ces figures, on constate un très faible signal de la seconde harmonique pour les deux films étudiés et c'est pour cette raison qu'on a essayé d'amplifier ce signal en effectuant une orientation des électrons de la couche périphérique de chaque film par l'application de la méthode « corona poling » [28] expliquée en détails dans le paragraphe suivant.

On remarque une grande différence de la réponse non linéaire de second ordre entre les configurations avant et après corona poling, comme on peut le voir dans la même figure.

Les valeurs de la susceptibilité effective non linéaire d'ordre deux χ^2 avant et après « corona poling » sont présentées dans le tableau (4-5) et la contribution du substrat n'a pas été prise en compte dans le calcul.

Tableau 4-5 : Paramètres non linéaires des composés étudiés déterminées par SHG

Echantillon	χ^2 avant corona poling	χ^2 après corona poling
PS 105	$(0.87 \pm 0.01) \times 10^{-22}$	$(1.25 \pm 0.01) \times 10^{-22}$
PS 187	$(0.93 \pm 0.07) \times 10^{-22}$	$(5.23 \pm 0.02) \times 10^{-22}$

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons exposé les propriétés physico-chimiques d'une nouvelle catégorie de composés organiques conjugués représentés par le ligand (A) et le complexe à base de ruthénium (B).

En premier, la technique de synthèse utilisée dans l'élaboration de ces composés a été exposé avec toutes ses étapes; ensuite, nous sommes passé à la caractérisation physico-chimiques de ces composés sous forme de solution dans le (DCM) par l'application de la spectroscopie UV-VIS qui nous a permis de révéler des propriétés intéressantes surtout vis-à-vis de leur stabilité thermique.

Une autre partie de ce travail a été destiné à la déposition des composés organiques en question sous forme de couches minces par la méthode de dépôt spin-coating qui a permis de voir que les films obtenus étaient très homogènes et sans fissures avec de bonnes propriétés d'adhérence sur le substrat après visualisation sous microscope .

Les études des non-linéarités de deuxième et troisième ordre ont été réalisées sur des composés en solution et aussi en couches minces.

Les différentes techniques de caractérisation : Z-scan, THG et SHG ont permis la description de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux et trois des deux composés étudiés.

Les résultats obtenus dans cette étude présentent des composés avec des propriétés non linéaires très intéressantes. La cristallisation et la complexation de différentes molécules les rendent indispensables et attractifs pour de nombreux domaines d'application.

Bibliographie :

- [1]- P. Savel, C. Latouche, T. Roisnel, H. Akdas-Kilig, A. Boucekkine, and J.-L. Fillaut, *Cyclometalated Platinum(II) With Ethynyllinked Azobenzene Ligands: An Original Switching Mode*, Dalton Trans. 42, 16773-16783 (2013).
- [2]- J. Otsuki, Omokawa, N.; Yoshiba, K.; Yoshikawa, I.; Akasaka, T.; Suenobu, T.; Takido, T.; Araki, K.; Fukuzumi, S., *Synthesis And Structural, Electrochemical, And Optical Properties Of Ru (II) Complexes With Azobis (2, 2'-Bipyridine)*. Inorganic Chemistry, 42, 9,3057-3066,(2003).
- [3]- G. Strouse, F.; Anderson, P. A.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J.; Keene, F. R., *Synthesis Of Polypyridyl Complexes Of Ruthenium (II) Containing Three Different Bidentate Ligands*. Inorganic Chemistry 14, 31, 3004-3006 (1992).
- [4]- T. Yutaka,; Mori, I.; Kurihara, M.; Mizutani, J.; Kubo, K.; Furusho, S.; Matsumura, K.; Tamai, N.; Nishihara, H., *Synthesis, Characterization, and Photochemical Properties of Azobenzene-Conjugated Ru (II) and Rh (III) Bis (Terpyridine) Complexes*. Inorganic chemistry, 40,19, 4986-4995, (2001).
- [5]- N. Fry, L.; Mascharak, P. K., *Photoactive ruthenium nitrosyls as NO donors: how to sensitize them toward visible light*. Accounts of chemical research, 44, 4, 289-298, 2011).
- [6]- G. Chatzikyriakos, I. Papagiannouli, S. Couris, G. C. Anyfantis, and G. C. Papavassiliou, *Nonlinear optical response of a symmetrical Au dithiolene complex under ps and ns laser excitation in the infrared and in the visible*, Chem. Phys. Lett. 513,229-235 (2011).
- [7]- S.Bonnet, Collin, J.-P., *Rutheniumbased light-driven molecular machine prototypes: synthesis and properties*. Chemical Society Reviews, (2008).
- [8]- T.Kogej, Beljonne, D.; Meyers, F.; Perry, J.; Marder, S.; Bredas, J., *Mechanisms for enhancement of two-photon absorption in donor-acceptor conjugated chromophores*. Chemical physics letters, 298, 1, 1-6. (1998).
- [9]- P. Savel, *Thèse de Doctorat*, Université de Renne (2014).
- [10]- S.S. Thakare, M.C. Sreenath, S. Chitrambalam, I.H. Joe, N. Sekar, *Non-linear optical study of BODIPY-benzimidazole conjugate by solvatochromic, Z-scan and theoretical methods*, Opt. Mater. 64, 453-460. (2017).
- [11]- F. Kajzar, Y. Okada-Shudo, C. Meritt, Et Z. Kafafi, *Second-And Third-Order Non-Linear Optical Properties Of Multilayered Structures And Composites Of C 60 With Electron Donors* », Synthetic Metals, 17, 1, 189-193, (2001).

- [12]- R. Alicante, *Photoinduced Modifications of the Nonlinear Optical Response in Liquid Crystalline Azopolymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, (2013).
- [13]- M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, *Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*, IEEE J. Quantum Electron. 26, 760-769 (1990).
- [14]- K. Iliopoulos, I. Guezguez, A. P. Kerasidou, A. El-Ghayoury, D. Branzea, G. Nita, N. Avarvari, H. Belmabrouk, S. Couris, and B. Sahraoui, *Effect of metal cation complexation on the nonlinear optical response of an electroactive bisiminopyridine ligand*, Dyes Pigm. 101, 229-233 (2014).
- [15]- I. Morrison, D.; Denning, R. G.; Laidlaw, W. M.; Stammers, M. A., *Measurement of first hyperpolarizabilities by hyper-Rayleigh scattering*. Review of Scientific Instruments, 67 4, 1445-1453, (1996).
- [16]- Y. Zhang, B. Champagne, *Understanding the Second-Order Nonlinear Optical Properties of One-Dimensional Ruthenium(II) Ammine Complexes*, J. Phys. Chem. C. 117, 1833-1848, (2013)
- [17]- M. Joshi P.; Swiatkiewicz, J.; Xu, F.; Prasad, P. N.; Reinhardt, B.; Kannan, R., *Energy transfer coupling of two-photon absorption and reverse saturable absorption for enhanced optical power limiting*. Optics letters, 23, 22, 1742-1744; (1998).
- [18]- L. Staurenngo-Ferrari, S. S. Mizokami, J., *The ruthenium NO donor, [Ru(bpy)₂(NO)SO₃](PF₆), inhibits inflammatory pain: involvement of TRPV1 and cGMP/PKG/ATP sensitive potassium channel signaling pathway*, Pharmacol. Biochem. Behav. 105, 157-165 (2013).
- [19]- A. Schramm, C. Stroh, K. Dössel, M. Lukas, O. Fuhr, H. V. Löhneysen, and M. Mayor, *Isolated facial and meridional tris (bipyridine) Ru(II) for STM studies on Au(111)*, Chem. Commun. 49, 1076-1078 (2013).
- [20]- 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, 1-6. (2017).
- [21]- 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, 14439-14447, (2016).
- [22]- M. Z. B. Abdullah, M. A. Ahmad, A. N. Abdullah, M. H. Othman, P. Hussain, et A. Zainuddin, *Metal Release of Multilayer Coatings by Physical Vapour Deposition (PVD)*, Procedia Engineering, 148, 254-260, (2016).
- [23]- E. Kaloun, B.; Merdès, R.; Genêt, J. P.; Organomet.Chem., (1997).
- [24]- 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, 912-915, (2001).

- [25]- C. Girardot, Lemerrier, G.; Mulatier, J.-C.; Chauvin, J.; Baldeck, P.; Andraud, C., *Novel ruthenium (II) and zinc (II) complexes for two-photon absorption related applications*. Dalton Transactions 31, 3421-3426, (2007).
- [26]- P. Savel, Akdas-Kilig, H.; Malval, J.-P.; Spangenberg, A.; Roisnel, T.; Fillaut, J.-L., *Metal-induced dimensionality tuning in a series of bipyrimidine-based ligands: a tool to enhance two-photon absorption*. Journal of Materials Chemistry C (2014).
- [27]- 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, 103–113, (1990).
- [28]- M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, and A. Dienes, *Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures*, J. Opt. Soc. Am. B, 6, 4, 733-741 (1989)
- [29]- D. Bosteels, and Searles, R.A., *Exhaust emission catalyst technology*. Platinum metals review, 46, 27-36, (2002).
- [30]- A. T. Balaban, A. Dinculescu, G. N. Dorofeenko, G. W. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritskii and W. Schroth, Eds., *Pyrylium salts: syntheses, reactions, and physical properties*, Academic Press, New York, (1982).
- [31]- F. Lin, Peng, H.-Y.; Chen, J.-X.; Chik, D. T.; Cai, Z.; Wong, K. M.; Yam, V. W.; Wong, H. N., *Synthesis and Photophysical Studies of Chiral Helical Macrocyclic Scaffolds via Coordination-Driven Self-Assembly of 1, 8, 9, 16-Tetraethynyltetraphenylene. Formation of Monometallic Platinum (II) and Dimetallic Platinum (II) – Ruthenium(II) Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 132, 46, 16383-16392; (2010).
- [32]- T.I. Hyde, and Sankar, G. *Solid State Platinum Speciation from X-ray Absorption Spectroscopic Studies of Fresh and Road Aged Three Way and Diesel Vehicle Emission Control Catalysts*. In *Platinum Metals in the Environment*) Springer, Berlin, Heidelberg. (2015).
- [33]- L. Bencs, Ravindra, K. and Van Grieken, R., *Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58, 10, 1723-1755 (2003).
- [34]- P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules & Polymers*, Wiley, New York, (1991).
- [35]- J. Amossé, and Delbos, V., *Dispersion dans l'environnement routier et urbain de Pt, Pd, et Rh émis par les pots d'échappement catalytiques. Etude de la spéciation des éléments*. Comptes Rendus Chimie, 5, 8, 565-570, (2002).

[36]- M. Omrani, *Contribution à l'étude des éléments du groupe du platine en milieu urbain et péri-urbain*, Thèse de Doctorat, Univ de Nantes , France ,(2019)

[37]- N.Feichtmeier, and Leopold, K., *Bioavailability of Platinum Group Elements to Plants A Review. In Platinum Metals in the Environment* Springer, Berlin, Heidelberg 311-338, (2015).

[38]- M.Balcerzak, *Methods for the determination of platinum group elements in environmental and biological materials: a review*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 41, 3, 214-235, (2011).

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Notre étude est orientée vers la recherche et la caractérisation optique non linéaire de deux nouvelles séries de molécules organiques conjuguées de type push pull, le (Ru (bpy) 2(La) (PF6)₂ et le [(tBu3-tpy)Pt-(C≡C)2-Pt(tBu3-tpy)]₂. Ce choix a été motivé par le fait que ces structures possèdent un transfert de charge entre les deux groupements donneur et accepteur d'électrons très élevé. La mise en évidence de leurs propriétés ONL de deuxième et troisième ordre se fait par l'application de nombreuses techniques de caractérisation telles que (Z-Scan, THG, SHG) pour les deux familles de composés en solution et en films.

En premier, nous nous sommes basés sur l'étude des spectres d'absorption des deux composés en solution et en films. Pour la première famille à base de ruthénium, les spectres UV-Vis ont montré de larges bandes similaires pour les deux composés (ligand-complexe), l'une entre [200nm -350nm] et l'autre entre [380nm_550nm] ; résultants de la superposition des bandes liées au transfert de charge métal-ligand (MLCT) du complexe acétylure et de la contribution $\pi\text{-}\pi^*$ du fragment azobenzène. Aussi, la présence des fragments N, N-dibutylamine et azobenzène dans le ligand et le complexe favorise la photo isomérisation trans-cis-trans des composés azoïques induisant une absorption intense et un déplacement des pics d'absorption maximales vers les longueurs d'ondes les plus grandes.

Les mesures spectroscopique UV-Vis ont aussi montré que les structures étudiées présentaient une haute stabilité thermique et des propriétés physiques très stables.

Pour la deuxième famille de composé à base de platine, le spectre d'absorption présente un pic dans l'intervalle spectrale entre [300nm-380nm] et un autre large et d'amplitude moins faible dans l'intervalle spectrale entre [390nm-480nm], ce qui est similaire a la classe de métaux de transitions tel que (Ru, Pd....) [31-32]. Cette faible bande d'émission centrée autour de 410 nm typique à l'état MLCT est en accord raisonnable observé dans le spectre UV-Vis théorique. La bande d'absorption intense est attribuée aux transitions intra-ligands ($\pi\rightarrow\pi^*$) et au transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT, $d\pi(\text{Pt})\rightarrow\pi^*\text{trpy}$).

Ensuite, la réponse optique non linéaire de deuxième et troisième ordre des composés en solution pour la première famille de Ru, a été étudiée au moyen de la technique de balayage en Z (Z-Scan). Il est important de noter que les deux systèmes ligand (A) et complexe de ruthénium (B) présentent une absorption non linéaire significative ou le ligand (A) présente une configuration absorption saturable inversé (RSA) qui peut être attribuée à une diminution de la transmittance à travers le point focal ; par contre le maximum de

transmittance obtenu pour le complexe du Ru (B) démontre qu'il présente une absorption saturable(SA).

Les mesures Z-Scan ont montré une valeur d'hyper polarisabilité non-linéaire pour le système de ($\gamma = 6.9 \times 10^{-31}$ esu) dans le cas de composés en solution et ($\gamma = 5.7 \times 10^{-31}$ esu) pour les films qui peut se traduire par la variation entre la concentration de ligand en solution et l'épaisseur de la couche déposée (130nm) donc le faisceau laser est focalisé sur une petite partie du film. Aussi il faut noter que l'hyper polarisabilité non-linéaire augmente avec la longueur de conjugaison des molécules et le nombre d'unités d'accepteur peut être utilisé pour plusieurs applications photonique.

Dans tous les cas, l'observation d'une très forte réponse optique non linéaire peut être attribuée à la transmission cis photo-isomérisation des azobenzènes lorsqu'elle est excitée avec la lumière laser visible.

Une autre partie du travail a été réservée à l'étude caractéristique optique non linéaire y compris le deuxième et troisième ordre de susceptibilité non linéaire des deux composés (A) et (B) sous forme de couches minces élaborées par spin coating en utilisant les techniques (Z-Scan, THG, SHG).

Des valeurs encourageantes trouvées lors de toutes nos mesures, de la réponse non linéaire des systèmes étudiés, peut être le résultat d'une des sections efficaces élevées (plusieurs états excités de type MLCT), ce qui permet d'envisager les propriétés d'absorption du ligand et le transfert de charge entre les groupements donneur et accepteur ainsi que l'existence d'un motif azobenzène possédant une forte émission de luminescence.

La nouveauté de la structure chimique de l'échantillon rend impossible la comparaison avec les résultats publiés antérieurement dans la littérature. Dans ces cas, de grandes différences ont été obtenues entre la réponse non linéaire des structures moléculaires étudiées, qui peuvent être attribués aux différents fragments donneurs et accepteurs résultant de l'amélioration ou la réduction de non linéarité optique avec la capacité de commutation par l'intermédiaire d'oxydo-réduction ou d'autres processus grâce à la forte capacité donneur d'électrons. La valeur de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre χ^3 (PS 105) = $(0.91 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2})$ et χ^3 (PS 187) = $(1.56 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2})$ est très encourageante et révèle une avance pour les organométalliques possibles dans les applications telles que la commutation optique et communications optiques.

De la caractérisation ONL de la deuxième série de complexe (C) à Base de platine, le complexe $[(tBu_3-tpy)Pt-(C\equiv C)_2-Pt(tBu_3-tpy)]_2$ montre que la longueur de la chaîne de carbone n'influe pas beaucoup sur les propriétés structurales et électroniques du composé et entraîne une diminution de l'écart HOMO-LUMO. L'architecture du composé et des interactions (Pt-Pt, $\pi-\pi$) influent sur la stabilité des entités du composé et par conséquent sur l'état fondamental et diminue la bande d'émission et montre l'importance du centre métallique dans le lien π -conjugué dans le complexe pour la réponse ONL, ce qui ouvre de nouvelles perspectives à des applications pour les polymères organiques comme cellules photovoltaïques.....

Le complexe de platine étudié montre une valeur de réponse en ONL du second ordre ($\chi^2=0.92.10^{-22}$ esu.). Ce résultat remarquable montre que le complexe de platine est parmi les complexes diacétylures métalliques les plus efficaces pour des applications en ONL.

En comparant les résultats trouvés pour les deux familles de composés (Ru, Pt), il faut noter qu'elles se différencient par le nombre de substituants donneurs d'électrons ce qui empêche de mettre en évidence l'influence des structures moléculaires sur leurs propriétés optiques non linéaires.

Les complexes synthétisés au cours de cette thèse présentent dans l'ensemble un grand intérêt dans la technologie de produits ; suite à la présence de groupements donneurs en périphérie qui permettent de renforcer le transfert de charge et induisent une forte augmentation de la section efficace à deux photons. Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus avec les complexes de ruthénium et de platine contenant un fragment azoïque. Cependant, ce qui permet ultérieurement d'étudier la possibilité de caractériser une autre variété de complexes à base de ruthénium et de platine avec des substituants de nature différente ; ou en couplage avec d'autres complexes en vue de leur utilisation dans le domaine de la thérapie photo-dynamique car ces complexes présentent un très grand intérêt médical. Ils possèdent des caractéristiques permettant la détection et la quantification d'oxygène dans les milieux biologiques, la médecine et en télécommunication, stockage optique en 3D.....

Nos composés, possèdent une absorption biphotonique et des propriétés d'isomérisation trans-cis très efficaces, ce qui permet de trouver des champs d'applications très vastes et encourage d'envisager ultérieurement une autre étude sur la biréfringence photo induite ainsi que la formation de réseaux de surfaces photo-induits.

Activités Scientifiques:

1 /- Publications:

1-Effet de la complexation des métaux sur la réponse optique non linéaire dans les ligands conjugués F Khammar, AP Kerasidou, K Iliopoulos, P Savel, H Akdas-Kilig, ...JOSA B 31 (7), 1555-1560(2014).

2-Azo-organométalliques à base d'alcynyl-ruthénium: évolution thermique de la microstructure en couches minces J Niziol, JL Fillaut, M Sniechowski, F Khammar, B Sahraoui *Optical Materials* 34 (10), 1670-1676 (2012).

3-Conjugated iminopyridine based Azo dye derivatives with efficient charge transfer for third order nonlinearities AP Kerasidou, F Khammar, K Iliopoulos, A Ayadi, A El-Ghayoury, N Zouari, ...*Chemical Physics Letters* 597, 106-109(2014)

4-Synthèse et caractérisation de couches minces organométalliques contenant des azoïques pour toutes les applications de commutation optique R Gatri, JL Fillaut, J Mysliwiec, A Szukalski, S Bartkiewicz, F Khammar H El-Ouazzani, ...
Chemical Physics Letters 535, 106-110(2012)

2/-Communications:

1. Determination of the third order nonlinear optical properties of a Ruthenium bipyridin by the Z-Scan techniqu Farida Khammar a,b,c, Ariadne .P Kerasidou a, Konstantinos Iliopoulos a, Jean luc Fillaut d, Paul Saveldand Bouchta Sahraoui a.
Journée de l'école doctorale 3MPL juin 2013 à Angers France.