



L'effet kerr optique dans des gels inorganiques dopes, source d'un effet memoire tout-optique.

Florian Bentivegna

► To cite this version:

Florian Bentivegna. L'effet kerr optique dans des gels inorganiques dopes, source d'un effet memoire tout-optique.. Optique [physics.optics]. Université Paris Sud - Paris XI, 1995. Français. NNT : . pastel-00713894

HAL Id: pastel-00713894

<https://pastel.hal.science/pastel-00713894>

Submitted on 3 Jul 2012

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

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

N° d'Ordre :

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THÈSE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR
EN SCIENCES PHYSIQUES

par

Florian BENTIVEGNA

**L'effet Kerr optique
dans des gels inorganiques dopés,
source d'un effet mémoire tout-optique**

soutenue le 24 mai 1995 devant la commission d'examen

MM.	J.P.	BOILOT	
	A.	BRUN	
	F.	KAJZAR	<i>Rapporteur</i>
	J.	FERRÉ	
	R.	LÉVY	<i>Rapporteur</i>
	Y.	LÉVY	

*"Car c'est de la lumière
que viendra la lumière..."*

*Hergé
Le secret de la Licorne*

À mes parents

ABSTRACT

Optical Kerr effect in inorganic doped gels. Application to an all-optical memory effect.

Among the new materials for nonlinear optics, a growing interest is devoted to the solid, transparent matrices obtained at room temperature by sol-gel process.

Thus when submitting a silica gel matrix doped by organic molecules to short, linearly polarized, dye-laser produced optical pulses, a local birefringence is induced, which relaxation is extremely slow.

This phenomenon quadratically depends on the optical electric field. It follows from the conjunction of a molecular alignment through optical Kerr effect and of hydrogen bondings between the gel matrix and its dopants.

Both the nature and the structure of the dopant, of the host matrix and of the light pulses play here an essential role.

Thus the doping molecules must be strongly polarizable and carry numerous anchoring sites for hydrogen bonds.

The same rule applies for the pores of the host matrix. The gel composition strongly governs the number of these sites. However, grafting the dopants to the pores of the gel *via* covalent bonds during the synthesis favours their remanent alignment.

Also the temporal structure of the light pulses is crucial. Two components must be distinguished. One, about one hundred femtoseconds long, breaks the hydrogen bonds and frees the dopants. The other, longer (about ten nanoseconds long) aligns them.

All these mechanisms can be mathematically described in terms of a modified Smoluchowski rotational diffusion model. They also gave rise to some first experimental applications (inscription and memorization of an image and of a diffraction grating).

Finally, choosing magnetic nanoparticles for dopants allows to orient them — not only to align them — under the action of a static magnetic field during the synthesis of their host matrix. The resulting materials are uniformly birefringent. They are also non-centrosymmetric, thus appropriate to second order optical nonlinearities.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier M. le Professeur Christian Imbert, Directeur de l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée, de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je remercie également M. le Professeur Alain Brun, qui m'a proposé ce sujet de recherche, d'avoir été mon directeur de thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait M. le Professeur Jean-Pierre Boilot, M. le Professeur Alain Brun, M. Jacques Ferré, M. François Kajzar, M. Roland Lévy et M. Yves Lévy en acceptant de faire partie de mon jury. MM. François Kajzar et Roland Lévy ont en outre accepté la responsabilité d'être mes rapporteurs, et je les en remercie.

Ce travail doit beaucoup à la collaboration et au soutien de nombreuses personnes. Je tiens à les assurer de ma gratitude. Michael Canva et Alain Brun m'ont ainsi conseillé et guidé tout au long de ces années de recherche. Qu'ils en soient remerciés.

Je voudrais également exprimer ma profonde reconnaissance à Patrick Georges et Gérard Roger, sans lesquels rien ne serait possible au laboratoire. Leur compétence, leur disponibilité et leur bonne humeur ont été un constant soutien pour moi.

Yves Lévy m'a soutenu dans les périodes de doute, et j'ai eu avec lui de fructueuses discussions scientifiques : je lui dois beaucoup.

Que soient également tout spécialement remerciés, pour leurs conseils et leurs suggestions scientifiques, Michel Dumont et Zouheir Sekkat. La modélisation théorique présentée dans ce mémoire est née de nos discussions.

Michel Allain m'a aidé, avec bonne humeur, à résoudre mes problèmes d'informatique et d'électronique.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance à Nelly Bonavent pour l'aide qu'elle m'a apportée lors de la frappe et de la mise en page, non seulement de ce mémoire, mais aussi de nombreux articles et rapports tout au long de ces dernières années. Tous mes vœux de bonheur à venir.

Que soient enfin remerciés tous ceux qui, à l'Institut d'Optique, m'ont apporté leur concours : Alain Aide et André Villing pour l'électronique, Gisèle Roger pour l'enregistrement des spectres d'absorption, Gilles Colas et Jean-Yves Clotaire pour le polissage de certains gels, Françoise Allain et Gérard Tissot pour les photographies, Mmes Delmotte et Pellegrino pour le tirage de ce mémoire, et d'autres encore.

Mais ce travail est également né de fructueuses collaborations avec d'autres laboratoires, à commencer par le Laboratoire de Physique de la Matière

Condensée, à l'École Polytechnique, et plus particulièrement le groupe de Chimie du Solide, dirigé par Jean-Pierre Boilot.

Comment ne pas citer, alors, Frédéric Chaput, dont l'enthousiasme et la disponibilité ont rendu cette thèse possible ! Que soient aussi remerciés Thierry Gacoin, Marie-Thérèse Montaufier et Agnès Ranger, qui ont participé à l'élaboration et à la caractérisation de nombreux échantillons.

J'ai également trouvé en l'équipe de Jacques Ferré, au Laboratoire de Physique du Solide de l'Université d'Orsay, une aide indispensable à ma compréhension des propriétés des dopants magnétiques. J'y ai aussi trouvé une gentillesse et une bonne ambiance qui m'ont enchanté. Je voudrais donc remercier, pour leur aide, Jacques Ferré, bien sûr, mais aussi Valérie Grolier, Miroslav Nyvlt, Jean-Pierre Jamet et Peter Meyer.

Je voudrais encore citer Jennifer Watson et Yann Boucher, qui m'ont manqué quand ils sont partis, mais aussi Gwilherm Froc, Loïc Mager, Didier Riehl, Philippe Grelu, Hélène Ferrand, Jean-Philippe Poizat, François Balembois, Franck Falcoz, Clara Alves, Gilles Pauliat, Armen Roustamian, Marc Brunel, Arnaud Dubois, Franck Le Luyer, d'autres sans doute encore, que j'ai apprécié de rencontrer. À tous ceux qui n'ont pas encore soutenu, je souhaite bonne chance.

Une amicale pensée pour mes anciens "collègues" du Laboratoire National d'Essais, qui m'ont accueilli à l'Institut d'Optique : Marie-Rose Burg, Marie-Thérèse Savry, Pierre-Yves Baurès et Jean Gaudemer. J'y associe volontiers Michel Lamare, dont j'apprécie l'humour et la personnalité.

Je désire enfin exprimer ma gratitude à ma famille, ainsi qu'à tous mes amis, qui m'ont soutenu pendant ces années : Laurent, Didier, Anne, Jean-Paul, Liliane, Frédéric, Sandrine et Sandrine, Sophie, ... Comment les citer tous ?

Je voudrais cependant remercier plus particulièrement, pour leur affection et leur soutien, Anne, sans qui ce travail n'aurait jamais été entrepris, Nadège, pour sa bonne humeur et ses leçons de billard, et bien sûr Claudia, pour tout ce que nos échanges, nos discussions, m'ont apporté. Toutes trois préparent actuellement leur doctorat, chacune dans son domaine. J'aimerais, maintenant, pouvoir leur apporter une affection, un soutien comparables à ceux qu'elles m'ont offerts.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	1
PREMIÈRE PARTIE - GÉNÉRALITÉS	5
1. Les gels pour l'optique	7
1.1. Le procédé sol-gel	7
a) Historique	7
b) Les lois fondamentales de la gélification.....	8
c) Étude de la formation du gel.....	10
Spectres en Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.)	10
Les mécanismes de formation du gel par agrégation.....	12
d) Les caractéristiques structurales du gel	15
1.2. Les gels pour l'optique non-linéaire.....	18
a) Historique	18
b) Les gels à hydrolyse lente	20
1.3. L'importance de l'interaction entre matrice hôte et entité dopante.....	26
2. Présentation de l'effet mémoire	28
2.1. Premières observations	28
a) Historique	28
b) Principe du dispositif d'étude	29
2.2. Manifestations expérimentales de l'effet mémoire	30
a) Création d'une biréfringence optique.....	30
b) Rémanence temporelle de la biréfringence induite	31
c) Dépendance en intensité lumineuse de l'effet mémoire	32
d) Effet de la concentration en espèces dopantes	34
e) Biréfringence induite et champ électrique de l'onde.....	35
2.3. Commentaires	40
3. Les principes physiques de l'effet mémoire	43
3.1. L'effet Kerr optique	43
3.2. L'importance de la liaison hydrogène	48
3.3. Commentaires	51

DEUXIÈME PARTIE - LES FACTEURS QUI GOUVERNENT L'EFFET MÉMOIRE	53
1. Les outils d'étude de l'effet mémoire	55
1.1. Dispositif expérimental	55
a) Schéma général du montage	55
b) La voie d'écriture	56
c) La voie de lecture	57
d) Les éléments annexes de la mesure	58
1.2. Grandeurs descriptives du système	60
1.3. Les paramètres caractéristiques de l'effet mémoire	63
2. L'influence de la nature du dopant	67
2.1. Propriétés comparées de quelques molécules organiques	67
a) Les molécules étudiées	67
b) Mesure des biréfringences optiques induites par effet mémoire	75
c) Tenue temporelle de l'alignement moléculaire	78
d) Premières conclusions	81
2.2. L'optimisation des échantillons pour l'effet mémoire	83
a) Principe	83
b) Résultats numériques	88
c) Conclusions : vers la molécule idéale.	90
3. L'influence de l'environnement des dopants	92
3.1. Étude de matrices mixtes organiques-	93
3.2. Impact de légères modifications de structure dans les matrices inorganiques ZrO_2-SiO_2	95
3.3. Influence de la liaison chimique entre le dopant et la matrice : le greffage.	103
a) Introduction	103
b) Préparation des échantillons	104
c) Mise en évidence du greffage	107
d) Étude optique	108
e) Discussion et conclusions	112
3.4. Conclusion : interactions structurelles et interactions chimiques	114
4. L'influence des conditions d'excitation	116
4.1. Structure temporelle des impulsions	116
a) Introduction	116

b) Structure réelle des impulsions d'écriture.....	119
c) Modification du taux de fluorescence.....	121
d) Superposition d'impulsions nanoseconde auxiliaires.....	123
e) Vers des impulsions femtoseconde "pures"	133
4.2. Réponse impulsionnelle du matériau	135
4.3. Durée de la phase d'alignement.....	141
5. Conclusions	143

TROISIÈME PARTIE - MODÉLISATION THÉORIQUE

1. Introduction.....	147
2. Diffusion rotationnelle : l'équation de Smoluchowski	149
3. Développement en série de Legendre	155
4. Application à l'effet mémoire	161
4.1. Introduction	161
4.2. Libération des molécules	162
4.3. Équations d'évolution des populations	164
5. Simulations numériques	166
6. Conclusions	170

QUATRIÈME PARTIE - DES APPLICATIONS DE L'EFFET MÉMOIRE

1. Introduction	173
2. Inscription d'une image pixel par pixel.....	174
3. Enregistrement de réseaux de diffraction	177
3.1. Régimes de diffraction	177
3.2. Enregistrement holographique	180
a) Principes	180
b) Expérience.....	184
3.3. Gravure du réseau de diffraction à l'aide d'une lentille cylindrique	187
3.4. Gravure du réseau de diffraction "point par point".....	190
4. Perspectives.....	194

CINQUIÈME PARTIE - EXTENSION À DES DOPANTS INORGANIKES MAGNÉTIQUES	195
1. L'intérêt des dopants magnétiques	197
2. Les ferrofluides.....	200
2.1. Généralités	200
2.2. Les ferrofluides de maghémite	203
3. L'orientation du ferrofluide par un champ magnétique statique	207
3.1. Expression de la biréfringence induite	207
3.2. Observations expérimentales.....	210
4. L'alignement du ferrofluide sous champ électromagnétique	213
4.1. Effet des seules impulsions lumineuses.....	213
4.2. Effet d'un champ magnétique statique superposé aux impulsions lumineuses	215
5. Structure magnétique des échantillons dopés	219
5.1. Introduction	219
5.2. Origines physiques de la biréfringence	219
a) Anisotropie magnétique	220
Anisotropie magnéto-cristalline	220
Anisotropie de forme.....	222
Bilan des biréfringences d'origine magnétique	223
b) Anisotropie de structure macroscopique	224
5.3. Les effets magnéto-optiques	225
a) Introduction.....	225
b) Description mathématique	226
c) Configuration polaire	228
d) Rotation Faraday	229
e) Dichroïsme circulaire magnétique (ellipticité Faraday)	231
f) Effets magnéto-optiques du second ordre	233
5.4. Étude expérimentale.....	234
a) Dispositif de mesure	234
b) Échantillons étudiés	237
c) Dichroïsme et biréfringence linéaires.....	239
d) Dichroïsme et biréfringence linéaires magnétiques	242
e) Réponses magnéto-optiques du premier ordre	243
5.5. Conclusions.....	245

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	247
ANNEXE - SPECTRES D'ABSORPTION DES ESPÈCES ÉTUDIÉES	251
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	255

Introduction

Depuis le début des années 1960 et le développement de l'optique non-linéaire, l'intérêt des chercheurs pour les molécules organiques à forte non-linéarité n'a fait que croître. Parallèlement, le constant développement de domaines tels que l'optique intégrée a fait naître le besoin de dispositifs compacts, aisément transportables. Longtemps, les matériaux inorganiques ont répondu à ce besoin, permettant de nombreuses réalisations pratiques : modulation à grande vitesse, doublage, voire triplage de fréquence, commutation rapide, limitation optique, ou encore mémorisation optique. Depuis plusieurs années, néanmoins, d'intenses recherches ont été lancées, afin de réaliser, avec des matériaux organiques, des dispositifs analogues — et bénéficier ainsi de toute la souplesse de la synthèse organique.

Dans ce contexte, les matériaux composites, constitués d'une matrice hôte solide et d'espèces dopantes aux fortes propriétés non-linéaires, font l'objet d'une attention toute particulière. On y distingue deux grandes familles, selon que la matrice hôte est de nature organique ou inorganique. Les matrices organiques ont jusqu'à présent prouvé tout leur intérêt, et de très nombreux travaux leur sont encore consacrés, mais leur comportement aux températures élevées — malgré les avancées récentes sur les polyimides, dont la température de transition vitreuse dépasse celle des matrices organiques classiques — demeure leur point faible. Aussi, depuis un peu moins d'une dizaine d'années, un nombre sans cesse croissant

d'équipes de recherche se sont-elles tournées vers des matrices inorganiques, essentiellement à base de silice, fabriquées par procédé sol-gel.

Le Laboratoire d'optique non-linéaire de l'Institut d'Optique s'est, dès 1988, joint aux études, encore naissantes, des propriétés macroscopiques — et plus particulièrement optiques — nées de l'interaction molécule/matrice dans des gels de silice, solides, transparents et dopés par des molécules organiques.

Disposant de sources d'impulsions ultra-brèves (quelques dizaines de femtosecondes), il les a, bien entendu, mises à contribution pour l'étude spectroscopique résolue en temps de ces nouveaux matériaux. C'est ainsi qu'a pu être observée l'apparition d'une biréfringence optique au sein de gels dopés par des molécules organiques, au fur et à mesure de leur irradiation par un train d'impulsions brèves et intenses. Du fait d'une dynamique de relaxation extrêmement lente, cette biréfringence présentait une remarquable rémanence qui pouvait dès lors être mise à profit pour la réalisation de mémoires tout-optiques. Mais bien des interrogations restaient en suspens quant aux mécanismes physiques mis en jeu. C'est l'objet de ce mémoire que de tenter d'en apporter les réponses.

Aussi, après une rapide introduction aux matériaux sol-gel et à leur application à l'optique non-linéaire, commencerons-nous par exposer les propriétés physiques les plus remarquables de cet effet mémoire tout-optique. On verra notamment comment nous avons été amenés à l'associer au mécanisme optique non-linéaire classique qu'est l'effet Kerr optique, tout en attribuant ses spécificités à la nature même de la matrice solide de gel, et à l'étroite interaction qu'elle entretient avec ses molécules hôtes, *via* l'établissement de liaisons hydrogène.

Nous décrirons alors dans une deuxième partie les expériences que nous avons menées pour mieux comprendre le comportement de nos xérogels dopés lorsqu'il sont soumis à une succession d'impulsions lumineuses brèves. Trois grands axes de recherche ont été ici suivis.

Nous avons d'abord entrepris d'estimer l'influence de la nature chimique du dopant organique sur l'effet mémoire, en relation avec celle de la structure intime de sa matrice hôte.

A ainsi été mis en lumière le rôle primordial que joue la nature du lien qui unit la molécule dopante à sa matrice hôte : liaison hydrogène ou liaison covalente, plus forte.

Dans un troisième temps, enfin, a été mise en évidence l'importance cruciale que prend l'impulsion lumineuse dans la genèse de l'effet, non seulement par son état de polarisation, mais aussi et surtout par sa structure temporelle. Nous montrerons ainsi que l'existence de deux composantes temporelles au sein de l'impulsion — l'une extrêmement brève, l'autre plus longue — s'est avérée indispensable à la compréhension de l'effet mémoire.

Nous verrons ensuite comment cet effet peut être mathématiquement décrit en termes de diffusion rotationnelle collective des molécules dopantes, sous l'effet du couple qu'exerce sur elles le champ électrique optique. Les résultats numériques de cette modélisation seront présentés. Ils permettent de retrouver les principales manifestations expérimentales de l'effet mémoire.

La quatrième partie de ce mémoire présentera alors quelques premières applications pratiques de l'effet mémoire, telles que nous les avons mises en œuvre au laboratoire. Nous ferons ainsi la démonstration de l'enregistrement et de la conservation d'une image enregistrée au sein d'un échantillon de gel dopé, ainsi que de l'inscription d'un réseau de diffraction.

Nous élargirons enfin notre étude à l'emploi de dopants inorganiques, et tout particulièrement de nanoparticules magnétiques. Nous établirons alors que l'effet mémoire est également observable dans ce dernier cas, et qu'il peut même être exalté par la superposition d'un champ magnétique statique aux impulsions lumineuses intenses. Nous montrerons en outre que l'on peut, par un fort champ magnétique statique, orienter de telles entités lors de la synthèse même de la matrice, et briser dès lors la centrosymétrie des gels de silice dopés — ouvrant ainsi la voie à l'observation de non-linéarités optiques du second ordre.

Première Partie

Généralités

1. Les gels pour l'optique

1.1. Le procédé sol-gel

a) Historique

Le procédé sol-gel, même si le terme est assez récent, n'est pas quelque chose de nouveau. Avant même d'être un "procédé" technique, la gélification est une réaction chimique qui apparaît couramment dans le monde du vivant. Elle se traduit avant tout par une prise en masse se produisant, lorsque les conditions sont favorables, au sein d'un système colloïdal, et menant à un état particulier de la matière, mi-liquide, mi-solide.

Rappelons qu'un colloïde est un système hétérogène diphasé dont l'une des phases, dispersée et formée de particules dont les dimensions vont de la dizaine au millier d'angströms, est indépendante de la phase dispersante, le solvant [Prassas 81]. Les systèmes colloïdaux naturels ne manquent pas : le lait ou le blanc d'œuf en sont des exemples. Cette solution colloïdale constitue le *sol* du procédé sol-gel. C'est l'aggrégation progressive des particules de la phase dispersée qui mène à une phase solide particulière, le *gel*. Le moment de la prise en masse est désigné comme le point de gélification. Dans la nature, la coagulation du sang, par exemple, obéit aux lois de la gélification.

Très vite, cependant, l'homme a su reproduire et utiliser cette réaction naturelle pour des usages divers, sans bien sûr en connaître d'abord les arcanes chimiques. Les confitures ou les œufs au plat sont des gels culinaires bien connus de tous, mais ce sont les céramiques qui s'approchent le plus des gels de silice dont il sera question au long de ce mémoire. Maîtrisée par l'humanité depuis des millénaires et sur tous les continents, la technique de fabrication de la céramique n'est en fait rien d'autre que l'obtention d'un gel d'argile à partir d'une solution colloïdale de poudres minérales.

Quant aux gels de silice, ils n'apparaîtront que bien plus tard, comme une alternative aux techniques classiques de fabrication du verre, par fusion d'un mélange d'oxydes à de très hautes températures. En comparaison, l'obtention de verres par l'intermédiaire du procédé sol-gel relève plutôt de la "chimie douce".

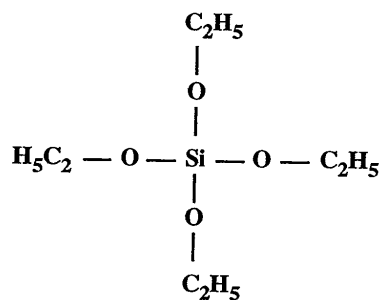
C'est en 1845 qu'il est pour la première fois fait explicitement mention de la synthèse d'un gel de silice, dans les Comptes-Rendus des Séances de l'Académie des Sciences de Paris [Ebelmen 1845]. Ce n'est alors qu'une étape intermédiaire vers la fabrication de verre, et il n'est pas encore question d'applications des gels de silice en eux-mêmes. On y viendra néanmoins bientôt.

b) Les lois fondamentales de la gélification

On peut, d'un mot, décrire la gélification comme une réaction de **polymérisation**. Le sol, le colloïde évoqué plus haut, est un mélange en solution de précurseurs des oxydes qui vont former le squelette du gel final. Quand il s'agit de fabriquer des verres à basse température, le principal de ces oxydes est bien sûr la silice, ou oxyde de silicium. C'est l'oxyde "formateur" du verre, mais d'autres oxydes peuvent intervenir, et nous verrons que leur rôle peut être fondamental.

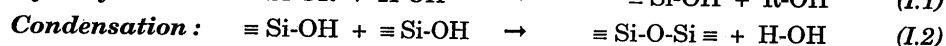
Décrivons la synthèse d'un gel de silice. C'est un exemple de réaction sol-gel extrêmement classique, qui a fait l'objet de très nombreuses études, et qui, surtout, est à la base des matériaux dont nous allons étudier les propriétés optiques. Un des précurseurs de la silice les plus couramment employés est le **tétraéthoxysilane** (que nous appellerons souvent TEOS par la suite), molécule tétraédrique composée d'un atome de silicium central entouré de quatre atomes d'oxygène reliés chacun à un groupement éthyle C_2H_5 . Le solvant est un alcool. Si les conditions d'acidité de la solution sont propices, les molécules de tétraéthoxysilane commencent à **s'hydrolyser**, c'est à dire à perdre leurs groupements éthyle au profit d'un simple atome d'hydrogène. Il faut pour cela disposer d'une source de protons, et c'est l'eau qui joue ce rôle, nous y reviendrons. Désormais, chaque atome de silicium est entouré de groupements hydroxyle $-OH$, et la solution est emplie de groupes $(Si-OH)$ qu'on appelle des groupes silanol. Intervient alors la deuxième étape de la gélification, en l'occurrence la **condensation** de ces groupements silanol, leur accrochage les uns aux autres. De cette condensation naissent des liaisons ou ponts siloxane, où un atome d'oxygène est simultanément lié à deux atomes de silicium $(Si-O-Si)$. Le pont siloxane constitue la brique élémentaire du gel. Par condensations successives se construit peu à peu un réseau d'oxyde de silicium, qui finit par occuper tout le volume du sol initial. Ce réseau est un squelette, et il laisse subsister beaucoup d'espace vide en son sein : au terme de la réaction, le gel est un

matériau poreux, renfermant éventuellement des résidus de solvant ou de réactifs. Nous verrons que cette porosité fait tout l'intérêt du gel.



La molécule de tétraéthoxysilane

Le précurseur du silicium, ici le tétraéthoxysilane, est ce que l'on appelle un alkoxyde, c'est à dire une molécule formée d'un atome central sur lequel viennent se fixer, via des atomes d'oxygène, des groupements alkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. La plupart des précurseurs des gels sont également des alkoxydes, le plus souvent des alkoxydes métalliques, où l'atome central est un métal. La réaction de gélification à laquelle ils donnent lieu peut donc être résumée en deux termes : une hydrolyse, suivie d'une condensation, selon les équations chimiques suivantes :



Pour suivre cette réaction, et mieux la contrôler, les physico-chimistes emploient diverses techniques, comme la résonance magnétique nucléaire. De telles études, appuyées par de nombreuses simulations numériques, apportent une connaissance toujours meilleure des mécanismes de formation des gels.

c) Étude de la formation du gel

Une abondante littérature scientifique a été consacrée à l'étude du déroulement de la gélification. Une des techniques les plus classiques, pour suivre l'évolution de cette polymérisation, est la ***résonance magnétique nucléaire (RMN)***.

Spectres en Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.)

Il s'agit ici de mesurer les variations du champ magnétique régnant autour du noyau de certains atomes, variations dues à la modification de l'environnement électronique du noyau. Ces variations, encore appelées déplacements chimiques, sont certes infimes (de quelques parties pour un million), mais suffisamment caractéristiques des liaisons que peut entretenir l'atome avec ses voisins. La technique de RMN s'applique bien à des atomes tels que le carbone, l'hydrogène, ou encore le silicium, d'où son utilisation pour suivre la synthèse de gels de silice. Il faut néanmoins que l'atome en question possède un moment magnétique nucléaire. Or, le silicium 29, isotope qui représente environ quatre pour cent du silicium naturel (et est donc forcément présent dans un gel de silice), en possède justement un. On pourra donc suivre en temps réel l'évolution moyenne de l'environnement des atomes de silicium formant peu à peu le squelette du gel, en distinguant notamment ceux liés à un groupement -OH de ceux liés à un groupement -O-Si. On pourra même savoir combien de ces groupements lui sont attachés. La RMN est donc une technique extrêmement riche d'enseignements sur la cinétique de formation du gel.

Illustrons cette méthode par un exemple, toujours celui d'un gel de silice dont le TEOS est le précurseur (*figure I.1*). Les règles de cinétique des réactions chimiques veulent que lorsque le milieu de la solution initiale est acide (faibles valeurs de pH), la phase d'hydrolyse soit plus rapide que celle de condensation. Ce fait est amplement corroboré par la Résonance Magnétique Nucléaire.

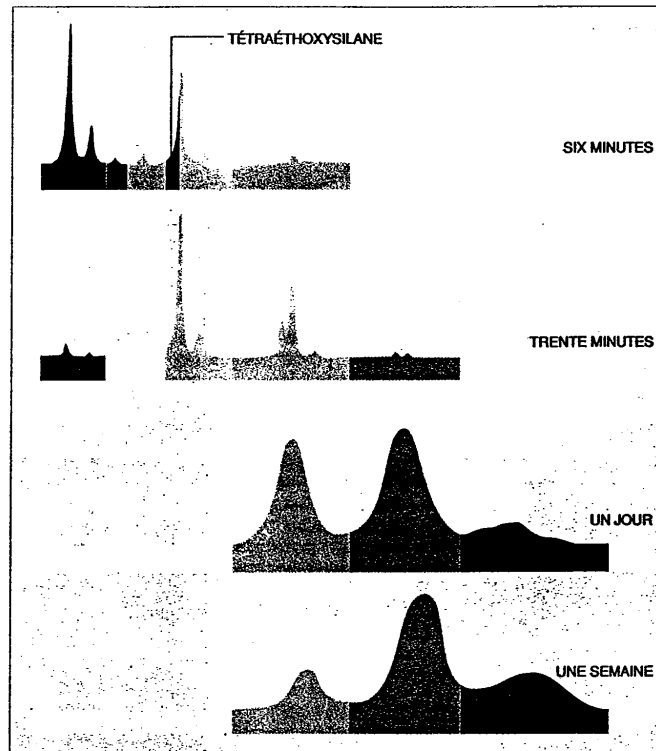


Figure I.1. : Évolution de la réaction de gélification suivie par Résonance Magnétique Nucléaire. On observe d'abord l'hydrolyse progressive des groupes alkoxydes, remplacés par des groupes hydroxyles OH. Puis la condensation des molécules hydrolysées fait successivement apparaître des atomes de silicium possédant une, deux, trois puis quatre ponts siloxanes Si-O-Si.
[D'après Pour la Science, n° 191, 1993]

En pratique, cette technique fournit des spectres dont les pics correspondent aux diverses résonances mises en évidence. Au cours de l'évolution de la solution étudiée (par exemple, donc, au cours de la gélification), on assiste à un déplacement de ces pics ainsi qu'une variation de leurs amplitudes relatives. Comme nous

l'avons vu, un de ces pics correspond aux liaisons -OH, un autre aux liaisons -O-Si. Il est donc très facile de comparer les variations de chacun de ces pics dans le temps. Ainsi, pour un sol acide, les spectres de RMN montrent parfaitement que toutes les molécules de tétraéthoxysilane s'hydrolysent pour former des groupements alcooliques (les silanols) Si-OH, avant même l'apparition du pic traduisant la formation des liaisons siloxane, c'est à dire avant le début de la phase de condensation.

Ce n'est que progressivement que cette dernière apparaît, et les silanols Si-OH sont alors peu à peu remplacés par des ponts siloxane Si-O-Si. Au fur et à mesure de la condensation, les atomes de silicium se lient à de plus en plus d'autres atomes de silicium, par l'intermédiaire de 2, 3 ou 4 ponts siloxane. Les petites entités, ne comportant qu'un atome de silicium (monomères) ou deux (dimères) disparaissent, et cela se voit très bien sur les relevés en Résonance Magnétique Nucléaire. Le milieu réactif comprend alors de petites particules de silice de moins d'un nanomètre de diamètre. Ces particules tendent à s'agréger en amas peu volumineux, ces derniers s'agrègent les uns aux autres, et, de cette manière se construit la masse de silice qui va former le squelette du gel. Mais il nous faut revenir brièvement sur cette agrégation, car de son déroulement dépend étroitement la structure du gel et, plus tard, ses propriétés optiques.

Les mécanismes de formation du gel par agrégation

Les phénomènes d'agrégation sont omniprésents dans la nature. La meilleure description qui puisse en être faite est une description statistique basée sur la notion de marche aléatoire. L'emploi d'ordinateurs toujours plus puissants a, depuis quelques années, permis d'effectuer des simulations numériques de ces mécanismes.

Dans le cas qui nous occupe, on simule la phase de condensation en imposant des trajectoires aléatoires, au sein du sol, aux molécules isolées et aux amas déjà constitués. On obtient alors des structures extrêmement différentes pour le gel final, suivant que sa croissance est limitée par la libération des groupes silanols — c'est à dire par la phase d'hydrolyse, et on parle alors de ***mécanisme d'agrégation limité par la réaction*** —, par la probabilité qu'ont les groupes silanols qui diffusent dans le sol de se rencontrer — on parle de ***mécanisme limité par la***

diffusion —, ou encore par la condensation, qui assure le collage des amas les uns sur les autres.

Les simulations effectuées sur ordinateur, dans ce dernier cas, dévoilent une structure très éclatée. Ce type de mécanisme, dit **agrégation amas-amas** (figure 1.2a), implique que la densité moyenne de l'amas global diminue quand sa taille augmente. Les simulations ont d'ailleurs été corroborées expérimentalement lors de l'analyse de la structure de tels gels par diffusion de neutrons ou de rayons X. Ce type de gels, dont le squelette n'occupe que quelques pour cent du volume du sol initial, a une apparence rigide et emprisonne beaucoup de solvant. Le mécanisme de croissance amas-amas engendre des pores de toutes tailles entre une et plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre moyen. Quelle que soit l'échelle à laquelle on les regarde, ces amas ont une apparence semblable, comme si, avec divers grossissements d'un microscope, on retrouvait toujours la même structure. Cette propriété, l'**autosimilarité**, est une des caractéristiques des matériaux **fractals**, selon le concept introduit par Benoît Mandelbrot [Mandelbrot 75]. Comme pour tout objet fractal, on peut définir une dimension D non-entière d'un tel gel, intermédiaire entre 1 et 3 (dimension d'un volume classique). Mathématiquement, cette dimension fractale peut être définie comme suit : la masse m de matière contenue dans une sphère de rayon ρ centrée sur n'importe lequel de leurs points est proportionnelle à D :

$$m(\rho) \propto \rho^D. \quad (1.3)$$

Pour l'agrégation amas-amas, la dimension fractale est proche de 2 (le matériau s'inscrit dans un volume à trois dimensions, mais tend lui-même vers une forme de dimension inférieure, celle d'une surface repliée, en quelque sorte). Plus précisément, elle est légèrement inférieure à 2 pour une agrégation limitée par la diffusion (*diffusion-limited cluster aggregation* ou *DLCA*), et légèrement supérieure à 2 pour une agrégation limitée par la réaction (*reaction-limited cluster aggregation* ou *RLCA*). Grossièrement, pour les gels construits selon ce schéma, la densité de matière contenue dans une sphère de rayon ρ est inversement proportionnelle à ρ^2 .

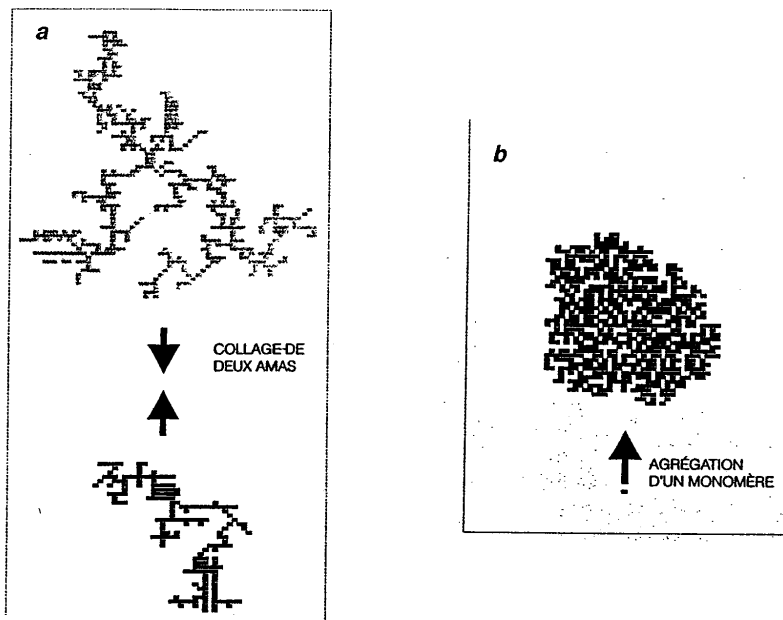


Figure I.2. : Deux modèles d'agrégation sont possibles. Dans le modèle d'agrégation amas-amas, les structures formées sont très ouvertes et poreuses; elles sont fractales (a). Dans le modèle d'agrégation monomère sur amas, en revanche, les agrégats sont denses (b).
[D'après Pour la Science, n° 191, 1993]

Au fur et à mesure de l'agrégation, le gel se construit. La gélification a lieu lorsque les amas, qui occupent des volumes de plus en plus importants, mais aussi de plus en plus lacunaires — dans le cas de l'agrégation amas-amas — entrent en contact les uns avec les autres. Le milieu réactionnel devient alors visqueux, puis se fige. Le réseau polymérique occupe alors toute la solution, emprisonnant le solvant résiduel et, éventuellement, des amas encore en solution. Notons qu'à ce point, des analyses par résonance magnétique nucléaire montrent qu'un grand nombre de liaisons silanols sont non encore condensées. Nous verrons plus loin l'importance de ce fait sur le comportement des gels.

Cependant, la densité des gels résultant d'une agrégation amas-amas est faible, on l'a dit. Comme nous allons le voir dans toute la suite de ce mémoire, il peut être intéressant de préparer des gels dont la densité est plus élevée. Il faut alors éviter la formation d'amas lacunaires, responsables d'une structure très lâche qui nuit aux propriétés tant mécaniques qu'optiques des gels. Au contraire, il s'agit de favoriser, en jouant sur les conditions de synthèse, un type d'agrégation, dite **agrégation monomère sur amas** (figure I.2b), qui voit un amas massif et dense se construire et croître par l'apport successif, un par un, de monomères individuels. Dans ce cas, la dimension D du matériau est plus élevée que pour l'agrégation amas-amas. Elle passe à environ 2,5 lorsque l'agrégation est limitée par la diffusion (modèle de Witten-Sander), et atteint une valeur très proche de 3 pour une agrégation limitée par la réaction (modèle d'Eden). Dans ce dernier cas, le matériau ne peut plus être considéré comme fractal.

Notons enfin que, quel que soit le mécanisme d'agrégation mis en jeu, le moment où le gel se forme, appelé **transition de gélification**, relève de la théorie très générale de la **percolation**, notamment développée par le physicien Pierre-Gilles de Gennes [De Gennes 85], [Grassberger 91].

L'édification du gel par agrégation en fait toutefois un matériau solide de structure très particulière. Quel que soit le mécanisme d'agrégation dont il relève, un certain nombre de caractéristiques le distinguent des milieux solides usuels.

d) Les caractéristiques structurales du gel

Lors de la réaction de gélification, on a vu que le squelette du gel se construit peu à peu, par agrégation de liaisons siloxane s'il s'agit d'un gel de silice. Lorsque ces ponts siloxane envahissent tout le volume de la solution initiale, il subsiste néanmoins de nombreux interstices que le gel n'emplit pas, et qui constituent des cavités de taille variable, les **pores** du gel. Le volume occupé par ces pores est non négligeable et peut même, dans certains cas être considérable. On conçoit qu'un matériau aussi poreux atteigne parfois une très faible densité. On définira la **porosité** du gel par le rapport du volume des pores au volume total occupé par le gel. Une autre façon de caractériser le gel consiste à déterminer la surface interne totale de ses pores, que l'on appelle **surface spécifique**.

Or, une fois la gélification achevée, c'est-à-dire une fois que ne subsiste plus aucun groupement alkoxyde M-O-R qui n'ait été hydrolysé puis condensé, un résidu du solvant de la solution initiale d'alkoxydes (le sol) demeure néanmoins piégé dans les pores du gel. Lorsque le but est de fabriquer un verre dense, le gel est soumis à des températures assez élevées qui font s'évaporer totalement ce solvant résiduel — et se resserrer la matrice. Si par contre on désire en rester au stade du gel, il existe plusieurs façons d'évacuer ce solvant. La structure du matériau résultant dépend fortement de la technique choisie.

Une première méthode consiste à éliminer le liquide interstitiel de manière hypercritique, c'est-à-dire, en termes de thermodynamique, en évitant la transition de phase lors du passage de l'état liquide du solvant à son état gazeux. Cette méthode de séchage est assez délicate, car il faut éviter que le squelette du gel s'effondre lorsque le solvant se retire. En effet, ce sont les forces s'exerçant entre ce squelette de fibres réticulées et le solvant qui assurent la cohésion de l'ensemble. En 1932, à Stanford (États-Unis), S. Kistler a ainsi été le premier à sécher des gels sans que leur structure soit affectée par ce séchage [Kistler 31]. Les matériaux résultants sont extrêmement poreux, les pores étant alors remplis d'air, d'où le nom qui leur a été donné : des *aérogels*. Cependant, malgré leur extraordinaire légèreté, ces matériaux fractals, de dimension proche de 2, conservent une remarquable rigidité eu égard à leur très faible densité. Cela est d'autant plus notable que la proportion de silice d'un aérogel peut descendre jusqu'à 1% seulement du volume total, contre 99% d'air. Dans ce cas, la masse volumique du matériau n'est que d'environ 0,02 g/cm³. La surface spécifique des pores, qui communiquent entre eux, atteint alors quelque 1000 m² par gramme d'aérogel. Ce paramètre importe particulièrement pour l'utilisation des gels comme supports de catalyse chimique. Par ailleurs, la fractalité des aérogels est à l'origine d'une de leurs plus intéressantes propriétés physiques : ce sont d'excellents isolants thermiques et phoniques [Vacher 90].

Une seconde façon, cependant, d'évacuer le solvant résiduel consiste à le laisser s'évaporer, sans forcer cette évaporation. Cette méthode est plus graduelle, moins brutale, que le séchage hypercritique des aérogels. Surtout, lors de l'évaporation du liquide interstitiel (encore appelé liquide de *synérèse*), la structure du squelette se modifie, à la différence de celle d'un aérogel. Elle se rétracte, et ce rétreint accélère encore l'évacuation du solvant non encore évaporé, le rejetant hors

du volume du gel proprement dit. Les gels ainsi obtenus sont dénommés *xérogels*, c'est-à-dire "gels secs" (du grec ξηρος, sec). Leur porosité est beaucoup plus faible que celle des aérogels, de l'ordre de quelques dizaines de %, et leur surface spécifique est donc elle aussi bien inférieure (quelques centaines de m² par gramme de matériau). Plus denses que les aérogels, ils sont aussi plus solides : par leur aspect comme par leur résistance, les xérogels de silice sont, on le verra, très proches du verre, alors que les aérogels de silice demeurent extrêmement friables. Enfin, comme nous l'avons vu plus haut, les gels denses que sont les xérogels ne peuvent plus vraiment être considérés comme fractals, leur caractère lacunaire étant beaucoup moins marqué que celui des aérogels, par exemple. Ce sont ces xérogels que nous avons tout particulièrement étudiés.

1.2. Les gels pour l'optique non-linéaire

a) Historique

Une des applications les plus évidentes du procédé sol-gel à l'optique consiste bien sûr à fabriquer, par cette technique, des composants optiques en verre de silice synthétisé à température ambiante. Divers éléments tels que des lentilles ou des fibres optiques ont d'ores et déjà été obtenus de cette manière [Sakka 92] et certains sont en voie de commercialisation. Mais le gel n'est ici utilisé que parce qu'il est un intermédiaire intéressant dans la fabrication du verre, et ses propriétés intrinsèques n'entrent pas en ligne de compte. Ce n'est que récemment que l'idée a germé dans l'esprit des physiciens d'enfermer dans les pores d'un gel des molécules lui conférant des **propriétés optiques non linéaires**. Ces molécules, en général organiques, ne supporteraient pas des températures de synthèse trop élevées sans dommage, *et c'est là sans doute l'un des atouts majeurs de la synthèse sol-gel que de se dérouler à température ambiante.*

Une des premières applications envisagées dans ce cadre fut d'utiliser les gels comme sièges de l'amplification stimulée de lumière, autrement dit de l'effet laser. En fait, le gel ne devait être ici qu'un support, en l'occurrence la matrice hôte de molécules organiques qui, elles, donneraient lieu à cet effet. C'est en 1984, à l'Université Hébraïque de Jérusalem, que D. Avnir et ses collègues tentèrent, les premiers, de mettre cette idée en œuvre [Avnir 84]. Ils encagèrent un colorant classique, la rhodamine 6G, au sein d'un gel de silice. Il s'agissait d'allier les avantages d'un milieu solide et compact comme siège de l'effet laser à ceux des colorants organiques. Ces derniers, en effet, ont été très tôt employés [Schäfer 66], [Soffer 67], [Schäfer 89] comme milieux amplificateurs placés dans des cavités résonnantes.

Ces colorants sont des molécules organiques fluorescentes dont certaines (les rhodamines, les coumarines, ...) étaient connues depuis fort longtemps comme colorants artificiels : les premières rhodamines furent synthétisées au XIX^{ème} siècle par l'industrie chimique allemande. Leur propriété de fluorescence en faisaient d'excellentes candidates à l'effet laser. Surtout, la grande largeur de leur spectre de fluorescence (jusqu'à 50 nm) autorisaient, d'une part une **accordabilité** notable de la longueur d'onde de leur émission laser, et d'autre part l'obtention

d'impulsions lumineuses extrêmement brèves (en vertu de l'inégalité d'Heisenberg $\Delta t \cdot \Delta \nu \geq 1/\pi$) très utiles à l'étude des dynamiques des phénomènes ultra-rapides atomiques ou moléculaires. Cependant, l'intérêt est bien vite apparu de disposer de milieux amplificateurs certes accordables en longueur d'onde et offrant un gain suffisant, mais surtout **solides** et compacts. La première solution retenue a été celle de cristaux inorganiques. De grandes réussites technologiques et commerciales ont été atteintes dans cette voie, notamment avec les lasers à saphir dopé par des ions de titane [Moulton 86]. Une autre solution pouvait cependant être apportée par les colorants organiques, mais cette fois-ci enfermés comme dopants dans des matériaux solides. De nombreuses tentatives ont alors été faites pour employer des matrices solides de **polymères organiques** [Gromov 82], [O'Connell 83], [Gromov 85], mais surtout, un nombre toujours croissant de travaux a également été consacré depuis 1984 à l'utilisation de **gels** (et notamment de gels de silice) comme matrices hôtes pour les molécules optiquement actives.

Il fallut néanmoins attendre quelques années pour que paraissent les premières publications relatant l'obtention effective d'une émission laser au sein de tels milieux, à la suite notamment des travaux de G.B. Altshuler en URSS [Altshuler 87], [Kobayashi 88], [Reisfeld 89]. Le laboratoire d'Optique non linéaire de l'Institut d'Optique s'est également engagé dans cette voie. Dès 1989, François Salin et ses collaborateurs ont ainsi obtenu l'émission de radiation laser à une longueur d'onde proche de 620 nm [Salin 89] au sein d'un gel de silice "dopé" par des molécules de rhodamine 640, et excité par un laser au néodyme YAG doublé en fréquence ($\lambda_{excitatrice} = 532 \text{ nm}$). Cet échantillon avait été synthétisé par l'équipe du professeur Jerzy Zarzycki, au Laboratoire de Science des Matériaux Vitreux de l'Université de Montpellier. Toutes les premières études réalisées, dans notre laboratoire, sur l'effet laser dans des xérogels de silice dopés le furent sur des matrices obtenues par cette équipe.

La technique utilisée à Montpellier était celle dite à **hydrolyse rapide**, qui relève d'un mécanisme d'agrégation amas-amas. Le précurseur chimique du silicium était ici le *TMOS*, ou *tétraméthoxysilane* $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, dont le faible encombrement stérique mène aux gels de silice les plus denses. Le sol était ainsi une solution alcoolique de *TMOS* dans le méthanol. S'y ajoutaient un additif de contrôle du séchage (*D.C.C.A* ou *Drying Chemical Control Additive*) qui permet d'éviter la fissuration du gel lors du séchage en homogénéisant la distribution de taille de ses pores [Hench 86], un catalyseur acide qui réduit la porosité de

l'échantillon, et surtout de l'eau. C'est cette eau qui est à l'origine de la rapidité de la phase d'hydrolyse de la gélification, et qui donne son nom au procédé. L'hydrolyse consistant en un remplacement des groupements -OR (en l'occurrence -OCH₃) par des groupements hydroxyle -OH, il n'est pas étonnant que la forte présence d'eau, et donc de protons, dans le sol initial, active fortement cette étape de la gélification. Diverses modifications apportées à ce procédé de gélification (telles que la sonocatalyse [Zarzycki 89], la synthèse de gels mixtes à la fois organiques et inorganiques [Schmitt 84] ou encore l'imprégnation des gels par leur sol initial [Larrue 94]) ont permis une constante amélioration des performances de ces matériaux pour l'émission laser.

Cependant, l'hydrolyse rapide mène, nous l'avons vu, à des gels relativement peu denses, dont la **porosité** peut être qualifiée d'**ouverte**. Ce type de synthèse s'est avéré favorable à l'inclusion de molécules organiques fluorescentes qui, dans un tel milieu, conservaient leur aptitude à l'amplification stimulée de lumière. La principale raison, et nous reviendrons longuement sur cette notion, en est la liberté de mouvement que de telles matrices offrent aux molécules qui y sont encagées. Les pores étant de large dimension, les espèces dopantes n'y sont que très peu entravées par le squelette du gel et baignent par ailleurs dans un milieu solvant qui rend leur environnement assez proche, somme toute, de celui qu'elles peuvent connaître en solution.

Mais il existe d'autres types de synthèse sol-gel, qui mènent à des matrices dont la densité est plus forte, la taille moyenne des pores plus réduite que celles des gels à hydrolyse rapide. C'est ainsi qu'est née l'idée d'étudier les propriétés optiques de gels fabriqués par une technique dite à **hydrolyse lente**.

b) Les gels à hydrolyse lente

Comme nous l'avons évoqué plus haut, le moment critique, lors de l'obtention d'un gel sec ou xérogel, est celui de l'évaporation des solvants. Si cette phase se déroule trop brusquement, le squelette de gel peut se fissurer, puis se briser. Une des solutions retenues par l'équipe du professeur Zarzycki, et, plus généralement, lorsque la technique utilisée est celle de l'hydrolyse rapide, est l'emploi d'un additif de contrôle du séchage (D.C.C.A.), par exemple le formamide HCONH₂.

Une solution originale a cependant été proposée, voici une dizaine d'années, par le professeur Jean-Pierre Boilot, qui dirige aujourd'hui le Groupe de Chimie du Solide au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, à l'Ecole Polytechnique. Il s'agit de limiter le problème de l'évaporation des solvants en réduisant à son minimum la quantité d'espèces volatiles, et notamment de l'eau [Boilot 83]. L'eau étant le moteur de l'hydrolyse des alkoxydes, on conçoit que la vitesse de cette phase d'hydrolyse dépende grandement de la quantité d'eau disponible. Dans le cas de la technique de synthèse proposée par Jean-Pierre Boilot, cette quantité est très faible, et la vitesse de la réaction d'hydrolyse l'est donc aussi : on parle de procédé sol-gel à **hydrolyse lente**. A quantité de précurseurs égale, le sol de la synthèse par hydrolyse lente a un volume plus faible que celui du procédé à hydrolyse rapide. Ainsi, en fin de gélification, le squelette de polymère inorganique sera constitué du même nombre d'atomes dans les deux cas, mais concentrés dans un volume final beaucoup plus réduit dans le premier que dans le second. Cette différence a plusieurs conséquences : tout d'abord, la contraction en volume lors du passage du sol au gel, qu'on appelle le **rétreint**, se fait de manière plus graduelle que pour une hydrolyse rapide, ce qui limite les risques, déjà évoqués, d'effondrement du gel sur lui-même. Par ailleurs, le gel obtenu est plus dense qu'un gel fabriqué par hydrolyse lente, avec une porosité et une surface spécifique plus faibles, ce qui le rend plus solide mécaniquement. Enfin, la taille moyenne des pores étant plus faible, ainsi que celle des "tunnels" qui les relient entre eux, les solvants résiduels non encore évaporés ne peuvent s'échapper du gel par exsudation. Le gel est dit à **porosité fermée**.

En termes de mécanisme d'agrégation, les gels à hydrolyse lente relèvent d'une **agrégation monomère sur amas, limitée par la réaction**. (de condensation). Comme on l'a vu, leur dimension D est égale à 3, ce qui traduit le fait qu'ils ne présentent pas de structure lacunaire fractale.

Partant du principe général de la synthèse par hydrolyse lente, Jean-Pierre Boilot et son équipe de l'Ecole Polytechnique ont alors mis au point un type de xérogels aux propriétés, tant optiques que mécaniques, particulièrement intéressantes.

Il s'agit ici d'élaborer le gel à partir d'un **mélange de précurseurs** — un mélange d'alkoxydes — dilués dans un solvant, et non plus du seul précurseur alkoxyde de silicium (TEOS, TMOS, ...) comme dans les gels classiques de silice.

Comme il s'agit d'une synthèse par hydrolyse lente, nous savons qu'une des particularités du sol initial est qu'il ne contient ni catalyseur (acide, base), ni additif. Ce dernier point concerne notamment l'eau qui, on l'a vu, est absente du sol. De plus, toute la gélification se déroulera dans une enceinte dont l'humidité est soigneusement contrôlée. Cependant, c'est la ***nature des alkoxydes précurseurs*** qui est ici cruciale. L'un des deux présente une forte affinité pour l'eau (il est hydrophile), l'autre doit être capable de former un gel. Dans la suite, nous étudierons principalement des matrices pour lesquelles ***l'alkoxyde hydrophile est un alkoxyde de zirconium, le squelette du gel*** étant construit sur la base d'un ***alkoxyde de silicium***.

Les alkoxydes de zirconium étant fortement hydrophiles, leur hydrolyse est bien sûr très rapide, beaucoup plus rapide en tout cas que celle des alkoxydes de silicium. Cette hydrolyse est déclenchée par la captation des molécules d'eau de l'atmosphère par les alkoxydes de zirconium. Ainsi, ces derniers donnent rapidement lieu à une polymérisation, formant des particules riches en zirconium. Cette polymérisation libère progressivement des molécules d'eau — lors de la phase de condensation — qui vont à leur tour déclencher l'hydrolyse des alkoxydes de silicium, et la polymérisation du réseau de silice par agrégation de monomères sur un amas dense décrite précédemment.

Le rôle de l'alkoxyde de zirconium, dans ces matrices, est double. D'une part, il permet de déclencher l'hydrolyse du second alkoxyde, celui de silicium, qui n'aurait pas lieu sinon, en l'absence d'eau dans le sol réactionnel. Il conditionne donc la synthèse d'un gel dense de silice par hydrolyse lente. D'autre part, les amas riches en zirconium, dispersés dans le réseau de silice (*figure I.3*), contribuent largement à l'amélioration des propriétés mécaniques du gel, qui est beaucoup moins fragile et friable que les gels à hydrolyse rapide.

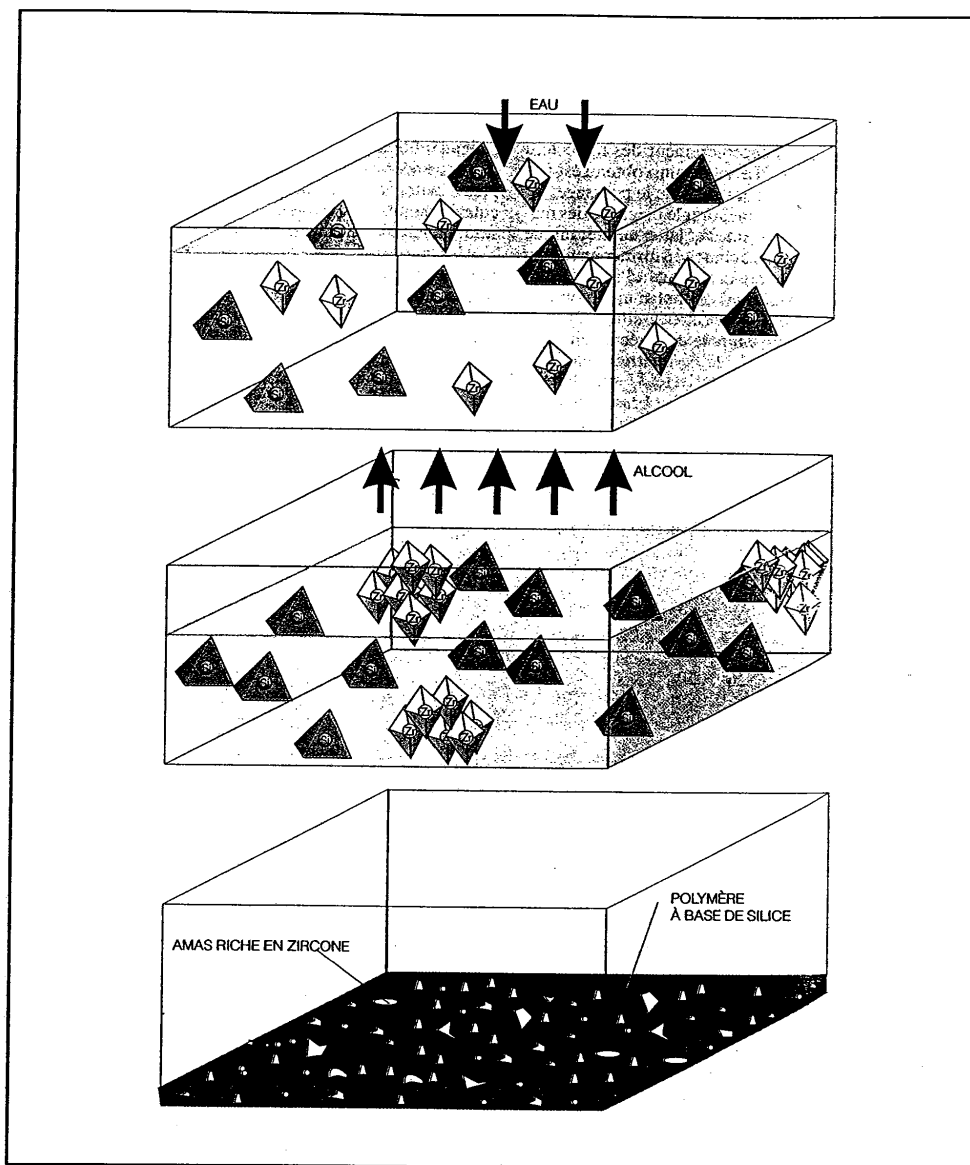


Figure I.3. : Double réseau très dense obtenu par hydrolyse lente d'un mélange d'alkoxydes de silicium et de zirconium. L'hydrolyse des alkoxydes de silicium est beaucoup plus lente que celle des alkoxydes de zirconium. Ces derniers polymérisent et forment des particules riches en zirconium, en libérant progressivement des molécules d'eau qui initient la polymérisation du réseau de silice par collage de monomères sur amas. La concentration progressive de la solution, par évaporation du solvant, favorise la formation d'amas denses.
 [D'après Pour la Science, n° 191, 1993]

Notons également que, même après la percolation — la transition de gélification —, ces gels contiennent encore environ 20 % de résidus organiques, c'est à dire d'alkoxydes non encore hydrolysés. La très faible quantité d'eau intervenant dans la réaction ne permet en effet pas à tous les alkoxydes de silicium d'être hydrolysés à ce point de la synthèse. Cette particularité s'avérera très importante par la suite.

En pratique, l'alkoxyde de silicium généralement employé sera le tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (appelé également TEOS). Quant à l'alkoxyde hydrophile, il s'agira du tétrabutoxyzircane $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ (figure I.4). Bien sûr, pour la fabrication de xérogels dopés, outre ces précurseurs et leur solvant, on ajoutera au sol réactionnel les espèces dopantes (molécules organiques, particules inorganiques, ...) que l'on veut encager dans les pores.

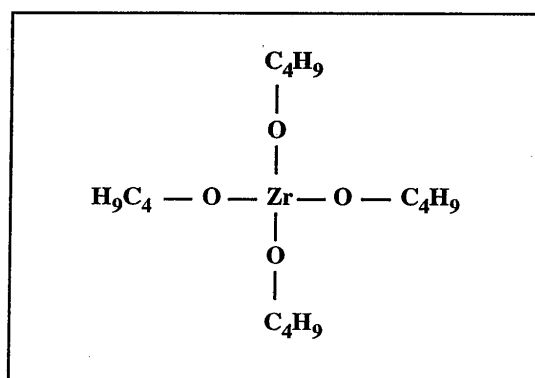


Figure I.4. : Molécule de tétrabutoxyzircane, précurseur du réseau polymérique d'oxyde de zirconium.

Le diamètre moyen des pores, dans ces matrices à hydrolyse lente, est nettement plus faible que dans les gels à hydrolyse rapide. Il est estimé à quelques nanomètres [Boilot 95]. Les gels à hydrolyse lente sont donc extrêmement denses.

Ces gels, obtenus par le procédé à hydrolyse lente, paraissaient donc devoir résoudre les principales difficultés posées par les gels à hydrolyse rapide d'abord étudiés au Laboratoire d'Optique non linéaire de l'Institut d'Optique. Toujours dans le but d'obtenir des matériaux laser, ils semblaient en effet prometteurs : tout

d'abord, leur plus forte densité, leur porosité plus faible leur conféraient une bien meilleure solidité mécanique. C'était là un point essentiel car, pour pouvoir être utilisés en cavité résonnante, les gels doivent impérativement être polis, jusqu'à l'obtention de faces planes et parallèles. Or, un des problèmes posés par les gels synthétisés à Montpellier était qu'il ne supportaient bien souvent pas l'étape du polissage, se fendant et se craquelant dès les premières tentatives des polisseurs de l'atelier d'optique. Par ailleurs, toujours par suite de leur densité "élevée", nous avons vu que leur porosité était fermée, ce qui résolvait les problèmes d'exsudation de solvants et de colorants. Aussi a-t-il tout de suite été tenté d'y encager des molécules fluorescentes, les mêmes, en fait, que celles qui avaient été dispersées dans les gels de la première génération.

Pourtant, il s'est avéré impossible d'obtenir la moindre émission laser, ni même la moindre émission de fluorescence avec ces échantillons. Très rapidement, la raison de cet échec est apparue : ce qui semblait la solution aux problèmes posés par les gels à hydrolyse rapide, à savoir une porosité plus resserrée, constituait en fait un obstacle rédhibitoire à l'obtention d'un milieu amplificateur pour cavité résonnante. En effet, pour émettre de la lumière par désexcitation radiative, les molécules doivent posséder une certaine liberté de mouvement ou, en d'autres termes, ne pas être confinées dans un environnement qui perturbe leurs niveaux d'énergie et affecte les probabilités de transition entre ces niveaux. Pour cela, l'environnement idéal de molécules telles que les colorants xanthéniques (les rhodamines, par exemple) est celui qu'elles connaissent en solution. C'est le cas dans les cuves à circulation employées dans les lasers à colorant classiques, et c'est encore le cas dans les gels à hydrolyse rapide, car la taille des pores y est suffisamment importante pour que les molécules de colorant baignent dans un peu de solution. Dans les gels à hydrolyse lente, cela n'était plus vrai. C'est qu'intervient ici la notion-clé de *force d'interaction* entre la matrice de gel et ses espèces dopantes.

1.3. L'importance de l'interaction entre matrice hôte et entité dopante

Suivant le type de synthèse adopté, la taille des pores, et donc l'environnement des molécules va changer. On peut très schématiquement représenter, comme sur la figure I.5, l'évolution de l'énergie d'interaction que subit la molécule, en fonction de la structure de la matrice.

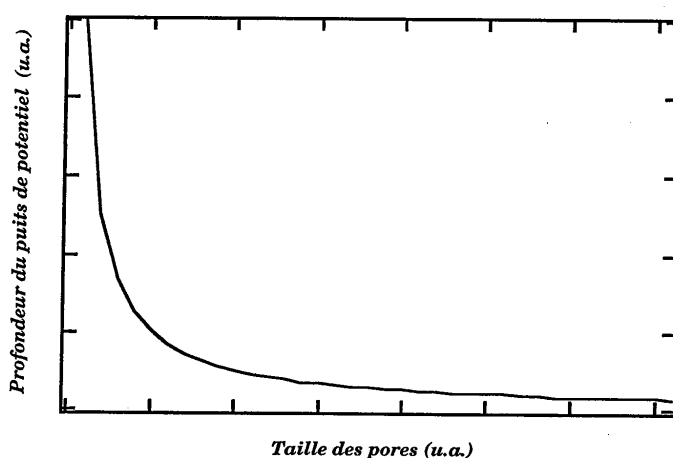


Figure I.5. : Évolution schématique de la profondeur du puits de potentiel dans lequel les dopants sont plongés, en fonction de la taille moyenne des pores du gel.

Pour des pores de grande taille, c'est à dire dans une matrice synthétisée par hydrolyse rapide, l'énergie d'interaction est faible et la molécule conserve une grande liberté de mouvement. De manière générale, si l'on veut encager des molécules tout en conservant leurs propriétés optiques mettant en jeu des cycles d'excitation et de desexcitation entre niveaux d'énergie, il faut se tourner vers des matrices à porosité élevée : elles ne perturbent pas beaucoup les niveaux d'énergie moléculaire. Ainsi, on vient de le voir, ce type de matrices est propice à l'émission d'une radiation laser par des molécules convenablement excitées. De même, il a été montré au Laboratoire [Canva 92] que des molécules aux propriétés optiques non-

linéaires d'absorption saturable — molécules de la famille des triphénylméthanes comme le vert de malachite, ou l'éthyl violet — conservaient ces propriétés lorsqu'elles étaient enfermées dans de telles matrices.

Par contre, lorsque les pores du gel sont plus petits (*figure I.5*), le puits de potentiel que doivent franchir les molécules pour se libérer est beaucoup plus profond. Leurs niveaux d'énergie en sont affectés, et elles perdent certaines des propriétés optiques — notamment de fluorescence — qu'elles avaient en solution. Mais surtout, leur liberté de mouvement est extrêmement réduite. On peut alors entrevoir la possibilité que soit "gelée" la position de tout ou partie des molécules distribuées dans les pores de la matrice. Mais, comme nous le verrons, là aussi, ***toute une gamme de niveaux de force d'interaction*** peut se présenter, suivant la nature des molécules, celle de la matrice, la structure de cette dernière, et bien d'autres paramètres encore. Et ces paramètres influenceront fortement les phénomènes observés, ce qui, énergétiquement, pourra se traduire par l'existence d'une distribution — un ***continuum*** — de puits de potentiel dans lesquels les molécules peuvent être plongées (*figure I.5*).

Les matrices synthétisées par hydrolyse lente possèdent des pores de taille réduite et c'est pourquoi elles n'ont pu donner lieu à une émission laser. Et c'est alors que des expériences étaient menées, au sein du groupe d'optique non-linéaire, pour mieux cerner cette notion d'interactions entre matrices et entités dopantes que l'effet mémoire a, fortuitement, été mis en évidence.

2. Présentation de l'effet mémoire

2.1. Premières observations

a) Historique

L'effet mémoire a été observé pour la première fois au laboratoire [Canva 92a] vers 1991, dans le cadre d'études menées sur les nouvelles matrices mixtes de silice et de zircone obtenues par hydrolyse lente à l'Ecole Polytechnique, alors dopées par des molécules de rhodamine 640. Ces études avaient pour but essentiel de mieux comprendre les interactions qui intervenaient entre la matrice de gel et les dopants qui y étaient dispersés, et leur incidence sur les propriétés optiques de ces milieux.

Il s'agissait en l'occurrence d'effectuer une étude résolue en temps de l'effet Kerr, par une technique classique "pompe et sonde" à l'aide d'impulsions "femtoseconde" polarisées rectilignement. Pour ce faire, des échantillons, obtenus par hydrolyse lente et dopés par des molécules de rhodamine 640, avaient été synthétisés. Mais en pratique, au lieu d'observer le signal usuel, c'est à dire l'apparition très rapide d'une biréfringence optique suivie d'une relaxation complète du signal en quelques picosecondes, il apparut que la biréfringence effectivement induite n'était pas due à la seule réponse électronique des molécules.

En effet, au fur et à mesure de l'exposition du gel dopé aux impulsions, la biréfringence croissait jusqu'à atteindre, au bout de plusieurs minutes, un palier de saturation. Après interruption des impulsions, la relaxation, loin d'être immédiate, n'était que très partielle, même au bout de plusieurs heures. On était donc en présence d'une biréfringence optiquement induite et dotée d'une importante rémanence. On pouvait dès lors évoquer un "effet mémoire", dont il s'agissait de comprendre l'origine en collectant les observations expérimentales les plus caractéristiques de cet effet. Pour ce faire, un dispositif de mesure simple fut mis en place.

b) Principe du dispositif d'étude

On peut le scinder en deux principales composantes (*figure I.6*) :

- une **voie d' "écriture"**, celle des impulsions lumineuses femtoseconde, qui permet d'induire une biréfringence optique au sein des échantillons. On peut, à l'aide de lames cristallines, modifier à volonté la direction de polarisation de ces impulsions.

- une **voie de "lecture"** qui autorise la détection et la mesure de la biréfringence induite. Sur cette voie de lecture se trouve ce que l'on peut appeler une "cellule de mesure", constituée de deux polariseurs croisés (le second est appelé analyseur) entre lesquels est intercalé le milieu étudié. Le signal lumineux de lecture, s'il s'agit d'effectuer des mesures statiques, peut simplement être le faisceau d'un laser continu. Lorsqu'aucun échantillon n'est encore placé entre le polariseur et l'analyseur croisés, la transmission du système est idéalement nulle. En présence d'un matériau localement biréfringent, une partie de la lumière incidente est transmise. Sa mesure permet de qualifier la biréfringence optique du milieu.

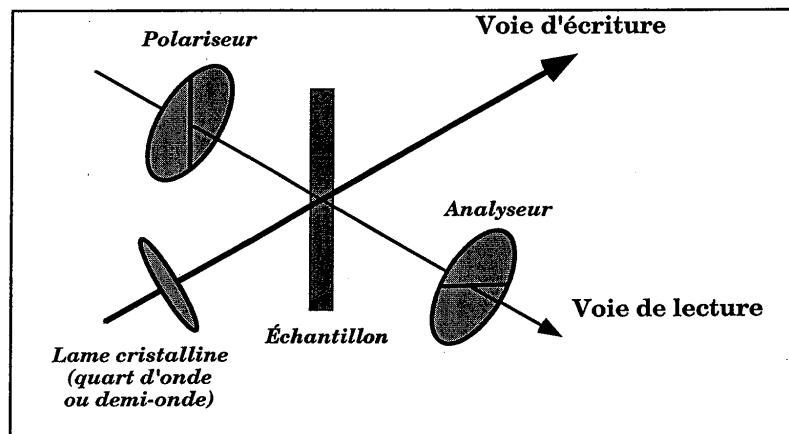


Figure I.6. : Schéma de principe du dispositif d'étude de l'effet mémoire.

2.2. Manifestations expérimentales de l'effet mémoire.

Une fois ce dispositif expérimental d'étude mis en place, plusieurs premières observations purent être faites sur l'apparition de l'effet mémoire.

a) Création d'une biréfringence optique

La figure I.7 illustre, sur l'exemple d'un échantillon dopé par de la rhodamine 640, l'accroissement local d'une biréfringence optique lorsque l'on soumet une zone de cet échantillon à un train d'impulsions brèves. En l'occurrence, ces impulsions ont une énergie moyenne de $10 \mu\text{J}$ pour une durée d'environ 150 femtosecondes. Elles sont focalisées sur une petite surface de quelque $100 \mu\text{m}$ de diamètre. En abscisse est figuré le nombre d'impulsions que l'échantillon a reçues depuis le début de l'expérience.

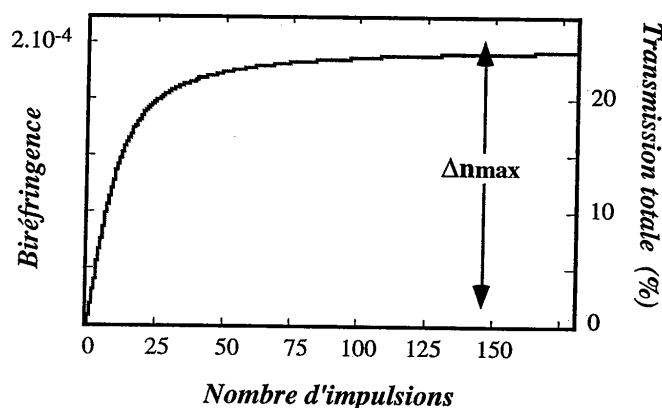


Figure I.7. : Cinétique typique d'accroissement de la biréfringence locale induite au sein d'un gel dopé soumis à un train d'impulsions excitatrices.

Nous observerons que chaque nouvelle impulsion permet d'atteindre un nouveau maximum local de biréfringence, immédiatement suivi d'une relaxation partielle du signal. Cette relaxation n'est cependant pas suffisante pour ramener la biréfringence Δn à son niveau antérieur. Ainsi, initialement nulle — tant que l'échantillon est isotrope — la biréfringence croît peu à peu sous l'effet du train

d'impulsions, jusqu'à, pour une valeur d'énergie incidente donnée, atteindre un palier de saturation et une valeur maximale que nous noterons Δn_{max}

b) Rémanence temporelle de la biréfringence induite

On l'a vu, le principal comportement frappant de l'effet mémoire est la durée exceptionnelle de rémanence de la biréfringence induite par les impulsions excitatrices. On a pu en effet noter que cette dernière conservait, plusieurs dizaines d'heures après son apparition, des valeurs encore très élevées, malgré un début de relaxation.

La figure I.8 présente un exemple caractéristique de ce comportement. Il s'agit de la cinétique de décroissance de l'anisotropie induite dans une matrice mixte de silice et de zircone, dopée par des molécules de *sulforhodamine 640*. Le temps écoulé, rapporté en abscisse, est celui qui a été mesuré dès l'interruption des impulsions lumineuses, après que Δn_{max} a été atteinte.

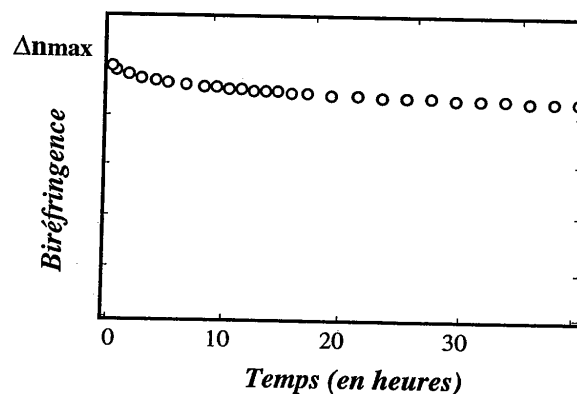


Figure I.8. : Cinétique typique de relaxation de la biréfringence locale photo-induite, après interruption des impulsions excitatrices.

Cette cinétique est représentative de ce que l'on a pu observer sur tous les échantillons étudiés : on note, à court terme — lors des toutes premières minutes de l'expérience — une relaxation très rapide de l'anisotropie. La chute de Δn durant cette courte phase représente classiquement au moins le tiers (et souvent, beaucoup

plus) de la décroissance mesurable au bout de plusieurs dizaines d'heures. La (ou les) phase(s) de relaxation à long terme est (sont) beaucoup plus lente(s), et le signal semble en général tendre vers une asymptote. Cela semble laisser prévoir que la biréfringence optique ne retombera jamais à la valeur nulle qui était la sienne initialement. Cette présomption est d'ailleurs avérée, puisque la biréfringence optique induite voici bientôt quatre ans sur certains échantillons est encore nettement mesurable, et prend une valeur proche de celle relevée alors, quelques dizaines d'heures après avoir atteint son niveau de saturation Δn_{max} .

c) Dépendance en intensité lumineuse de l'effet mémoire

De très précieux enseignements sur l'effet mémoire, pour la compréhension du phénomène, sont apportés par la réponse du système en fonction de l'énergie et de la puissance des impulsions lumineuses excitatrices.

Dès la mise en évidence de l'effet, on a tenté d'obtenir la même réponse à l'aide d'impulsions lumineuses aussi énergétiques que les impulsions "femtoseconde", mais plus longues — c'est à dire, en pratique, plus accessibles : aujourd'hui encore, les lasers impulsionnels "nanoseconde" ou "picoseconde" sont des produits commerciaux courants, tandis que les lasers "femtoseconde" ne sont que depuis peu disponibles, et à des prix très élevés. A la longueur d'onde excitatrice ($\lambda \approx 620$ nm), nous pouvons, au laboratoire, fabriquer des impulsions d'une durée de 8 nanosecondes (en "pompe" une solution de sulforhodamine 640 à l'aide des impulsions d'un laser YAG doublé en fréquence) et d'une énergie égale — voire supérieure — à celle des impulsions "femtoseconde".

Or, ces impulsions "nanoseconde" n'ont pas permis d'induire de biréfringence optique au sein d'un échantillon de xérogel dopé. Nous pouvons en déduire que **l'effet mémoire est sensible à la puissance ou encore à l'intensité lumineuse** apportée par les impulsions, et non pas à leur énergie.

Par ailleurs, dès les premières études [Canva 93], on a pu constater que la réponse des xérogels dopés en fonction de l'énergie des impulsions "femtoseconde" excitatrices (d'une durée d'environ 150 fs) présente l'aspect général suivant (figure I.9). À énergie incidente donnée, c'est la valeur de biréfringence atteinte à saturation, Δn_{max} , qui est représentée en ordonnée.

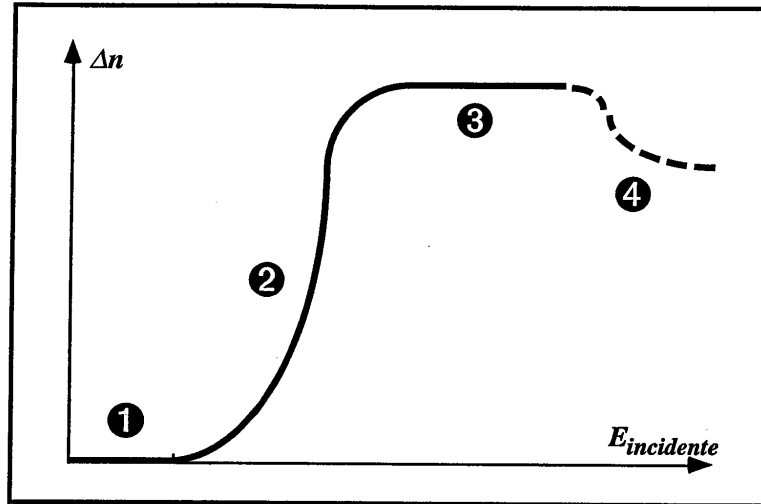


Figure I.9 : Représentation schématique de la réponse $\Delta n = f(E_{inc})$ d'un xérogel de silice dopé par des molécules organiques.

On note que la réponse du matériau présente quatre grands domaines d'évolution :

- Tout d'abord (1), en deçà d'un certain seuil d'énergie (et donc de puissance lumineuse), aucune biréfringence optique n'apparaît, quel que soit le nombre d'impulsions auquel le matériau est soumis.
- Au delà de ce seuil, l'anisotropie induite croît (2) brutalement.
- Elle atteint ensuite un palier de saturation (3) : la biréfringence maximale enregistrée n'augmente plus, même si on applique une plus grande énergie. Elle a atteint son *maximum maximorum*, que l'on appellera Δn_{sat} .
- Enfin, pour de trop fortes énergies incidentes, la biréfringence peut redécroître (4), à cause de la dégradation thermique des molécules, voire de la matrice.

On retiendra donc de l'effet mémoire qu'il s'agit également d'un phénomène à **seuil** et qu'il est limité en amplitude par une **saturation** de la biréfringence induite. Nous tenterons plus loin de donner une explication à ces propriétés.

Notons toutefois que nous n'avons pas affaire à un photochromisme dû à l'absorption de la lumière par les espèces dopantes. Si la dépendance en intensité lumineuse de l'effet mémoire, et non en énergie, exclut d'emblée tout phénomène

d'absorption linéaire - nous verrons d'ailleurs plus loin que la rhodamine 640, comme les autres dopants envisagés par la suite, est peu absorbante à 620 nm, longueur d'onde des impulsions - elle pourrait en revanche résulter d'un processus d'absorption multiphotonique. L'expérience réfute toutefois cette hypothèse : la *figure I.10* présente la transmission des impulsions excitatrices à travers l'échantillon placé entre polariseurs parallèles, en fonction de l'énergie de ces impulsions. La probabilité d'une transition faisant intervenir plusieurs photons augmente avec le flux de photons, donc avec l'énergie apportée en un laps de temps donné. En présence d'un phénomène d'absorption multiphotonique, la transmission des impulsions lumineuses à travers le gel dopé devrait croître avec leur énergie. La *figure I.10* montre que tel n'est pas le cas : cette transmission, quelle que soit l'énergie incidente, demeure rigoureusement constante. L'hypothèse d'un processus d'absorption multiphotonique s'en trouve de facto exclue.

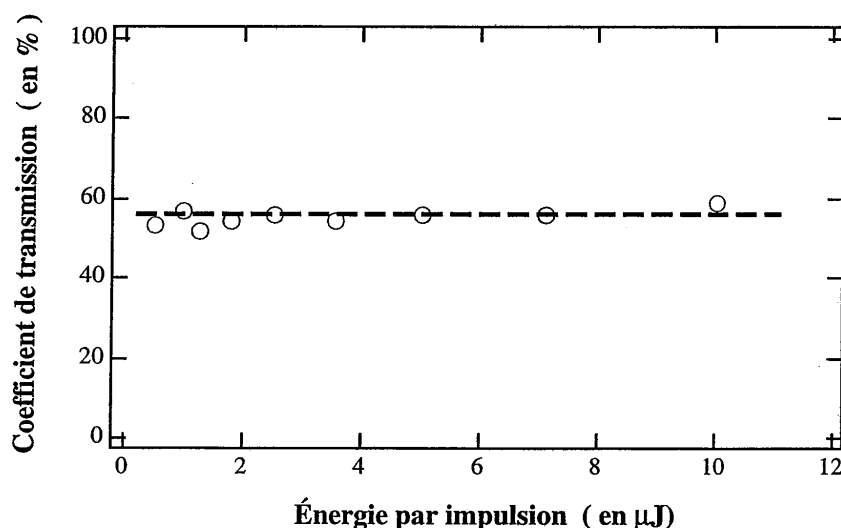


Figure I.10. : Évolution de la transmission des impulsions de pompe à travers l'échantillon dopé, en fonction de leur énergie.

d) Effet de la concentration en espèces dopantes

La *figure I.11* illustre une autre des particularités de l'effet mémoire. Divers échantillons, de matrice identique, mais dopés à des concentrations en rhodamine 640 croissantes, ont été étudiés. Il apparaît que la biréfringence à saturation Δn_{sat}

croît linéairement avec la concentration C en molécules de colorant présentes dans le gel, observation que nous discuterons plus loin.

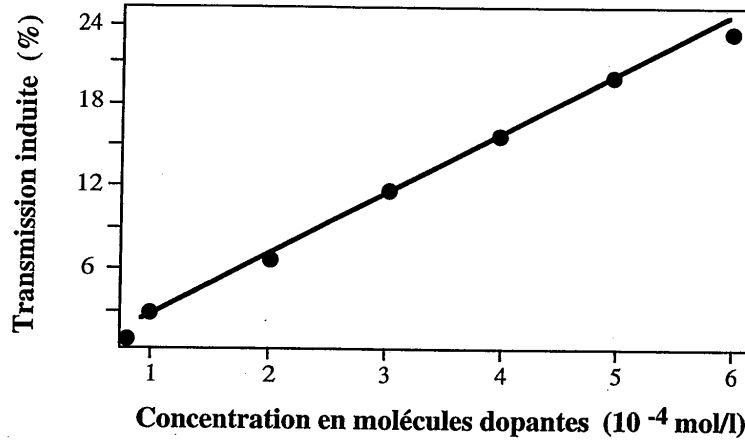


Figure I.11. : Évolution de la biréfringence induite à saturation, en fonction du nombre de molécules optiquement actives dopant le gel.

e) Biréfringence induite et champ électrique de l'onde

En soumettant le gel dopé à une succession d'impulsions lumineuses très brèves, on crée une anisotropie optique linéaire, et, localement un milieu biréfringent uniaxe, **à condition que les impulsions soient polarisées rectilignement**. C'est à dire que l'on provoque l'apparition de deux axes neutres perpendiculaires entre eux, l'un dit ordinaire, l'autre extraordinaire, auxquels on peut respectivement associer un indice ordinaire n_o et un indice extraordinaire n_e . Ces indices sont ceux que "verrait" une radiation électromagnétique se propageant le long de ces axes. Le tenseur des indices du milieu s'écrit alors [Huard 93] :

$$\begin{bmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{bmatrix}. \quad (I.4)$$

Rappelons que la biréfringence que l'on mesure expérimentalement est, par définition,

$$\Delta n = |n_o - n_e|, \quad (I.5)$$

et que, suivant que l'indice ordinaire n_o est plus petit ou plus grand que l'indice extraordinaire n_e , on parle de milieu uniaxe positif ou négatif.

Dans le cas de l'effet mémoire, on constate expérimentalement que les axes principaux sont, l'un, parallèle, l'autre, orthogonal à la direction de polarisation des impulsions d'écriture, c'est à dire à la direction de leur champ électrique. Cependant, la mesure de la biréfringence ne donnant accès qu'à la valeur absolue de la différence $n_o - n_e$, on ne peut pas encore préciser à laquelle de ces directions correspond l'anisotropie photo-induite.

Pour trancher cette question, nous avons donc entrepris d'utiliser un compensateur de Soleil-Bravais (*figure I.12*). Cet instrument se compose de deux éléments [Huard 93 bis], [Born & Wolf 59 bis] : tout d'abord, une lame cristalline d'épaisseur variable e_1 , formée de deux prismes taillés dans un cristal uniaxe et qui peuvent coulisser le long l'un de l'autre. Pour chacun d'eux, l'axe optique est parallèle à l'arête du prisme (contrairement au compensateur de Babinet). Accolée à cette première lame, on trouve une seconde lame, d'épaisseur fixe e_2 , taillée dans le même cristal, et dont l'axe est perpendiculaire à ceux des prismes. L'intérêt de ce dispositif est qu'il permet d'induire un déphasage **uniforme sur tout le champ de l'instrument**, simplement proportionnel à la différence des épaisseurs $e_1 - e_2$.

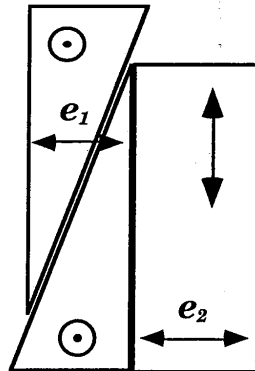


Figure I.12. : Principe du compensateur de Soleil-Bravais.

Le compensateur de Soleil-Bravais introduit donc un déphasage réglable entre deux composantes rectilignes et orthogonales d'une radiation électromagnétique. Inversement, il permet de mettre en phase des composantes préalablement déphasées. C'est cette propriété que nous avons utilisée.

Au préalable, nous avons introduit le compensateur sur la voie de lecture, sans échantillon, entre polariseur et analyseur croisés. L'instrument a été réglé de manière à retrouver l'extinction lumineuse.

Puis nous avons placé derrière le compensateur un milieu biréfringent de référence, dont nous connaissions la position de l'axe extraordinaire par rapport à la direction de polarisation des impulsions d'écriture — en l'occurrence, perpendiculaire à cette direction. Nous avons alors noté le sens du déplacement à imprimer au prisme mobile du compensateur de Soleil-Bravais pour revenir à l'extinction (vis micrométrique tournée dans le sens trigonométrique direct).

Enfin, le milieu de référence a été remplacé par un xérogel dopé et récemment soumis aux impulsions, et nous avons cherché à compenser le déphasage introduit par cet échantillon. Pour ce faire, il a fallu déplacer le prisme mobile en tournant la vis micrométrique dans le sens trigonométrique inverse. Donc, à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, **l'axe extraordinaire du gel rendu biréfringent est colinéaire à la direction de polarisation des impulsions**. Cette constatation revêt une grande importance pratique, en vue d'applications de l'effet mémoire.

En effet, tant que le milieu placé entre les polariseurs croisés de la voie de lecture est optiquement isotrope, nous savons que la transmission du faisceau de sonde est nulle. Si, par contre, ce milieu devient biréfringent, cette transmission prend une valeur non nulle, à condition que ses axes neutres ne soient pas confondus avec les axes des polariseurs. On montre [Born & Wolf 59] que, pour une biréfringence donnée, la valeur du coefficient de transmission en intensité atteint un maximum lorsque l'axe extraordinaire du milieu uniaxe induit est la bissectrice des axes des polariseurs croisés (*figure I.13*). Or, nous venons de voir que ce choix est simplement conditionné par la direction de polarisation des impulsions. En outre, si l'on impose à cette direction de polarisation d'être confondue avec la ligne neutre de l'un des polariseurs, on constate que la transmission du système "polariseur-échantillon-analyseur" tombe à zéro.

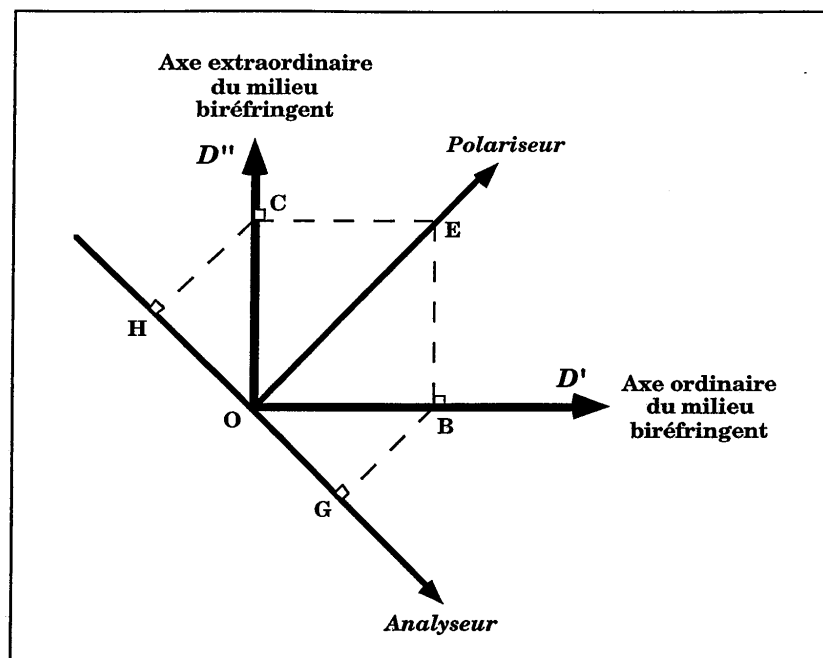


Figure I.13. : Principe du calcul de la transmission du faisceau de sonde, en fonction de la position de l'axe extraordinaire localement induit par rapport aux axes des polariseurs. OE est l'amplitude lumineuse incidente. OG et OH sont les projections, sur l'axe de l'analyseur, des composantes "ordinaire" et "extraordinaire" de la radiation incidente. Elles traduisent la part de cette radiation finalement transmise par le système.

On voit donc que, par le simple choix de la direction de polarisation des impulsions d'écriture, on peut à volonté passer d'une valeur minimale du coefficient de transmission du système (idéalement, égale à 0) à une valeur maximale de ce coefficient. La *figure I.14* illustre cette possibilité. On y voit plusieurs cycles de transition entre ces deux extrema. Nous avons pu vérifier expérimentalement que ces cycles pouvaient être répétés un très grand nombre de fois, sans qu'apparaisse de diminution du maximum — à condition, toutefois, de ne pas soumettre l'échantillon à de trop fortes énergies, qui pourraient provoquer un blanchiment de la zone insolée par thermodégradation. Notons bien que revenir à une valeur minimale — idéalement nulle — de la transmission du système "polariseur-échantillon-analyseur" ne signifie absolument pas que l'on est revenu à un

échantillon isotrope, mais simplement que l'on a imposé une anisotropie particulière qui annule cette grandeur. Comme pour les polymères organiques dopés, la plus sûre méthode de retrouver l'isotropie serait de chauffer l'échantillon suffisamment longtemps.

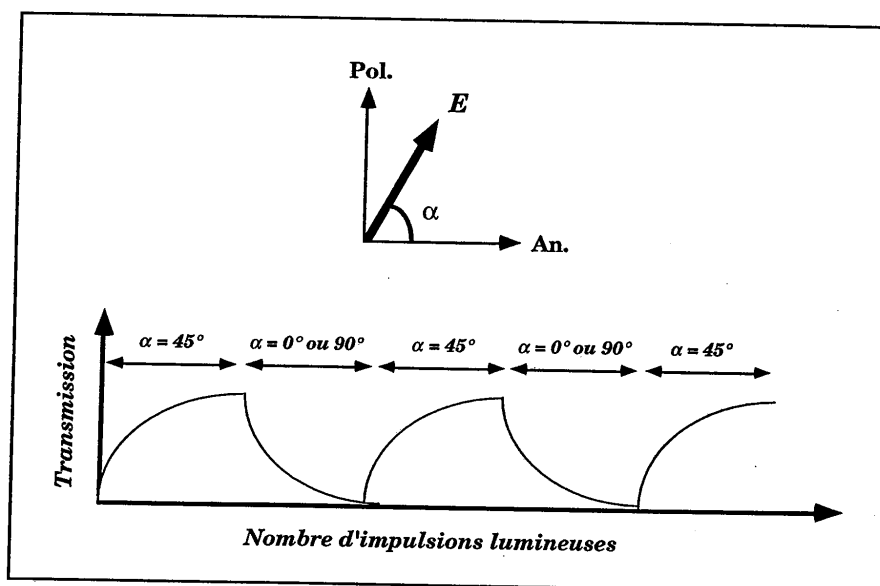


Figure I.14. : Cycles de commutation entre états "haut" et "bas" de transmission lumineuse du système. Ces cycles sont obtenus en jouant très simplement sur la direction de polarisation des impulsions excitatrices.

En termes de traitement de l'information, nous pouvons qualifier ces deux extrema de transmission Kerr de niveaux "haut" et "bas", ou encore de niveaux "1" et "0". De plus, on peut facilement passer de l'un de ces niveaux à l'autre, et ce, autant de fois qu'on le désire. Ce n'est pas seulement un jeu de vocabulaire. On voit clairement que l'on peut assimiler la zone de l'échantillon soumise aux impulsions à un "bit d'information" ou encore à un "pixel", et l'échantillon tout entier (entouré de deux polariseurs croisés) à une mémoire optique. Qui plus est, la transmission totale de l'échantillon est contrôlée par voie optique (les impulsions d'écriture), mais aussi analysée par voie optique (le faisceau de lecture). Nous disposons donc d'une **mémoire tout-optique, effaçable et réinscriptible**.

Nous verrons plus loin les premières applications que nous avons faites de l'effet mémoire dans le domaine du stockage de l'information optique. Notons

cependant d'ores et déjà que nous avons fait la démonstration — dans le cadre du laboratoire — des possibilités qu'offre l'effet mémoire dans le domaine, en plein développement, du traitement tout-optique de l'information. Dans ces conditions, la résolution d'une mémoire optique construite sur cet effet sera idéalement moléculaire. Il faudrait bien sûr pour cela focaliser les impulsions d'écriture, ainsi que le faisceau de lecture, sur de très petites surfaces. En pratique, la limite de résolution du dispositif sera en fait celle de la diffraction, et donnée par le diamètre de la tache d'Airy.

2.3. Commentaires

Des paragraphes précédents, on peut déduire que l'effet mémoire résulte pour une grande part d'une **anisotropie d'orientation** des molécules présentes dans les pores des gels. Cette hypothèse nous est fortement suggérée par le fait que c'est le champ électrique des impulsions qui impose au milieu son axe extraordinaire de biréfringence. Il est alors tentant de rapprocher ce comportement de l'orientation moléculaire induite par effet Kerr optique dans des matériaux fortement polarisables.

Deux expériences simples sont venues encore corroborer cette hypothèse. Pour la première, les impulsions excitatrices ont été polarisées circulairement, au moyen d'une lame quart d'onde à 620 nm. Comme le montre la *figure I.15.a*, aucune biréfringence n'a pu être relevée avec de telles impulsions. Une onde polarisée circulairement n'est autre qu'une onde rectiligne, dont la direction de polarisation change à tout instant, effectuant un tour complet $5 \cdot 10^{14}$ fois par seconde, aux fréquences optiques ! C'est beaucoup trop rapide pour que la moindre anisotropie orientationnelle puisse prendre naissance.

Que se passe-t-il, cependant, si l'on soumet les molécules à une polarisation rectiligne tournante, mais à fréquence beaucoup plus basse, de sorte qu'un début d'anisotropie ait le temps de s'instaurer ? L'expérience a été faite, en interposant devant les impulsions excitatrices lumineuses une lame demi-onde entraînée par un moteur à la fréquence du secteur, soit 50 Hz. Cinquante fois par seconde, la direction de polarisation des impulsions réalise un tour complet. C'est, cette fois, assez lent pour que les molécules aient le temps de commencer à s'aligner sur cette direction, à un instant donné. Et c'est ce qui a pu être observé, comme le montre la *figure I.15.b* : initialement nulle (l'échantillon est alors optiquement isotrope), la

biréfringence croît notablement puis diminue pour, après quelques rebonds, s'annuler totalement. Ce comportement traduit la compensation progressive de l'anisotropie induite au tout début de l'expérience. Cette compensation ne peut se faire que si la fréquence de rotation du moteur n'est pas un multiple exact du taux de répétition des impulsions. Nous avons réalisé cette condition en décalant légèrement la vitesse de rotation de la lame demi-onde par rapport aux 50 Hz du moteur : ainsi la compensation a-t-elle lieu et la biréfringence retombe-t-elle à zéro.

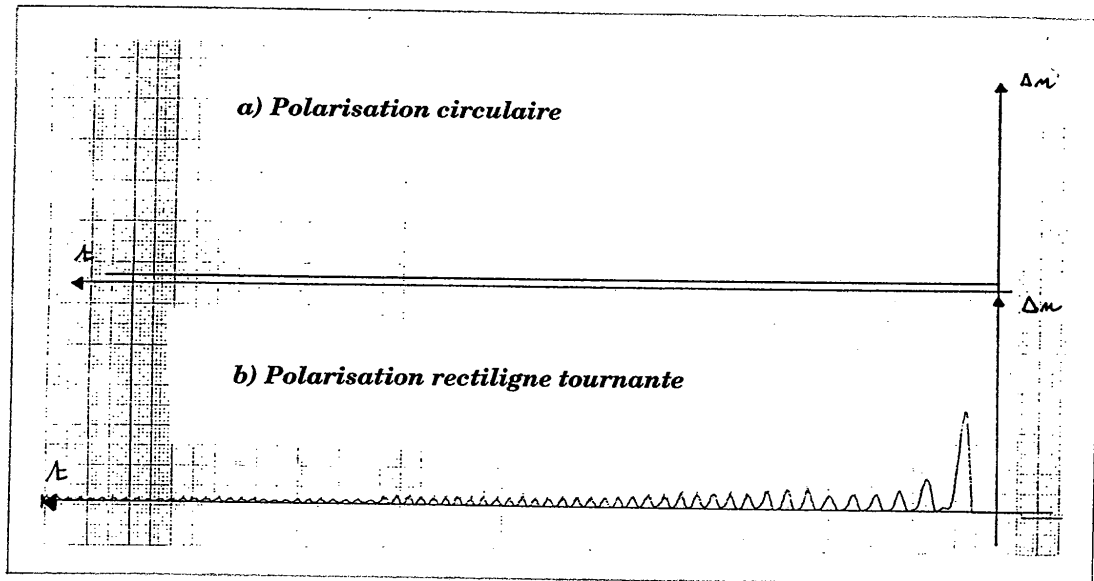


Figure I.15. : Rôle de l'état de polarisation de la lumière excitatrice : (a) aucune biréfringence n'apparaît si les impulsions sont polarisées circulairement. Si, en revanche, leur polarisation est rectiligne mais change régulièrement de direction (b), on observe une rapide compensation de la biréfringence induite.

Comme la précédente, cette expérience illustre parfaitement le rôle primordial que joue, dans l'apparition d'une biréfringence optique par effet mémoire, la direction de polarisation des impulsions excitatrices. Une fois encore, on ne peut que faire le parallèle avec l'effet Kerr optique.

Tout ne s'explique pas, cependant, par le seul effet Kerr optique, à commencer par l'importante rémanence temporelle des anisotropies optiques induites. Il faut pour cela invoquer une origine physique à la restriction qui semble, dans les xérogels dopés, être apportée à la désorientation rapide des molécules après l'interruption des impulsions lumineuses excitatrices. Le chapitre suivant tente de résoudre ces questions.

3. Principes physiques de l'effet mémoire

Si nos premières observations expérimentales nous ont conduit à rapprocher l'effet mémoire d'un effet Kerr optique responsable, au sein d'une matrice solide, d'une anisotropie d'orientation moléculaire, la particularité de l'effet n'est cependant pas là, mais tient surtout dans la capacité qu'ont les xérogels dopés de "mémoriser" cette anisotropie, de la figer dans une large mesure et pour une durée remarquablement longue. C'est dans la structure du gel lui-même, et dans les interactions qu'il établit avec ses espèces hôtes, qu'il faut chercher l'origine physique de cette rémanence. Mais revenons d'abord sur la notion d'effet Kerr optique.

3.1. L'effet Kerr optique

Au milieu du 19^{ème} siècle, le physicien anglais John Kerr montra qu'en appliquant un fort champ électrique statique à certains liquides transparents, on peut induire une importante anisotropie optique au sein du milieu. Ce dernier présente alors deux valeurs principales d'indice de réfraction, que l'on peut noter $n_{//}$ et $n_{\perp}$, où les indices "parallèle" et "perpendiculaire" se réfèrent à la direction du champ électrique $\vec{E}$ appliqué. Si par exemple ce champ est appliqué dans la direction de l'axe ($y'y$) d'un repère cartésien ($Oxyz$), une onde électromagnétique lumineuse se propageant dans la direction ($z'z$) et polarisée rectilignement dans le plan (xy) voit apparaître un déphasage Φ entre les composantes parallèle et perpendiculaire de son vecteur déplacement électrique $\vec{D}$. Ce déphasage donne naissance à une biréfringence optique ($n_{//} - n_{\perp}$). Déphasage et biréfringence sont proportionnels au carré du champ électrique appliqué, selon la relation :

$$\Phi = \frac{2\pi\ell}{\lambda}(n_{//} - n_{\perp}) = 2\pi\ell BE^2, \quad (I.6)$$

où B est une constante (le coefficient de Kerr) et ℓ l'épaisseur de matériau biréfringent traversée par la radiation lumineuse de longueur d'onde λ . L'histoire a logiquement donné à ce phénomène le nom d'effet Kerr.

Si le champ électrique $\vec{E}$ est le champ oscillant associé à une radiation électromagnétique, on parle d'**effet Kerr optique** [Kielich 66], [Tyson 91], [Righini 93]. Bien qu'ayant été prédit de longue date, l'effet Kerr optique n'a pu être mis en évidence qu'avec l'apparition de sources laser intenses — par exemple les lasers impulsionnels ultra-brefs, apportant localement des puissances lumineuses, et donc des intensités, colossales. En effet, l'intensité lumineuse d'une radiation électromagnétique étant proportionnelle au carré de son champ électrique, seules de telles sources pouvaient produire les champs nécessaires à l'obtention d'un effet Kerr. On peut rapprocher cette remarque de la dépendance de notre effet mémoire vis-à-vis de la puissance — donc, de l'intensité — des impulsions femtoseconde excitatrices.

Une observation classique de l'effet Kerr optique s'effectue selon le schéma expérimental que nous avons nous-mêmes repris et décrit plus haut (*figure I.16*) : deux faisceaux laser polarisés linéairement — un faisceau excitateur, un faisceau de sonde polarisé en général à 45° du précédent — sont utilisés. Quatre champs électriques sont donc impliqués dans l'effet : le champ électrique du faisceau de sonde incident, celui émergeant de l'analyseur de la voie de sonde, et celui de l'onde excitatrice induisant la biréfringence — qui intervient au carré dans la relation (I.6) caractéristique de l'effet Kerr, et compte donc pour deux champs. L'effet Kerr optique fait donc partie de la grande famille des processus mettant en jeu un **mélange à quatre ondes**, c'est à dire de ces effets optiques non-linéaires descriptibles en termes de polarisation du troisième ordre du matériau. Une expérience d'effet Kerr optique mesure ainsi l'effet quadratique du champ d'excitation sur la polarisation du champ de sonde.

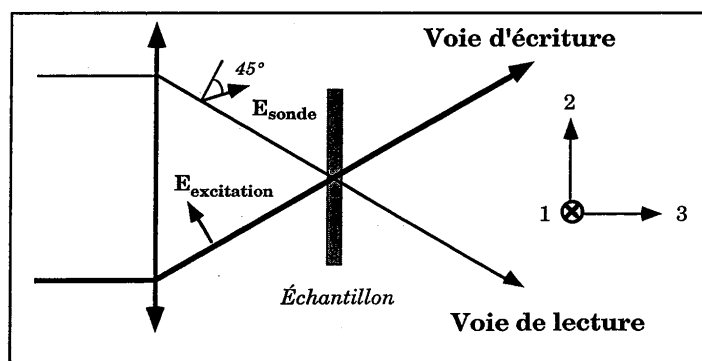


Figure I.16. : Principe du dispositif d'étude de l'effet mémoire.

Rappelons [Boyd 92] que la plupart des effets optiques non-linéaires — à l'exception notable des effets résonnants tels que la saturation d'absorption — peuvent être présentés comme des processus modifiant la polarisabilité macroscopique des matériaux, polarisabilité que l'on peut développer en série des puissances successives du champ électrique de l'onde électromagnétique :

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(0)}(t) + \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t) + \dots, \quad (I.7)$$

où $\vec{P}^{(0)}$ est la polarisation intrinsèque du matériau (en l'absence de champ excitateur), $\vec{P}^{(1)}$ sa polarisation linéaire, proportionnelle au champ $\vec{E}$ appliqué (la seule que l'on considère lorsque ce champ est faible). $\vec{P}^{(2)}$ et $\vec{P}^{(3)}$ sont les polarisations non-linéaires des 2^{ème} et 3^{ème} ordre, et sont respectivement proportionnelles au carré et au cube du champ $\vec{E}$. On néglige en règle générale les termes ultérieurs de la décomposition de $\vec{P}$ en série. Cette approximation est pleinement justifiée, compte tenu des valeurs des champs électriques considérés.

Les relations de proportionnalité liant les polarisations $\vec{P}^{(n)}$ du matériau aux puissances $\vec{E}^n$ successives du champ électrique font intervenir les tenseurs de susceptibilité macroscopique $\chi^{(n)}$.

Pour l'analyse de l'effet Kerr optique, la polarisation et la susceptibilité du troisième ordre sont considérées. Temporellement, leurs composantes, dans un référentiel orthonormé attaché au laboratoire, sont liées les unes aux autres selon :

$$\vec{P}_i^{(3)}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt''' \chi_{ijkl}^{(3)}(t, t', t'', t''') \vec{E}_j(t') \vec{E}_k(t'') \vec{E}_l(t'''). \quad (I.8)$$

Les indices portés par la susceptibilité électrique du troisième ordre du matériau $\chi_{ijkl}^{(3)}$ se réfèrent aux directions de polarisation des champs électriques impliqués dans l'effet Kerr optique. Les trois champs électriques, au second membre de l'égalité (I.8), correspondent au faisceau incident de sonde et aux deux faisceaux excitateurs — en fait, l'effet Kerr optique est un mélange à quatre ondes dégénéré, et il s'agit d'un seul et même champ électrique d'excitation intervenant au carré, comme on l'a vu plus haut. L'expression (I.8) montre que l'on considère que ces champs sont appliqués aux instants t' , t'' et t''' respectivement. La polarisation du troisième ordre présente au premier membre de l'égalité agit comme un terme-source — dépendant du temps — pour la lumière polarisée selon i et

recueillie après l'analyseur dans une expérience classique d'effet Kerr optique (et sur notre montage).

Si l'on désigne par 3 la direction de propagation de la lumière, et par 1 et 2 les deux autres directions orthogonales du référentiel, la composante $\bar{P}_3^{(3)}$ de l'équation (I.8) s'écrit simplement, si les faisceaux sont polarisés comme le montre la figure I.16. On obtient :

$$\bar{P}_3^{(3)} = \frac{\sqrt{2}}{2} (\bar{P}_1^{(3)} - \bar{P}_2^{(3)}) , \quad (I.9)$$

soit, en fonction des composantes du tenseur susceptibilité d'ordre 3 :

$$\bar{P}_i^{(3)} \propto (\chi_{1111}^{(3)} - \chi_{1122}^{(3)}) \bar{E}^2 . \quad (I.10)$$

La biréfringence ainsi induite par effet Kerr optique s'écrit alors :

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = \frac{\pi}{n} \int_{-\infty}^t [\chi_{1111}^{(3)}(t, t') - \chi_{1122}^{(3)}(t, t')] |\bar{E}(t')|^2 dt' , \quad (I.11)$$

où n est l'indice de réfraction du matériau anisotrope.

Lorsque l'effet Kerr optique met en jeu des impulsions lumineuses courtes, les différents instants qui apparaissent dans l'équation (I.11) prennent leur entière signification physique. C'est le cas pour l'effet mémoire tel que nous l'avons décrit précédemment, où le faisceau excitateur induit localement des champs électriques de durée extrêmement brève. Cette remarque se justifie plus encore lorsque le signal de sonde est lui-même constitué d'impulsions brèves — pour des expériences de "spectroscopie pompe et sonde" rapide, par exemple. On peut dès lors définir la réponse du système à l'excitation qu'il subit comme une fonction du temps s'écrivant :

$$R(t) = \chi_{1111}^{(3)}(t) - \chi_{1122}^{(3)}(t). \quad (I.12)$$

De nombreux travaux [Yan 87], [McMorrow 88], [McMorrow 91], [Righini 93], [Blaszczak 94], [Santa94] ont permis de mieux cerner la structure temporelle complexe de l'effet Kerr optique. On peut ainsi distinguer cinq contributions à la réponse du matériau à l'excitation qu'il subit. On peut successivement observer :

- (i) une **contribution purement électronique**, due à la distorsion des nuages d'électrons des atomes et des molécules du matériau. Cette contribution est pratiquement instantanée et n'existe que pendant la durée de l'impulsion excitatrice. Elle s'exprime comme la moyenne d'ensemble des hyperpolarisabilités microscopiques $\langle \gamma_{ijkl} \rangle$ des espèces présentes dans le milieu.
- (ii) une **contribution intermoléculaire "librationnelle"**, qui prend son origine dans la libration des molécules — c'est à dire leur balancement autour de leur axe — dans la cage formée par leurs voisines immédiates. Sa décroissance est rapide, typiquement inférieure à 200 fs.
- (iii) une **contribution intramoléculaire vibrationnelle**, de type Raman, qui décroît simultanément au déphasage des vibrations moléculaires induites, en quelques centaines de femtosecondes.
- (iv) une **contribution née des interactions intermoléculaires**, liée à l'anisotropie induite par les collisions entre molécules. Cette contribution donne elle aussi lieu à des temps de relaxation de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes.
- (v) une **contribution rotationnelle**, enfin, due à l'orientation des moments dipolaires $\alpha \vec{E}$ induits par le champ électrique excitateur au sein des molécules, par couplage avec ce même champ $\vec{E}$. La décroissance de l'anisotropie ainsi créée peut couvrir de larges gammes de temps, de quelques picosecondes à plusieurs nanosecondes, selon la taille des molécules et la viscosité du milieu.

Les quatre premières contributions, traduisant une déformation moléculaire, électronique ou nucléaire du milieu, peuvent être réunies sous le terme générique [Lalanne 94] de *contribution de Voigt*. Ce sont des phénomènes microscopiques indépendants de la température. La contribution orientationnelle, quant à elle, est une *contribution dite de Langevin*. C'est cette dernière qui est à l'origine de la biréfringence optique effectivement observable en pratique. Cependant, nous l'avons dit, le signal d'effet Kerr optique relaxe habituellement en des temps très brefs, de quelques dizaines de nanosecondes tout au plus. Ce qui distingue l'effet mémoire de l'effet Kerr optique classique, c'est justement cette rémanence extrêmement longue de la biréfringence induite. Comment l'expliquer ? La

nature des interactions entre molécules dopantes et matrice hôte de xérogel pourrait nous donner la réponse à nos interrogations.

3.2. L'importance de la liaison hydrogène

La matrice de gel dans laquelle l'effet mémoire a été pour la première fois observé était, nous l'avons vu, une matrice purement inorganique obtenue par le procédé à hydrolyse lente mis au point à l'École Polytechnique. On sait que dans cette matrice, les molécules dopantes sont enfermées dans des pores dont le squelette est formé de ponts siloxane Si-O-Si. Cependant, pour des raisons que nous expliciterons plus loin, tous les groupements silanol Si-OH produits lors de la phase d'hydrolyse n'ont pas le temps de condenser pour former ces ponts siloxane, et le point de gélification est atteint alors que la condensation est encore incomplète. Aussi de nombreux groupes hydroxyle -OH sont-ils susceptibles de demeurer "pendants" à la surface interne des pores. C'est pourquoi, même à température ambiante, les molécules dopantes peuvent être immobilisées *via* des **liaisons hydrogène** qui s'établissent entre des groupes polaires présents à la périphérie de ces molécules et les groupements hydroxyle de la matrice (*figure I.17*).

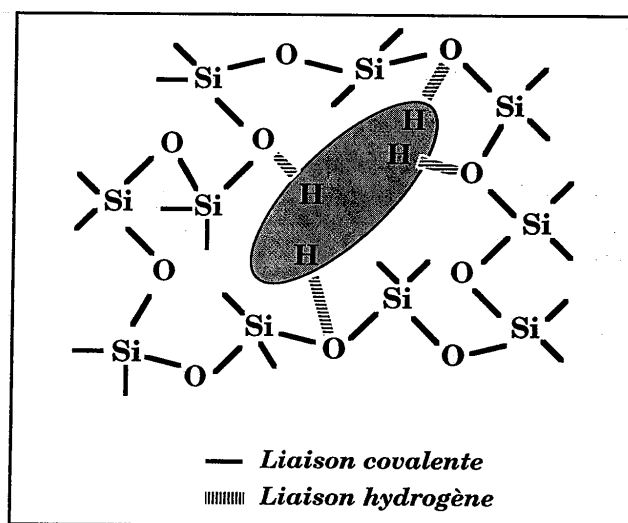


Figure I.17. : Blocage de la molécule dopante dans un pore du gel via l'établissement de liaisons hydrogène O-H...O.

Rappelons que la liaison hydrogène est un type de liaison chimique omniprésent dans la nature, ne serait-ce que par la place centrale que l'eau occupe dans les organismes vivants. Or, la structure-même de l'eau, et la plupart des remarquables propriétés qu'elle possède, sont dues à l'existence de la liaison hydrogène^[Maréchal 89]. Cette liaison doit son existence à la dissymétrie de la liaison O-H présente dans la molécule d'eau, c'est-à-dire au fait que l'oxygène attire plus à lui les électrons (il est plus électronégatif) que l'hydrogène. En conséquence, les atomes H de H_2O sont un peu appauvris en électrons, tandis que l'atome O est un peu enrichi en électrons : la liaison O-H présente un moment dipolaire électrique permanent. De plus, sur ses six électrons périphériques, l'oxygène O présent dans la molécule d'eau en conserve quatre qui ne sont pas engagés dans une liaison de covalence. Ils s'organisent en deux paires distinctes appelées "doublets électroniques libres" (*figure I.18*). Si une autre molécule d'eau s'approche, un des atomes H de la première molécule, légèrement appauvri en électrons, est attiré par un des doublets électroniques libres de l'atome O de la seconde molécule. La force d'attraction entre ces deux molécules, de nature purement électrostatique, suffit à aboutir à une liaison stable, que l'on note $\text{O-H}\cdots\text{O}$. Cette liaison stable est la liaison hydrogène. Elle est géométriquement linéaire — les trois atomes engagés sont alignés — et, à la différence de ce qui se passe dans une liaison covalente, les deux molécules engagées dans une telle liaison gardent leurs électrons propres, qui ne s'appartiennent pas. Aussi la liaison hydrogène, plus forte qu'une simple liaison électrostatique de Van der Waals, est-elle néanmoins plus faible qu'une liaison de covalence.

La liaison hydrogène n'apparaît que dans des conditions très particulières. Tout d'abord, pour établir une telle liaison, une molécule doit posséder une liaison covalente ayant un moment dipolaire important. C'est le cas de la liaison O-H, mais aussi des liaisons N-H et Cl-H (mais pas de la liaison C-H, par exemple). Par ailleurs, pour accepter une liaison hydrogène, une molécule doit posséder au moins un atome ayant un doublet électronique libre, ce qui est le cas des atomes d'oxygène O ou d'azote N. Enfin, l'atome d'hydrogène H joue un rôle crucial dans cette liaison, car sa taille est suffisamment faible pour qu'il puisse s'approcher d'un doublet électronique libre sans subir de répulsion de la part du reste des charges de la molécule.

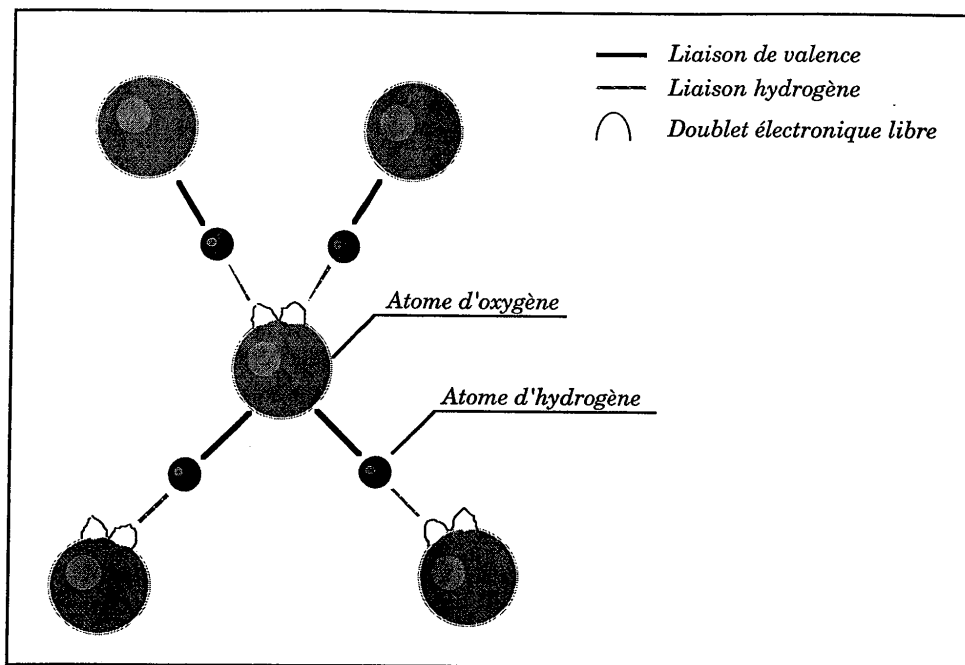


Figure I.18. : Principe de l'établissement de liaisons hydrogène, dans le cas simple et classique de la molécule d'eau.

On comprend bien, dès lors, que de nombreuses liaisons hydrogène puissent s'établir entre les molécules dopantes et la matrice de gel de nos matériaux. Elles peuvent apparaître entre les groupements -OH pendants des pores du gel et les atomes d'oxygène (ou d'azote) présents à la périphérie des colorants organiques classiques (tels que les rhodamines, et bien d'autres encore, comme on le verra plus loin) qui y sont encagés. Elles peuvent d'ailleurs également s'établir entre les atomes d'oxygène des ponts siloxane du gel et les groupements -OH, -NH, voire -ClH parfois présents sur ces mêmes molécules. De manière générale, les points d'ancrage potentiels pour les molécules dans leurs pores sont nombreux.

La présence de ces liaisons hydrogène peut d'ailleurs être mise en évidence par spectroscopie dans l'infra-rouge. Les vibrations atomiques sont à l'origine de l'absorption de la lumière dans cette partie du spectre électromagnétique, mais l'existence de nombreuses liaisons hydrogène dans un composé provoque l'apparition d'une raie tout à fait caractéristique et intense dans le spectre d'absorption dans l'infra-rouge de ce composé [Pauling 36]. Cette observation n'est

cependant pas aisée à réaliser pour des gels de silice dopés par des molécules organiques telles que la rhodamine, car les liaisons hydrogène n'y sont sans doute pas en nombre suffisant pour qu'une telle raie soit discernable.

Une des propriétés fondamentales des liaisons hydrogène est d'être stables à température ambiante, mais de pouvoir cependant être rompues sans trop d'effort. Les liaisons hydrogène peuvent ainsi se tordre ou se briser sous le simple effet des fluctuations thermiques du milieu ambiant et, bien sûr, sous l'action de contraintes plus fortes encore. C'est ainsi que peut s'expliquer le rôle crucial que jouent ces liaisons dans l'effet mémoire : elles sont suffisamment faibles pour pouvoir être rompues sans trop de difficultés par le couple orientationnel qu'exerce le champ électrique des impulsions lumineuses par effet Kerr optique, et suffisamment fortes pour préserver ensuite dans une large mesure l'orientation qui a été inculquée aux molécules. La lente relaxation de l'anisotropie induite est, elle, due à la rupture ou à la torsion spontanées de liaisons hydrogène sous le seul effet de l'agitation thermique, qui tendent à libérer quelques-unes des molécules jusqu'alors emprisonnées.

3.3. Commentaires

Voilà, semble-t-il, énoncés les phénomènes physiques qui donnent naissance à l'effet mémoire. Tout est-il explicité pour autant ? Il n'en est rien. On pourrait dire que tout commence plutôt, car bien des points demeurent encore dans l'ombre. L'effet mémoire, comme tout phénomène physique *réel*, ne peut se décrire complètement par quelques équations. Il met en jeu un matériau complexe, composite, en interaction avec une radiation lumineuse extrêmement particulière. La structure du gel, la nature des entités dopantes qu'il abrite n'influent-ils pas considérablement l'apparition de l'effet ? Qu'en est-il des interactions entre matrice hôte et dopants ? De la structure et des propriétés intrinsèques de la lumière excitatrice ? Jusqu'à présent, l'effet mémoire n'avait été observé que sur un seul type d'échantillon : **un colorant donné dans une matrice de xérogel donnée**. Pour trouver une réponse aux questions que nous venons de poser, il faudra au contraire étudier de multiples échantillons — diverses matrices, divers dopants —, voire modifier la nature des liens qu'entretiennent matrice et dopants, ou encore les caractéristiques de la radiation à l'origine de l'effet.

Deuxième Partie

Les facteurs qui gouvernent l'effet mémoire

1. Les outils d'étude de l'effet mémoire

1.1. Dispositif expérimental

a) Schéma général du montage

Pour étudier les caractéristiques de l'effet mémoire, il fallait un dispositif adapté à la mesure d'une biréfringence optique. Le principe général de ce montage a été donné plus haut. Détaillons-le maintenant. Ce montage est dérivé du montage classique "pompe et sonde", à cela près qu'aucune ligne à retard n'est incluse, puisqu'il s'agit d'effectuer des mesures en régime statique, et non dynamique. En effet, le fait que la biréfringence induite soit mémorisée par l'échantillon interdit l'usage d'un tel montage pour enregistrer la réponse impulsionnelle du xérogel dopé — sauf à modifier le dispositif pour, par exemple, s'assurer que chaque impulsion de pompe éclaire une zone vierge de l'échantillon. Notons cependant que, pour justement marquer la différence avec la technique dite de "pompe et sonde", nous emploierons plus volontiers dans la suite les termes d' "écriture" et de "lecture" pour désigner les rôles respectifs des radiations lumineuses employées.

Ainsi, la *figure II.1* présente en détail le montage expérimental pour l'étude de l'effet Kerr optique à mémoire. Les deux signaux d'écriture et de lecture sont focalisés sur une même portion de la surface de l'échantillon. Comme le montre la *figure II.1*, pour des raisons d'encombrement, les deux faisceaux ne sont pas spatialement superposés avant leur arrivée sur la lentille de focalisation. Aussi ne sont-ils plus colinéaires entre cette lentille et le xérogel dopé. Or, afin de détecter au mieux la biréfringence induite, il est indispensable de faire se recouvrir le plus possible ces deux faisceaux dans l'épaisseur du gel. C'est pourquoi, en pratique, les angles de repliement de la voie de lecture sont choisis aussi faibles que l'encombrement du montage le permet. Il y a par ailleurs une autre raison, plus cruciale encore, à cette disposition : hormis le cas d'une incidence normale, et en dehors des états de polarisation principaux TE et TM, les deux miroirs métalliques employés sur la voie de lecture modifient l'état de polarisation du faisceau de sonde. Réduire les angles de repliement nous permet donc de nous approcher au maximum de l'incidence normale et de ne pas trop affecter la polarisation de la lumière.

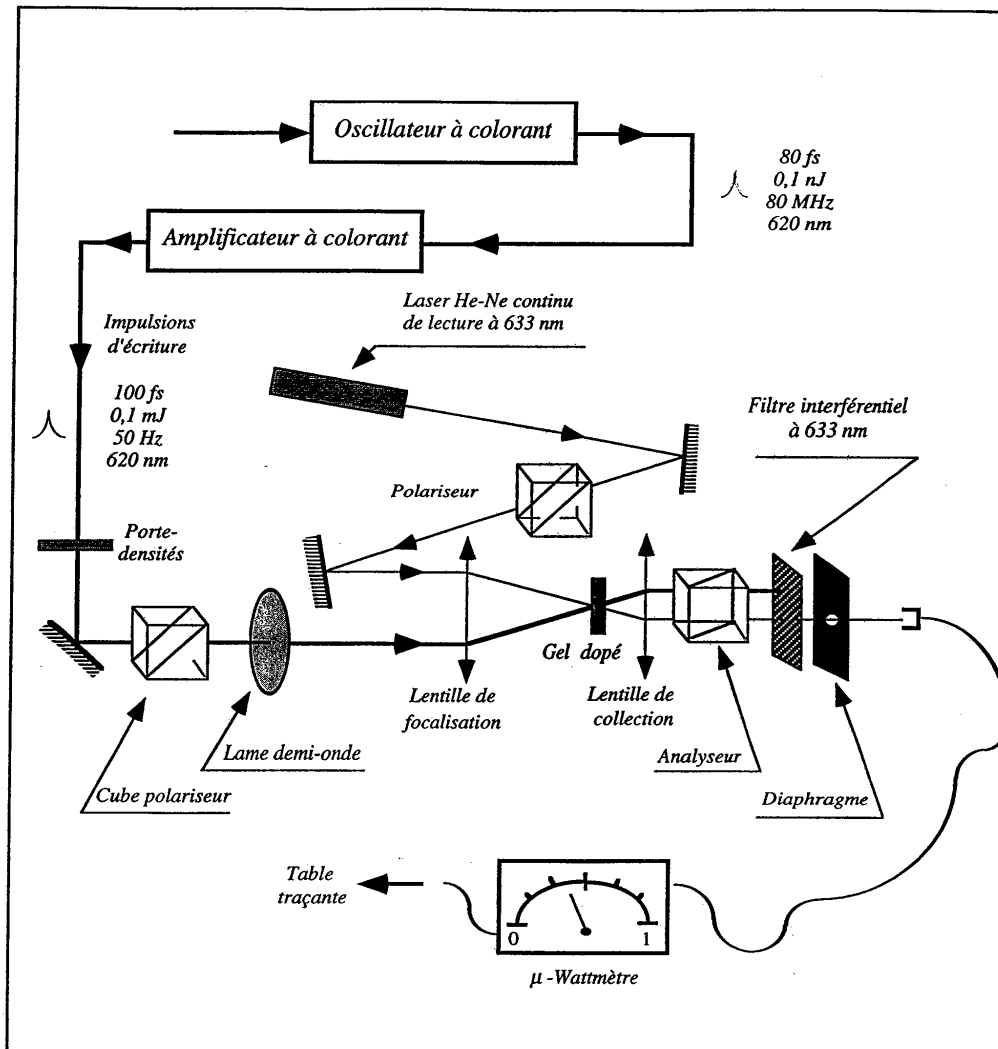


Figure II.1. : Détail du dispositif expérimental mis en place pour l'étude de l'effet mémoire

b) La voie d'écriture

Les impulsions ultra-brèves que nous utilisons sont produites par un oscillateur en anneau à blocage de modes passif, dont le milieu amplificateur est un

jet de colorant et la source d'excitation un laser continu à gaz argon. Un jet d'absorbant saturable permet l'obtention d'impulsions brèves. Plus précisément, le colorant utilisé pour l'amplification est la *rhodamine 6G* sous forme chlorure. Quant à l'absorbant saturable, il s'agit de *DODCI*.

De cette cavité en anneau sont extraites des impulsions d'environ 80 femtosecondes à la longueur d'onde de 620 nanomètres, avec un taux de répétition de quelque 80 mégahertz. L'énergie de ces impulsions étant néanmoins assez faible (de l'ordre de 0,1 nanojoule pour chaque impulsion), il est indispensable, pour une utilisation pratique, de les amplifier. Pour ce faire, on leur fait traverser quatre "étages" d'amplification, chacun d'entre eux étant composé d'une cuve de colorant (de la *sulforhodamine 640* en solution) "pompe" par un laser à néodyme Nd³⁺:YAG impulsif doublé en fréquence, émettant donc à 532 nanomètres. Les impulsions amplifiées résultantes possèdent alors une énergie d'au plus 100 microjoules et sont émises au taux de répétition qui est celui du laser à néodyme:YAG (jusqu'à 50 Hz). Elles sont légèrement allongées (de 100 à 200 femtosecondes).

À la sortie du dernier des étages d'amplification, le faisceau est polarisé rectilignement, à l'horizontale par rapport au référentiel du laboratoire. Pour pouvoir choisir les axes principaux d'anisotropie induits par les impulsions, il nous faut pouvoir jouer à volonté sur la direction de polarisation de ces impulsions. A cet effet, un cube polariseur est placé sur la voie d'écriture immédiatement après le dernier miroir de renvoi (*figure II.1*) : les impulsions sont certes polarisées rectilignement à la sortie du laser, mais les diverses réflexions qu'elles subissent affectent quelque peu leur degré de polarisation. Le rôle du cube polariseur est de leur assurer à nouveau une polarisation rectiligne. On le fait suivre d'une lame demi-onde ($\lambda/2$) à 620 nm, qui permet ensuite de modifier cette direction de polarisation. Au delà, les impulsions sont focalisées sur l'échantillon par une lentille commune aux voies d'écriture et de lecture. Le diamètre de la tache de focalisation est d'environ 50 à 150 microns.

c) La voie de lecture

Le faisceau de lecture est issu d'un laser continu à gaz hélium-néon émettant à la longueur d'onde de 632,8 nm. Il est amené en coïncidence avec le faisceau d'écriture dans l'échantillon. Nous avons choisi ici de le faire se propager dans la

même direction que ce dernier, juste avant l'incidence sur l'échantillon : ainsi, il est focalisé sur le gel par la même lentille que le faisceau d'écriture. Comme nous l'avons dit, afin d'optimiser le recouvrement des deux faisceaux focalisés, il est indispensable que ces derniers "attaquent" la lentille de focalisation en étant parallèles. D'autre part, le signal "utile" mesuré en fin de compte étant le flux lumineux transmis par la zone rendue biréfringente, il faut éviter les déperditions et faire en sorte que toute la fraction transmissible du faisceau de lecture soit effectivement transmise, c'est-à-dire, en pratique, que le faisceau de lecture soit, *au niveau de l'échantillon*, plus petit que le faisceau d'écriture.

Sur cette voie de lecture se trouve ce que nous appellerons une "cellule de mesure" : elle est constituée de deux polariseurs croisés (le second est appelé analyseur) entre lesquels sera intercalé l'échantillon à étudier. Lorsqu'aucun échantillon n'est encore placé entre le polariseur et l'analyseur croisés, on mesure un "zéro" de transmission, avec un **coefficient d'extinction** (le rapport d'intensités lumineuses $I_{transmise}/I_{incidente}$) de 10^{-5} très satisfaisant. En présence d'un échantillon localement biréfringent, la lumière transmise est recueillie par une lentille de collection. Cette dernière est disposée de manière à former un système afocal avec la lentille de focalisation. Le faisceau transmis, ainsi collimaté, est envoyé sur l'analyseur. Lors des mesures, une partie du faisceau d'écriture est diffusée par le gel biréfringent, et constitue un "bruit" de mesure que l'on élimine par le biais d'un filtre interférentiel centré sur la longueur d'onde du laser de lecture ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) et d'un diaphragme.

d) Les éléments annexes de la mesure

Les mesures de flux lumineux, tant incident que transmis, et tant impulsionnel (celui du faisceau d'écriture) que continu (faisceau de lecture) se font à l'aide de deux microwattmètres sensibles au centième de microwatt.

On fait varier l'énergie d'excitation en interposant, devant le faisceau d'écriture, un jeu de densités optiques neutres étalonnées, ou encore un coin photométrique que l'on déplace transversalement au faisceau.

Les signaux lumineux recueillis peuvent être transmis à une table traçante, reliée à la sortie analogique des microwattmètres de mesure. On en obtient ainsi des relevés graphiques. Nous avons également mis au point un logiciel d'acquisition

automatique de ces données, *via* un multimètre numérique. Cette procédure est implantée sur un micro-ordinateur.

1.2. Grandeurs descriptives du système

Toutes les mesures que nous effectuerons pour mieux comprendre l'effet mémoire peuvent être décrites par quelques relations simples. Ces équations nous permettent alors de déduire, à partir de quelques grandeurs expérimentales, certains paramètres intrinsèques au matériau, tant macroscopiques que microscopiques, qui gouvernent l'effet.

En pratique, nous mesurerons les flux de lumière qui se propagent à travers le système. Plus précisément, nous nous intéresserons à trois valeurs d'intensité lumineuse :

- I_{vide} , qui est l'intensité lumineuse mesurée après l'analyseur lorsque polariseur et analyseur sont parallèles et qu'aucun échantillon n'est intercalé. Cette valeur constitue une référence, ce qui nous permet de nous affranchir des pertes — par réflexion, notamment — provoquées par les polariseurs.
- $I_{linéaire}$, intensité transmise par l'échantillon isotrope placé entre polariseurs parallèles. La valeur de $I_{linéaire}$ est donc liée à la seule absorption du xérogel dopé à la longueur d'onde de sonde.
- I_{Kerr} , intensité mesurée en configuration de Kerr, c'est à dire lorsque polariseur et analyseur sont croisés. Lorsque le milieu intermédiaire entre ces deux polariseurs est isotrope, I_{Kerr} est idéalement nulle.

À partir de ces trois valeurs, il nous est alors possible de définir des caractéristiques intrinsèques au système, indépendantes de la quantité d'énergie lumineuse apportée par le faisceau de lecture. Il s'agit de trois coefficients de transmissions énergétiques, que nous désignerons sous les noms de coefficients de transmission linéaire, de transmission de Kerr et de transmission totale. Le coefficient de transmission linéaire, $T_{linéaire}$, est simplement donné par le rapport :

$$T_{linéaire} = \frac{I_{linéaire}}{I_{vide}} , \quad (II.1)$$

et ne dépend, on l'a dit, que de l'absorption linéaire de l'échantillon dopé et des pertes par réflexion. Ces pertes par réflexion sont en fait ici comparables à celles de la réflexion vitreuse, les xérogels de silice étant proches, par leur structure, du verre "classique".

Le coefficient de transmission de Kerr, T_{Kerr} , traduit l'apparition d'une anisotropie au sein de l'échantillon, et donc d'une biréfringence optique. Nous reviendrons plus loin en détail sur la théorie de l'effet Kerr. On montre toutefois [Born & Wolf 59] que, pour une biréfringence donnée, la valeur de T_{Kerr} atteint un maximum lorsque l'axe extraordinaire du milieu uniaxe induit par effet Kerr est la bissectrice des axes des polariseurs croisés (*figure II.4*). Ce coefficient de transmission s'écrit alors :

$$T_{Kerr} = \sin^2\left(\frac{\delta\phi}{2}\right) = \sin^2\left(\frac{\pi e \Delta n}{\lambda}\right). \quad (II.2)$$

On désigne ici par $\delta\phi$ le déphasage, imposé par le milieu biréfringent, entre les deux composantes du vecteur déplacement électrique $\vec{D}$ se propageant respectivement le long des axes rapide et lent du système. Ce déphasage s'exprime en fonction des caractéristiques du milieu — sa biréfringence Δn , son épaisseur e — et, bien sûr, de la longueur d'onde λ de la lumière qui vient sonder ce milieu. Expérimentalement, T_{Kerr} n'est autre que le rapport des intensités I_{Kerr} et $I_{linéaire}$ et ne dépend que de la non-linéarité induite dans le gel :

$$T_{Kerr} = \frac{I_{Kerr}}{I_{linéaire}} \quad (II.3)$$

Le coefficient de transmission total T_{totale} , lui, tient compte aussi bien de cette non-linéarité que des pertes, par absorption linéaire au sein du matériau, et par réflexion aux interfaces de l'échantillon. Il est simplement le produit des deux précédents coefficients de transmission :

$$T_{totale} = T_{linéaire} \times T_{Kerr} = \frac{I_{Kerr}}{I_{vide}}. \quad (II.4)$$

En pratique, ce coefficient de transmission total joue un rôle des plus importants. En effet, si l'on envisage d'utiliser l'effet mémoire à des dispositifs expérimentaux tels que modulateurs optiques, guides d'ondes, etc., il ne faut pas

perdre de vue le nécessaire compromis qu'il s'agit de trouver entre transmission linéaire et transmission induite par effet Kerr. Nous verrons plus loin que cette dernière augmente — et c'est logique — avec la quantité de molécules optiquement actives introduites dans la matrice de xérogel. Mais, ce faisant, nous accroissons l'absorption linéaire du système, ce qui va à l'encontre des applications envisagées. Le coefficient T_{totale} donne une valeur quantitative au compromis qu'il nous faut atteindre.

Pour finir, le calcul des coefficients de transmission introduits ci-dessus nous permet de remonter aux paramètres intrinsèques des propriétés optiques du matériau. Du point de vue macroscopique, d'abord, nous pouvons estimer la valeur absolue de la biréfringence optique induite dans le xérogel dopé, en inversant l'équation (II.4). Du point de vue microscopique, la donnée de T_{Kerr} et de $T_{linéaire}$ permet d'approcher de la polarisabilité linéaire α des molécules dopantes, ainsi que de leur coefficient d'absorption σ , à la longueur d'onde d'étude.

Ainsi, la biréfringence induite Δn , déduite de T_{Kerr} , est liée à la polarisabilité linéaire α , à la longueur d'onde du faisceau de lecture, par :

$$\Delta n = \alpha C S , \quad (II.5)$$

où C désigne la concentration volumique en espèces dopantes présentes dans le gel, et S un **paramètre d'ordre** décrivant l'alignement induit par effet Kerr. Rappelons la définition mathématique de ce dernier paramètre [Peterlin 39], [Mortazavi 89]. Si l'on repère par θ l'orientation d'une molécule de l'échantillon avec une direction de référence (on peut par exemple choisir pour θ l'angle que fait le moment dipolaire permanent de la molécule avec cette direction fixe), alors le paramètre d'ordre S sera défini par :

$$S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} , \quad (II.6)$$

où $\langle \cos^2 \theta \rangle$ représente la moyenne, sur l'ensemble des molécules de l'échantillon, des valeurs de $\cos^2 \theta$, et s'exprime donc selon :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{N_{gel}} \int \cos^2 \theta dN(\theta). \quad (II.7)$$

N_{gel} désigne le nombre total de molécules optiquement actives présentes au sein du xérogel dopé, et $dN(\theta)$ est le nombre de molécules dont l'orientation est comprise entre θ et $\theta+d\theta$.

Le paramètre d'ordre traduit la qualité de l'anisotropie localement induite par les impulsions optiques. Dans un milieu isotrope, S prend la valeur 0, ce qui traduit le fait qu'il n'existe aucun ordonnancement dans le milieu. Lorsque l'on provoque une anisotropie d'alignement, S augmente, jusqu'à atteindre la valeur 1 pour un milieu parfaitement ordonné. En pratique, nous verrons que nous ignorons si l'ordre atteint par effet mémoire est effectivement parfait. C'est pourquoi les valeurs que nous calculerons par la suite pour α , ne sont que des estimations.

Quant au coefficient d'absorption σ des espèces dopantes à la longueur d'onde de sonde, il se déduit de la loi de Lambert-Beer :

$$T_{\text{linéaire}} = \rho e^{-\sigma C e}, \quad (II.8)$$

où e désigne l'épaisseur géométrique de l'échantillon, tandis que ρ est un facteur rendant compte des pertes par réflexion sur chacune des faces du gel — pertes que l'on estime à 4% sur chaque face, sans tenir compte des phénomènes d'interférence entre faces. Classiquement, nous prendrons donc ρ égal à 0,92.

1.3. Paramètres caractéristiques de l'effet mémoire

Les études que nous avons menées, afin de mieux comprendre l'effet mémoire observé dans des xérogels dopés, sont avant tout des études comparatives. De manière générale, il s'agit ici, pour établir l'importance d'un paramètre expérimental, de mener une comparaison entre diverses situations où l'on a fait varier ce paramètre.

Aussi est-il essentiel de préciser d'emblée les critères de cette comparaison, en les choisissant aussi objectifs — et aussi quantitatifs — que possible. Les deux premiers de ces critères découlent directement des deux principales qualités que l'on attend d'une mémoire optique : la biréfringence optique atteinte, notée Δn_{sat} , et

la durée de mémorisation de cette biréfringence une fois les impulsions responsables de l'anisotropie d'alignement interrompues.

Pour ce second critère, nous donnerons souvent la fraction de Δn_{sat} qui demeure observable après un laps de temps donné de relaxation. Une autre manière de décrire la relaxation thermique des molécules est de calculer les constantes de temps du processus. Ce calcul n'est pas toujours immédiat, car il repose sur des hypothèses dont la validité est parfois sujette à caution. La plus simple des démarches consiste à supposer une relaxation monoexponentielle en $e^{-t/\tau}$ (où τ est la constante de temps caractéristique de la relaxation), voire multi-exponentielle selon une combinaison linéaire de n termes exponentiels (avec des constantes de temps $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$). Cette méthode fonctionne parfois, mais dans bien des cas, l'interpolation sera assez mauvaise, surtout en début de relaxation. En effet, les termes exponentiels simples rendent souvent mal compte des interactions complexes dont les milieux composites mésoscopiques sont le siège.

Cependant, on peut arriver à une assez bonne comparaison des échantillons en étudiant leur relaxation à long terme. Si l'on donne une représentation semi-logarithmique des cinétiques de désalignement orientationnel $\log \Delta n = f(t)$, on s'aperçoit qu'elles deviennent pratiquement linéaires au bout des premières heures de relaxation (*figure II.2*). Il est alors aisé de calculer la pente ξ de la droite correspondante, ainsi que la valeur Δn_0 prise à l'intersection de cette droite et de l'axe des ordonnées. La pente ξ permet de remonter à la constante de temps $\tau = 1/\xi$ de relaxation à long terme, pratiquement monoexponentielle, et donne une bonne indication de l'évolution du système — décroissance rapide ou comportement quasi-asymptotique. Δn_0 apporte des enseignements sur la phase de relaxation rapide généralement constatée expérimentalement. Ramenée à une fraction $\rho_0 = \Delta n_0 / \Delta n_{sat}$ exprimée en pour cent, elle traduit la proportion de molécules dont le désalignement a lieu dès les premières minutes de relaxation.

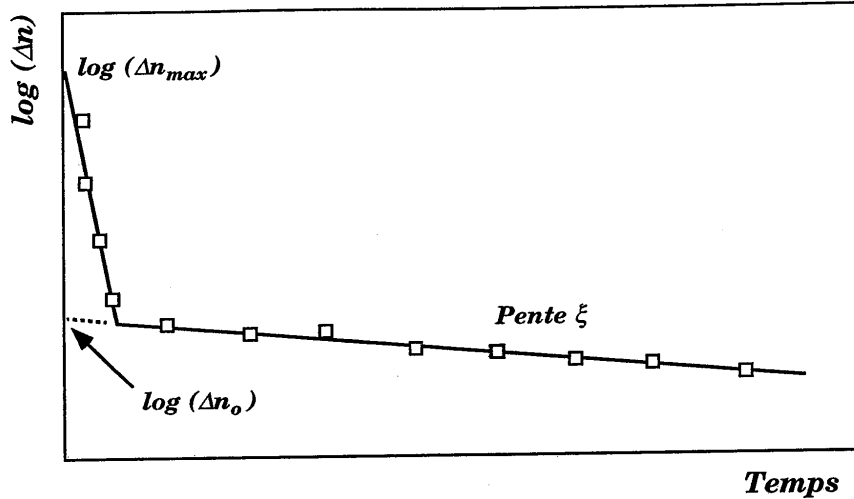


Figure II.2 : Représentation schématique semi-logarithmique d'une cinétique de relaxation classique de l'anisotropie moléculaire photo-induite. Introduction des paramètres caractéristiques repris tout au long de l'étude.

Toutefois, à l'instar des études menées depuis quelque 25 ans, et notamment sur les polymères amorphes [Hampsch 89, Dhinojwala 93], pour modéliser quantité de phénomènes (relaxation diélectrique, diffusion quasi-élastique de la lumière, relaxation volumique, etc.), on peut encore faire appel à l'équation [Kohlrausch 1847], [Williams 70] dite de Kohlrausch-Williams-Watts (équation KWW) :

$$y = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_w}\right) \quad (II.9)$$

où y est la grandeur mesurant la relaxation (ici, ce pourra être la biréfringence mesurée, ou bien la fraction résiduelle de Δn_{sat} , par exemple), et τ et β_w sont les paramètres KWW. Le terme d'"exponentielle étirée" (stretched exponential) est également souvent employé. Physiquement, cette équation traduit une distribution continue de temps de relaxation, et cela peut être relié à la notion de distribution d'interactions, ou encore de distribution d'environnements moléculaires, notion sur

laquelle nous reviendrons. τ est ici encore un temps caractéristique de relaxation. Le paramètre β_w , lui, peut prendre toutes les valeurs entre 0 et 1. Son interprétation physique est discutée, mais on pense généralement que β_w reflète soit la largeur de la distribution de temps de relaxation, soit une certaine coopérativité des processus de relaxation. $\beta_w = 1$ indique une relaxation monoexponentielle simple.

Aux deux premiers paramètres caractéristiques décrits ci-dessus, nous pouvons ajouter les spectres d'absorption — dans le domaine visible de longueurs d'onde — des dopants encagés dans leurs matrices. Les déplacements de ces spectres, d'un échantillon à l'autre, nous renseigneront sur l'intensité des interactions entre dopants et matrice. De même, pour certaines expériences, nous donnerons les cinétiques d'alignement des espèces dopantes, c'est à dire les graphes $\Delta n = f(N_{imp})$, où N_{imp} désigne le nombre d'impulsions auxquelles l'échantillon a été soumis. Ces cinétiques sont riches d'enseignement sur la mobilité des dopants dans leurs pores.

Ces paramètres définis, nous allons pouvoir nous lancer dans l'étude des origines de l'effet mémoire. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au comportement de différentes molécules organiques piégées dans une même matrice solide de xérogel.

2. Influence de la nature du dopant

2.1. Propriétés comparées de quelques molécules organiques

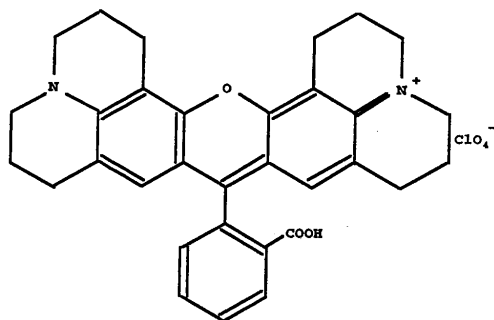
a) Les molécules étudiées

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à une série de *colorants organiques* classiques, fortement polarisables. Tous ont été dispersés dans la même matrice mixte d'oxydes de silicium et de zirconium dans un rapport molaire de 4 pour 1. Comme nous l'avons vu, le précurseur du silicium est le tétraéthoxysilane $Si(OEt)_4$ ou TEOS, celui du zirconium, le tétrabutoxyde de zirconium $Zr(Obu)_4$.

Un premier groupe de colorants étudiés est celui des *rhodamines*, une famille de la catégorie des colorants xanthéniques, apparentés à la fluorescéine. Ces molécules, connues de longue date pour leurs propriétés de fluorescence, sont, comme le montrent leurs représentations planes, construites sur un tronc commun, sur la base de cycles carbonés accolés, ce qui autorise une très forte délocalisation électronique. De plus, on note la présence, sur ces cycles, de groupes substituants donneurs ou accepteurs d'électrons. Tout cela confère à ces molécules une très grande polarisabilité et surtout un important moment dipolaire permanent. Sous l'action des impulsions lumineuses d'écriture, le moment dipolaire induit sera lui aussi notable. Les rhodamines sont donc de bonnes candidates, a priori, à l'obtention d'une forte anisotropie.

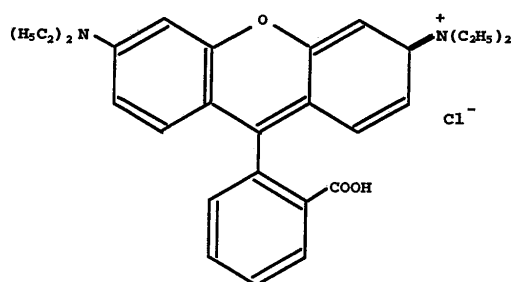
Nous avons figuré ci-dessous les représentations planes de ces molécules. Les noms en caractères gras sont ceux que nous avons employés dans ce mémoire. Les noms en italique sont d'autres dénominations commerciales, parfois employées pour ces colorants.

- la rhodamine 640,



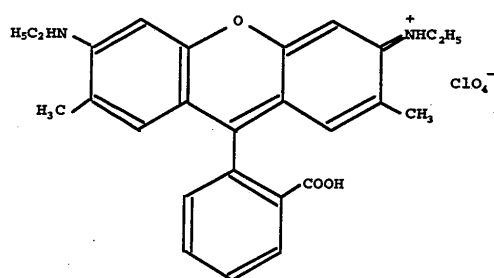
Rhodamine 640
Rhodamine 101

- la rhodamine B,



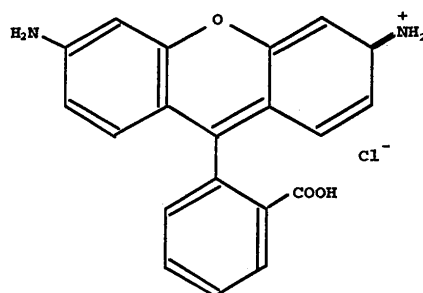
Rhodamine B
Rhodamine 610
Pilot 578

- la rhodamine 19,



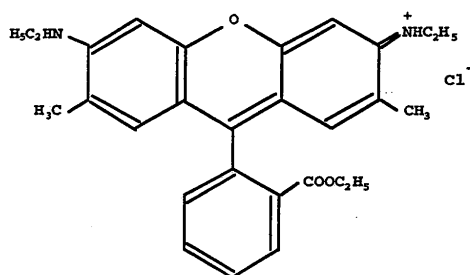
Rhodamine 19
Rhodamine 575

- la rhodamine 110,



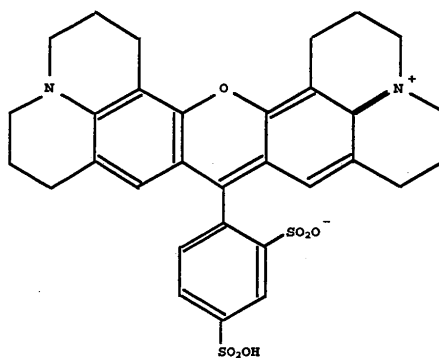
Rhodamine 110
Rhodamine 560

- la rhodamine 6G chlorure,



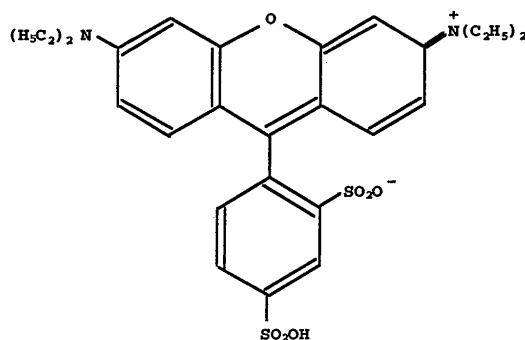
Rhodamine 6G
Rhodamine 590
Pilot 559

- la sulforhodamine 101 hydratée,



Sulforhodamine 101
Sulforhodamine 640

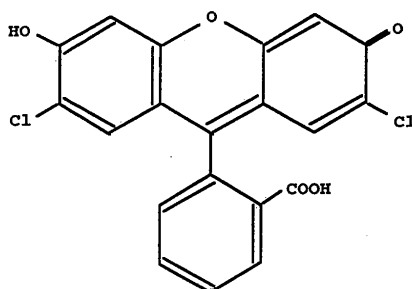
- le **Kiton Red 620**,



Kiton Red 620
Kiton Red S
Xylene Red B

Ajoutons à cette famille une molécule dont les rhodamines ont été, notamment au XIX^e siècle, dérivées par l'industrie chimique :

- la **fluorescéine 548**, pour laquelle les substituants nitrés des rhodamines sont remplacés par des groupements =O et -OH. On notera aussi, en position ortho de ces derniers, des groupements chlorure -Cl. Ce colorant peut entre autres être utilisé comme indicateur fluorescent de pH.

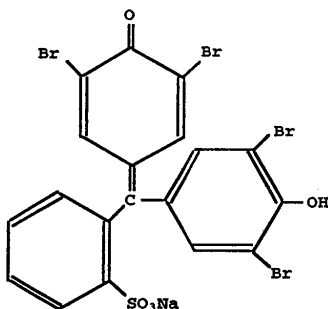


Fluorescéine 548
Fluorescéine 27

Quelques autres molécules organiques ont été étudiées, en vertu de leur forte délocalisation électronique qui, a priori, en faisaient de bonnes prétendantes à une

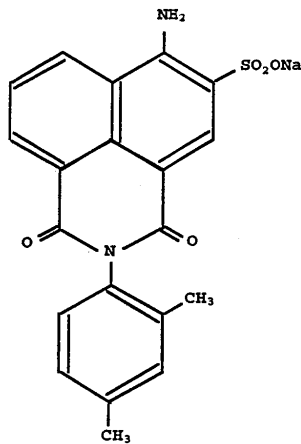
forte anisotropie induite par effet Kerr optique. Citons ainsi des molécules déjà bien connues pour leurs propriétés optiques, la plupart d'entre elles étant depuis longtemps employées comme "colorants laser" :

- le **bleu de bromophénol**, et son dérivé,
- le **bleu de bromophénol hydraté**, molécule comportant trois cycles benzéniques mono- ou poly-substitués disposés autour d'un atome de carbone central.



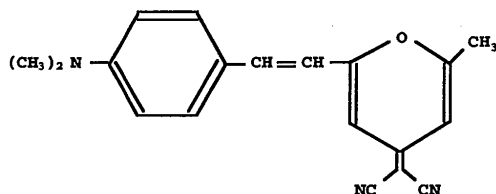
Bleu de bromophénol hydraté

- la **Brilliant Sulfaflavin**,

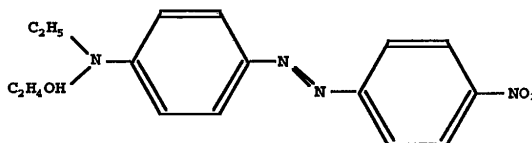


Brilliant Sulfaflavin
Pilot 512

- le **DCM**, une molécule présentant une fonction **dicyanométhylène**, elle aussi employée comme milieu amplificateur pour des lasers à colorant

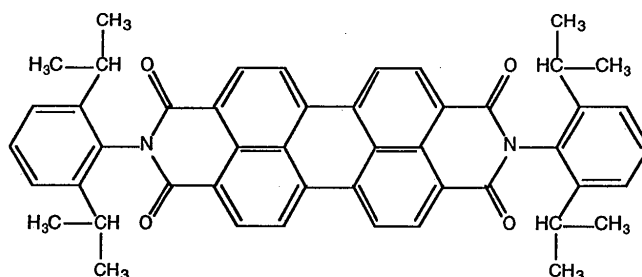
**DCM**

- le **disperse red 1** ou **DR1**, un colorant dérivé de l'azobenzène, connu par ailleurs pour ses propriétés de photoisomérisation *trans-cis-trans* — notamment en matrices polymériques organiques telles que le PMMA [Sekkat 93], [Dumont 95] — lorsqu'il est excité près du maximum de sa bande d'absorption principale.

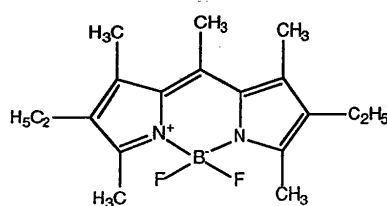
**Disperse Red 1**

Par ailleurs, par le biais des études menées, au sein du laboratoire, sur les colorants pour lasers solides accordables, nous avons été amenés à nous intéresser à deux nouvelles molécules : le *pérylène 766* et le *pyrrométhène 567*. Ces colorants font l'objet d'un très fort engouement de la part d'industriels tels que BASF, de par leur remarquable stabilité. Que ce soit pour les peintures automobiles ou pour les couleurs vives des jouets, leur faible dégradabilité constitue un atout. Il nous a semblé qu'elle pouvait également favoriser leur emploi comme milieux amplificateurs dans des cavités résonnantes. Ces molécules sont en effet fortement polarisables, et de récents résultats ont montré qu'elles pouvaient largement dépasser les performances, comme "colorants laser", de molécules usuelles telles que les rhodamines. Leur forte polarisabilité en faisant également de bonnes

candidates à l'effet mémoire, nous avons étudié ces espèces dispersées, comme les molécules précédentes, dans une matrice mixte d'oxydes de silicium et de zirconium.



Pérylène 766



Pyrrométhène 567

Il est essentiel de noter que les concentrations en espèces dopantes que nous indiquerons tout au long de ce mémoire seront celles des dopants *dans le sol initial*, car il est très délicat de les connaître avec précision dans le gel final. En effet, le rétreint consécutif à la prise en masse de la matrice réduit le volume total du xérogel par rapport au volume occupé par le sol d'un facteur important. Jean-Pierre Boilot et son équipe donnent en général une valeur approximative de 10 pour ce facteur, ce qui nous fournit une estimation de la concentration réelle en espèces dopantes dans le gel.

Ainsi, pour les échantillons étudiés, les concentrations en colorant, *dans le sol initial*, étaient les suivantes :

<i>Rhodamine 640</i>	6.10^{-4} mol/l
<i>Rhodamine B</i>	6.10^{-4} mol/l
<i>Rhodamine 19</i>	6.10^{-4} mol/l
<i>Rhodamine 110</i>	6.10^{-4} mol/l
<i>Rhodamine 6G chlorure</i>	6.10^{-4} mol/l
<i>Sulforhodamine 101 hydratée</i>	2.10^{-4} mol/l
<i>Sulforhodamine 101 hydratée</i>	6.10^{-4} mol/l
<i>Kiton Red 620</i>	6.10^{-4} mol/l
<i>Fluorescéine 548</i>	6.10^{-4} mol/l
<i>Bleu de bromophénol</i>	6.10^{-4} mol/l
<i>Bleu de bromophénol hydraté</i>	6.10^{-4} mol/l
<i>Brilliant sulfaflavin</i>	2.10^{-4} mol/l
<i>DCM</i>	6.10^{-4} mol/l
<i>Disperse red 1 (DR1)</i>	4.10^{-4} mol/l
<i>Pérylène 766</i>	2.10^{-4} mol/l
<i>Pyrrométhène 567</i>	6.10^{-4} mol/l

D'une manière générale, pour la cohérence de l'étude, nous nous sommes efforcés de travailler à concentrations identiques pour tous les colorants. Toutefois, pour certains d'entre eux (*Brilliant sulfaflavin*, *DR1* ou *pérylène 766*), la solubilité de la molécule dans le sol a été un facteur limitatif.

Par ailleurs, ainsi que le montrent leurs spectres d'absorption (*cf. Annexe I*), ces diverses molécules ont été choisies de telle sorte que la longueur d'onde des impulsions d'excitation (620 nm) se situe dans le flanc supérieur de leur bande d'absorption principale dans le visible, assez loin de λ_{max} — qui est la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale. L'essentiel de l'intensité lumineuse apportée par ces impulsions doit en effet servir à l'alignement des molécules, et non être dissipé par absorption. Quant au choix de la longueur d'onde de sonde ($632,8 \text{ nm}$), il vise à ménager le meilleur compromis possible entre biréfringence mesurable et transparence linéaire des matériaux étudiés. C'est pourquoi cette longueur d'onde est également située dans le flanc droit de la bande d'absorption principale des espèces dopantes.

b) Mesure des biréfringences optiques photo-induites

Pour chacun des colorants présentés ci-dessus, le graphe caractéristique donnant la valeur de la biréfringence Δn induite en fonction de l'énergie E_{inc} du faisceau d'écriture a été établi. Rappelons qu'à chaque valeur d'énergie impulsionnelle reportée en abscisse est associée, en ordonnée, la valeur Δn_{max} atteinte par la cinétique d'alignement des molécules. Le *maximum maximorum* des biréfringences optiques mesurées sur un échantillon donné est appelé Δn_{sat} . La figure II.3 présente un de ces graphes, typique de l'effet mémoire. On y distingue nettement les quatre domaines d'évolution décrits en Première Partie (numérotés 1, 2, 3 et 4).

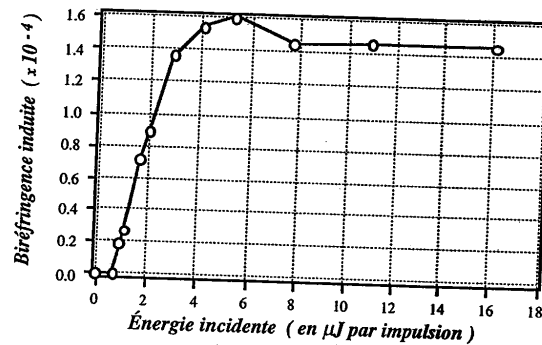


Figure II.3. : Réponse caractéristique $\Delta n = f(E_{inc})$ d'un gel mixte d'oxydes de silicium et de zirconium dopé par des molécules de Kiton Red 620.

Les réponses caractéristiques de chacun des échantillons étudiés ont été obtenues dans les mêmes conditions expérimentales : à l'aide d'impulsions femtoseconde d'une durée d'environ 175 fs, émises à la longueur d'onde de 620 nm et à un taux de répétition de 50 Hz, et focalisées sur une surface d'une centaine de microns de diamètre. Chaque point de la réponse caractéristique reportée ci-dessus correspond à une zone de l'échantillon initialement vierge — c'est à dire isotrope.

Pour chacun de ces points, il a fallu plusieurs milliers de tirs, en règle générale, avant que soit atteinte la valeur de biréfringence Δn_{max} . Les cinétiques d'alignement moléculaire étant recueillies et tracées en temps réel sur un enregistreur, il est relativement aisé de déterminer la limite asymptotique Δn_{max} de ces courbes de Langevin. Comme on pourrait s'y attendre, il faut d'autant plus

d'impulsions excitatrices pour atteindre ce maximum que l'énergie des impulsions est faible.

Le tableau II.1 présente les valeurs de Δn_{sat} obtenues pour chaque molécule dopante. Nous avons également précisé la concentration en colorant dans le sol initial C_{sol} (en mol/l), le coefficient de transmission induite par effet Kerr, T_{Kerr} , mesuré entre polariseur et analyseur croisés, et l'épaisseur e de l'échantillon (en mm). Nous avons en outre relevé le coefficient de transmission linéaire, $T_{linéaire}$, mesuré entre polariseur et analyseur parallèles, et bien sûr avant tout alignement des moments dipolaires dans l'échantillon. Cette donnée nous rappelle la nécessité du compromis nécessaire, d'un point de vue pratique, entre l'anisotropie que l'on peut induire et la transparence du gel dopé. Le coefficient de transmission totale T_{totale} , produit de la transmission induite par la transmission linéaire, est un bon indicateur de ce compromis.

Molécule dopante	C_{sol} (mol/l)	$T_{linéaire}$ (%)	T_{Kerr} (%)	T_{totale} (%)	e (mm)	Δn_{sat} ($\times 10^{-5}$)
Kiton Red 620	6.10^{-4}	50,0	35,4	17,7	0,80	1,60
Rhodamine B	6.10^{-4}	76,0	25,7	19,5	0,94	1,14
Rhodamine 19	6.10^{-4}	84,6	14,9	12,6	0,70	1,14
Sulforhod. 101	6.10^{-4}	52,5	10,5	5,5	0,66	1,00
Rhodamine 640	6.10^{-4}	76,5	16,8	12,8	0,92	0,92
Fluorescéine 548	6.10^{-4}	87,1	15,3	13,3	0,92	0,88
Rhodamine 110	6.10^{-4}	81,2	12,4	10,1	0,90	0,81
Rhodamine 6G Cl	6.10^{-4}	82,0	10,0	8,2	0,90	0,72
Sulforhodamine 101	2.10^{-4}	80,1	1,1	0,88	0,63	0,34
Bleu de brom. hyd.	6.10^{-4}	76,4	1,5	1,1	0,75	0,33
Bleu de brom.	6.10^{-4}	71,0	2,0	1,4	0,96	0,30
DCM	6.10^{-4}	73,6	1,3	0,96	0,92	0,25
DR1	4.10^{-4}	70,1	0,7	0,49	0,86	0,20
Brill. sulfaflavin	2.10^{-4}	90,0	0,25	0,23	0,70	0,14
Pérylène 766	2.10^{-4}	55,6	2,0	1,1	0,70	0,4
Pyrrométhène 567	6.10^{-4}	56,3	0	0	0,92	0

Tableau II.1. : Mesures expérimentales effectuées sur chacun des colorants organiques étudiés. Tous les colorants ont été encagés dans la même matrice mixte de silice et de zircone, dans la proportion molaire $[Si]/[Zr] = 4$.

D'ores et déjà, nous pouvons distinguer plusieurs types de molécules, suivant la valeur de Δn_{sat} atteinte :

- D'abord, presque tous les colorants de la famille des rhodamines, qui, dans l'ensemble, présentent les meilleures biréfringences induites (à l'exception de la *rhodamine 110* et de la *rhodamine 6G chlorure*). Les rhodamines "soufrées", notamment, offrent une grande aptitude à l'obtention d'une forte biréfringence dans des matrices de xérogel. L'une d'elles, le *Kiton Red 620*, se détache nettement du lot, alors que *rhodamine B*, *rhodamine 19*, *sulforhodamine 101* et *rhodamine 640* suivent. Il faut cependant inscrire au passif des sulforhodamines leur moins bonne transparence : la *sulforhodamine 101*, par exemple, malgré une biréfringence induite notable, ne possède qu'une transmission totale de 5,5 %, ce qui est faible pour des applications pratiques. Parmi les trois rhodamines présentant une valeur de Δn_{sat} appréciable, la comparaison, y compris en tenant compte de la transmission totale, donne l'ordre de préférence suivant : *rhodamine B*, *rhodamine 19* et *rhodamine 640*.

- Suivent quelques colorants aux potentialités moindres dans ce type de matrice : deux rhodamines moins "performantes" que les précédentes, la *rhodamine 110* et la *rhodamine 6G chlorure*, ainsi que la *fluorescéine 548*, de structure proche, on l'a vu, de celle des rhodamines.

- Puis des molécules qui, au moins dans cette matrice, ne mènent qu'à de faibles biréfringences : le *bleu de bromophénol* et son homologue hydraté, ainsi que le *DCM*, la *Brilliant Sulfaflavin* et le *DR1*.

- Enfin viennent les molécules de *pérylène 766* et de *pyrrométhène 567*. Les valeurs de biréfringence optique atteintes avec ces deux molécules sont l'une et l'autre, mais à titre différent, extrêmement intéressantes. Si en effet l'on ramène ces résultats à la concentration en colorant de la plupart des échantillons étudiés jusqu'à présent (6.10^{-4} mol/l), on constate que la matrice dopée par des molécules de *pérylène 766* approche les meilleures performances des molécules distinguées ci-dessus : $\Delta n_{sat} = 1,2.10^{-4}$, en rappelant que Δn est proportionnelle à la concentration en espèces dopantes. Ce qui est remarquable, en revanche, c'est que la matrice

dopée par des molécules de *pyrrométhène 567* ne conduit à aucune anisotropie moléculaire mesurable.

Cette première discrimination étant faite, nous pouvons maintenant comparer nos colorants selon le second critère que nous nous sommes fixé, celui de la stabilité de l'alignement moléculaire.

c) Tenue temporelle de l'alignement moléculaire

Une cinétique typique de relaxation thermique de l'anisotropie induite est présentée *figure II.4*.

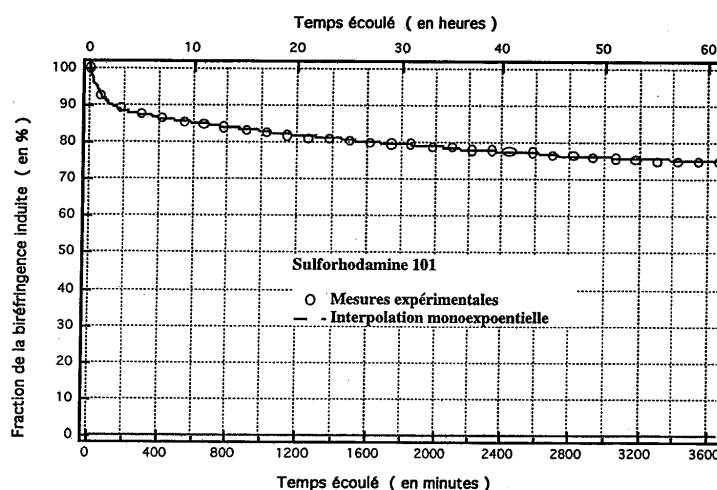


Figure II.4. : Cinétique caractéristique de relaxation moléculaire après alignement : exemple des molécules de sulforhodamine 101.

D'une manière générale, on observe une très rapide chute de la biréfringence induite dans les premiers instants, dès que le faisceau d'écriture est interrompu. Cette phase correspond aux molécules les plus faiblement attachées à la matrice de gel après alignement. Dès que la cause de leur alignement cesse, elles relaxent rapidement pour rejoindre une position plus stable énergétiquement. La phase de décroissance à long terme (plusieurs heures, au moins) traduit le désalignement progressif des molécules plus solidement tenues (par un plus grand nombre de

liaisons hydrogène, par exemple), ou mieux “freinées” par leur entourage (l’encombrement stérique de leurs voisines immédiates étant plus important) que les autres.

Le tableau II.2 présente les résultats collectés pour toutes nos molécules de colorants, encagées dans la même matrice mixte de zircone et de silice en proportion 1:4. Pour comparaison, nous avons choisi de donner les temps au bout desquels, à partir d’une valeur initiale donnée — qui est celle de Δn_{sat} —, la transmission a décru de 10, 20, 25 et 50%. Nous avons ajouté au tableau le niveau atteint lorsque l’enregistrement a été interrompu, ce qui n’est qu’indicatif, car tous les enregistrements n’ont pas été effectués sur la même durée. C’est ce qu’indique la colonne “reste final”.

Molécule dopante	C_{sol} (mol/l)	90 % de Δn_{sat} après...	80 % de Δn_{sat} après...	75 % de Δn_{sat} après...	50 % de Δn_{sat} après...	Reste “final”
Sulforh. 101	2.10^{-4}	20 min	3 h	6 h 30	>> 60 h	60 % ^a
Sulforh. 101	6.10^{-4}	45 min	2 h 30	3 h 45	>> 6 h	72 % ^d
Rh. 640	6.10^{-4}	6 min	30 min	1 h 15	> 15 h	55 % ^c
Kiton Red 620	6.10^{-4}	5 min	15 min	18 min	2 h	18 % ^c
DCM	6.10^{-4}	30 s	12 min	15 min	2 h 15	14 % ^a
Rh. 19	6.10^{-4}	30 s	8 min	14 min	2 h 50	29 % ^c
Fluoresc. 548	6.10^{-4}	45 s	7 min	10 min	5 h	41 % ^b
Rh. B	6.10^{-4}	15 s	3 min	5 min	1 h	8,5 % ^a
Rh. 6G Cl	6.10^{-4}	5 s	35 s	3 min 40	1 h	38 % ^e
Rh. 110	6.10^{-4}	3 s	2 min	3 min	35 min	24 % ^c
Brillant Sulf	2.10^{-4}	3 s	20 s	26 s	6 min 30 s	18 % ^b
Bro. Blue Na	6.10^{-4}	3 s	6 s	12 s	50 min	30 % ^c
Bromo. Blue	6.10^{-4}	1 s	5 s	10 s	5 min	12 % ^c
DR1	4.10^{-4}	< 1 s	id.	1 s	2 min	15 % ^c
Pérylène 766	2.10^{-4}	50 min	72 h	>> 72 h	>> 72 h	80 % ^f

^a : après 60 h, ^b : après 24 h, ^c : après 15 h, ^d : après 6 h, ^e : après 2 h, ^f : après 72 h

Tableau II.2. : Relaxation de l'anisotropie d'alignement : valeurs expérimentales relevées pour chacune des molécules étudiées.

Le *tableau II.3* permet de compléter cette étude, en termes, cette fois-ci, de constantes de temps de relaxation. Nous y avons figuré les deux paramètres caractéristiques obtenus en interpolant les cinétiques de relaxation à long terme : la fraction $\rho_0 = \Delta n / \Delta n_{sat}$, en pour cent, de biréfringence **perdue** dès les premières minutes, et la constante de temps $\tau = 1/\xi$ de la décroissance à long terme, quasi monoexponentielle.

Molécule dopante	C_{sol} (mol/l)	ρ_0 (%)	τ (en h)
Sulforhodamine 101	2.10^{-4}	15,2 %	457 h 46 min
Rhodamine 640	6.10^{-4}	20,5 %	272 h 58 min
Fluorescéine 548	6.10^{-4}	29,8 %	197 h
Rhodamine 19	6.10^{-4}	30 %	56 h 11 min
Kiton Red 620	6.10^{-4}	34,5 %	33 h 47 min
Bromoph. Blue No.	6.10^{-4}	35,8 %	106 h 35 min
Rhodamine 110	6.10^{-4}	42,9 %	92 h 21 min
Brilliant Sulfoflavin	2.10^{-4}	50,5 %	160 h 29 min
Rhodamine B	6.10^{-4}	52,9 %	129 h 48 min
DCM	6.10^{-4}	53,2 %	223 h 28 min
Bromophénol Blue	6.10^{-4}	53,5 %	64 h 48 min
DR1	4.10^{-4}	66 %	142 h
Pérylène 766	2.10^{-4}	17,3 %	2317 h

Tableau II.3. : Coefficients caractéristiques de la relaxation orientationnelle des molécules organiques étudiées.

Nous avons éliminé de ce tableau la *sulforhodamine 101* à la concentration de 6.10^{-4} mol/l, ainsi que la *rhodamine 6G chlorure*. Les cinétiques de relaxation enregistrées sur les échantillons correspondants ne portaient en effet pas sur une durée assez longue pour pouvoir préjuger du comportement à long terme.

L'étude de ces deux tableaux permet cependant d'établir certaines corrélations nettes. Si nous confrontons la cinquième colonne du *tableau II.2* — indiquant le laps de temps au bout duquel 75 % de Δn_{sat} sont atteints — à la colonne ρ_0 du

tableau II.3 ci-dessus, nous pouvons discerner un groupe de molécules organiques qui présentent une bonne mémorisation de l'anisotropie induite : citons le *pérylène 766*, la *sulforhodamine 101*, la *rhodamine 640*, la *fluorescéine 548*, la *rhodamine 19* ou le *Kiton Red 620*.

Les dernières colonnes de chacun des deux tableaux sont à rapprocher l'une de l'autre, puisque toutes deux donnent une idée du comportement des molécules à long terme. Elles doivent cependant être interprétées avec prudence, car toutes les cinétiques de relaxation n'ont pas pu être enregistrées sur la même durée. Néanmoins, dans les deux cas, on peut distinguer quelques molécules pour lesquelles la biréfringence induite reste, à très long terme, importante. Parmi ces dernières, quelques unes figuraient également dans la liste des molécules distinguées ci-dessus : le *pérylène 766*, la *sulforhodamine 101*, la *rhodamine 640*, ou encore la *fluorescéine 548*.

d) Premières conclusions

Les comparaisons menées tout au long des pages précédentes, tant en termes de biréfringence induite que de stabilité de l'alignement, ont mis en lumière les qualités de certaines molécules organiques. Tentons maintenant de relier nos résultats à la structure de ces molécules.

L'étude de la biréfringence maximale, Δn_{sat} , a tout d'abord conduit à privilégier la plupart des rhodamines étudiées, ainsi que les molécules proches, telles le *Kiton Red 620* ou la *fluorescéine 548*. Ce sont plus ou moins les mêmes molécules que l'on retrouve lorsque l'on cherche à obtenir une bonne mémorisation de l'anisotropie induite. Notons tout d'abord la présence de nombreux atomes d'oxygène dans ces molécules ainsi que, pour certaines d'entre elles, d'un ou plusieurs groupements hydroxyle $-OH$. Or, nous avons longuement évoqué, déjà, le rôle que semblent jouer les liaisons hydrogène dans l'apparition de l'effet mémoire. Ces liaisons sont susceptibles de s'établir entre un groupement hydroxyle pendant de la matrice et un atome O de la molécule ou, au contraire, entre un substituant $-OH$ de la molécule et un des atomes d'oxygène présents dans les ponts siloxane du gel. Les molécules de *pérylène 766* et de *pyrrométhène 567* vont pleinement dans le sens d'une telle explication. La première offre de nombreux sites d'ancrage par

liaisons hydrogène, tandis que la seconde n'en présente pas. Aussi la biréfringence optique atteinte est-elle très importante pour le *pérylène 766*, et extrêmement faible pour le *pyrrométhène 567*.

De même, les molécules de la famille des rhodamines présentent un assez fort encombrement stérique, qui peut expliquer leur moindre relaxation thermique, car elles sont de fait là aussi plus susceptibles d'être bloquées par la matrice de gel.

Si l'on devait distinguer quelques molécules qui concilient au mieux une forte biréfringence inductible avec une bonne tenue temporelle de cette biréfringence, on pourrait alors citer bien entendu le *pérylène 766*, mais aussi la *sulforhodamine 101*, la *rhodamine 640*, la *fluorescéine 548* ou encore la *rhodamine 19*. Cependant, rappelons qu'en vue d'applications pratiques, une bonne transparence est indispensable, autrement dit un coefficient de transmission totale le plus élevé possible. Compte tenu de ce nécessaire compromis, le *pérylène 766* (avec un coefficient de transmission totale de seulement 3,3 % pour un échantillon de concentration en colorant égale à 6.10^{-4} mol/l) ou la *sulforhodamine 101* ($T_{\text{totale}} = 5,5$ %) perdent un peu de leur intérêt. En revanche, on notera que la *rhodamine B*, qui ne figure pas parmi les molécules les plus remarquables — selon les deux critères d'étude retenus —, présente néanmoins un très bon compromis biréfringence-transparence.

Cependant, il est dès lors possible de tirer quelques règles générales de cette étude. Quels critères une molécule doit-elle remplir pour être une bonne candidate à l'effet mémoire ? D'abord, bien sûr, connaissant le mécanisme physique présidant à cet effet, la molécule doit être fortement polarisable. Mais aussi, elle doit offrir de nombreux sites potentiels pour la formation de liaisons hydrogène — des sites d'accrochage — avec sa matrice hôte. Enfin, elle doit, à la longueur d'onde du faisceau de lecture, présenter une transparence la plus élevée possible. Mais, une fois le colorant choisi, les performances en termes d'effet mémoire dépendent d'autres paramètres encore, propres à l'échantillon lui-même, et notamment, comme l'ont montré les équations descriptives du système, de l'épaisseur du gel et de la concentration en espèces dopantes.

2.2. Optimisation des échantillons pour l'effet mémoire

a) Principe

Lors de la synthèse d'un gel dopé, deux paramètres sont plus particulièrement accessibles si l'on veut modifier les propriétés optiques du matériau : l'épaisseur et la concentration en molécules dopantes. Nous savons obtenir une large gamme d'épaisseurs (potentiellement, du micron au centimètre) et seule la solubilité de la molécule limite la concentration à environ 10^{-3} mol/l en moyenne dans le sol réactionnel. (nous verrons toutefois plus loin que certaines techniques — le greffage des colorants sur la matrice — peuvent nous permettre de repousser cette limite jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-2} mol/l , voire davantage). Nous pouvons donc, en jouant sur ces deux paramètres, optimiser les performances de nos gels comme supports de mémoire tout-optique. Essentiellement, cette optimisation consistera à atteindre la transmission totale (produit des transmissions linéaire $T_{\text{linéaire}}$ et induite par effet Kerr T_{Kerr}) la plus élevée possible, c'est à dire à rechercher le meilleur compromis entre effet Kerr induit et absorption linéaire.

Le principe du calcul est le suivant. À partir d'un échantillon réel, effectivement étudié, dont on a mesuré les caractéristiques suivantes :

- l'épaisseur mécanique e (en mm),
- la concentration en dopant C (en m^{-3}),
- la transmission linéaire $T_{\text{linéaire}}$ (en %),
- la transmission induite par effet Kerr T_{Kerr} (en %),

il est possible, à partir des équations caractéristiques du système, de remonter à certains paramètres intrinsèques au colorant, à savoir sa polarisabilité linéaire α (en m^3) et son coefficient d'absorption σ (en m^2) à la longueur d'onde d'étude.

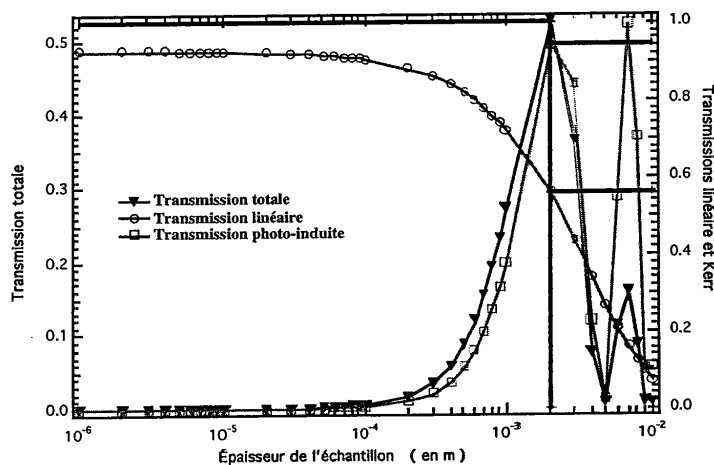
Une fois ces grandeurs calculées, on peut tracer les courbes d'évolution des coefficients de transmission du système en fonction de l'épaisseur et de la concentration : la transmission linéaire, la transmission induite par effet Kerr et, enfin, la transmission totale T_{totale} définie simplement, rappelons-le, par :

$$T_{totale} = T_{linéaire} \cdot T_{Kerr} = 0,92 e^{-\sigma C e} \sin^2 \left(\frac{\pi \alpha S C e}{\lambda} \right). \quad (II.10)$$

Dans tous ces calculs, la concentration C est une concentration volumique (exprimée en m^{-3}), que l'on déduit bien sûr de la concentration molaire C_{mol} via le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}$.

La figure II.5 illustre le type de graphes que ces équations permettent d'obtenir. Pour une valeur de C_{mol} égale à celle de l'échantillon considéré (fig. II.5 a), il apparaît un maximum de la transmission totale T_{totale} lorsque l'on fait varier l'épaisseur e . De même, pour la valeur effectivement mesurée de l'épaisseur e de l'échantillon (fig. II.5 b), on peut déterminer une valeur de C_{mol} rendant la transmission totale maximale. Les graphes représentés ci-dessous sont ceux obtenus dans le cas de l'échantillon dopé par des molécules de *rhodamine B*.

(a)



(b)

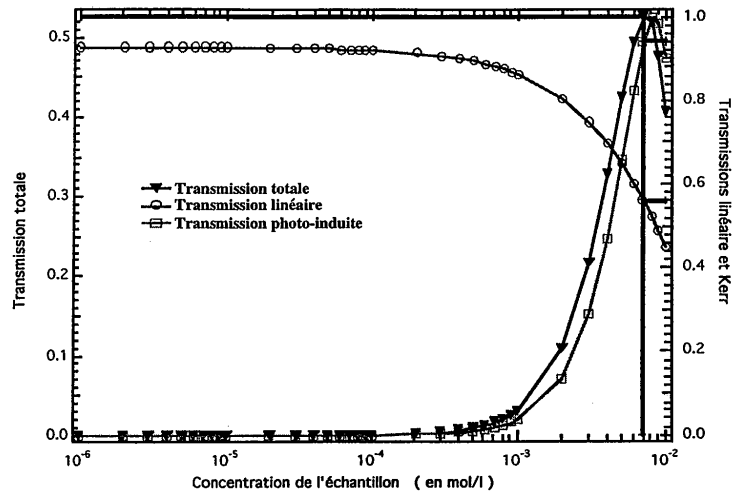


Figure II.5. : *Étude graphique de l'optimisation de la transmission totale d'un gel dopé par des molécules de rhodamine B : (a) optimisation de l'épaisseur à concentration en dopants constante, (b) optimisation de la concentration à épaisseur de l'échantillon constante.*

Les valeurs des grandeurs expérimentales mesurées sont, pour cet échantillon, les suivantes :

- Concentration molaire dans le sol initial : 6.10^{-4} mol/l
- Concentration estimée molaire dans le gel : 6.10^{-3} mol/l
- Épaisseur mécanique : 0,94 mm
- Transmission linéaire : 76 %
- Transmission induite par effet Kerr : 25,7 %
- Transmission totale résultante : 19,5 %
- Biréfringence induite : $1,14.10^{-4}$.

Partant de ces valeurs, on calcule, pour une longueur d'onde de lecture de 632,8 nm, un coefficient d'absorption $\sigma = 5,8.10^{-19} \text{ cm}^2$ et une polarisabilité $\alpha = 3,2.10^{-28} \text{ m}^3$. L'exploitation des graphes tracés à partir de ces coefficients mène alors à une concentration molaire optimale C_{mol} dans le gel de 7.10^{-3} mol/l et à une épaisseur optimale e de 2 mm. Nous verrons que ce n'est là qu'un exemple de

valeurs possibles. Les segments de droites figurés sur les graphes de la *figure II.5* se rapportent à l'échantillon optimisé. Les valeurs des coefficients de transmission de ce gel seraient alors : $T_{linéaire} = 57 \%$, $T_{Kerr} = 94 \%$ et $T_{totale} = 53,6 \%$, pour une biréfringence, à la longueur d'onde de sonde, de $\Delta n \approx 1,33 \cdot 10^{-4}$.

Notons que toutes ces valeurs sont calculées en prenant un paramètre d'ordre S égal à 0,1. Il est en effet impératif de choisir, pour les calculs, une même valeur de S pour tous les colorants dont on compare les potentialités. Par commodité, nous avons choisi $S = 0,1$, valeur plausible, qui traduit un bon alignement des dopants dans leur matrice-hôte, sachant que la limite théorique $S = 1$ n'est, en pratique, jamais atteinte et ce, quel que soit le système matrice-dopant envisagé [Lévy 95].

Dans la relation (II.10), il apparaît clairement que c'est en fait le produit $C.e$ qui joue le rôle de variable dans la recherche du maximum de T_{totale} . Physiquement, l'explication en est claire : le produit $C.e$ est proportionnel au nombre total de molécules actives, grandeur qui régit *in fine* les performances du système. On peut ainsi trouver une infinité de couples (C,e) optimisant les performances d'un système matrice-colorant : il suffit que leur produit $C.e$ rende la fonction $T_{totale} = f(C.e)$ maximale.

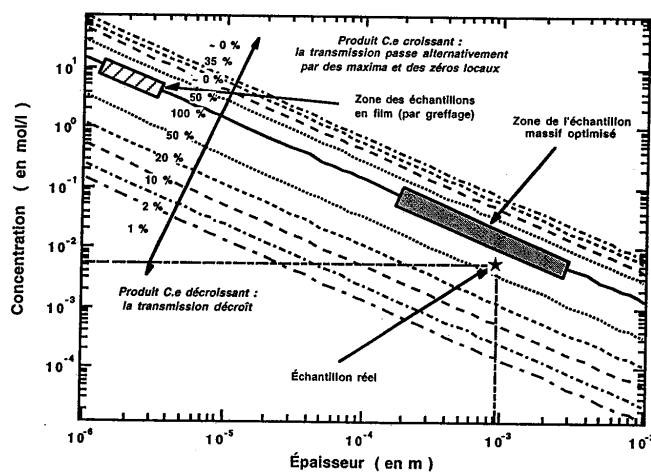


Figure II.6. : Illustration du rôle joué par le produit $C.e$

La *figure II.6* illustre cette remarque : on y a rassemblé un faisceau de courbes $C=f(e)$ tracées à $C.e = cste$. Il s'agit en l'occurrence d'un faisceau d'arcs d'hyperboles (graphes des fonctions $C \times e = cste$), donc de droites en représentation *log-log*. La droite en traits pleins correspond à une valeur de T_{totale} maximale.

L'échantillon réel est repéré par le symbole $\star$. On a représenté une zone grisée qui correspond à une bonne approximation de l'optimum, sachant que l'épaisseur de l'échantillon ne doit raisonnablement pas excéder 1 mm (pour ne pas nécessiter une durée de gélification du sol rédhibitoire) et que la concentration est limitée par la solubilité du dopant dans le sol.

L'échantillon optimisé, déduits des calculs d'optimisation, y figure, représenté par le symbole $\dagger$. La zone hachurée, elle, présente les valeurs que pourraient atteindre, en épaisseur et en concentration, des gels déposés en films minces. L'intérêt de fabriquer des xérogels dopés sous forme de films est grand, ne serait-ce qu'en vue d'applications en optique intégrée. On voit sur la figure que de tels échantillons ne seraient optimaux, en termes d'effet mémoire, qu'avec des concentrations assez élevées en colorant. Ces concentrations ne sont certes pas envisageables si les molécules dopantes sont dispersées dans le gel.

De part et d'autre de la droite en traits pleins sont figurées des droites pour lesquelles T_{totale} atteint des fractions inférieures à son maximum : 50%, 20%, etc.

On remarquera notamment que, pour C et e toutes deux situées dans le demi-plan supérieur à la droite des valeurs $\{C_{opt}, e_{opt}\}$, la transmission totale passe par une série de minima et de maxima décroissants relatifs, traduisant le fait que T_{totale} est le produit d'une fonction "sinus au carré" par une fonction exponentielle décroissante.

La *figure II.7* rend bien compte de ce phénomène, où l'on a représenté successivement T_{Kerr} , $T_{linéaire}$, ainsi que T_{totale} (le produit des deux précédentes) en fonction du produit $C.e$.

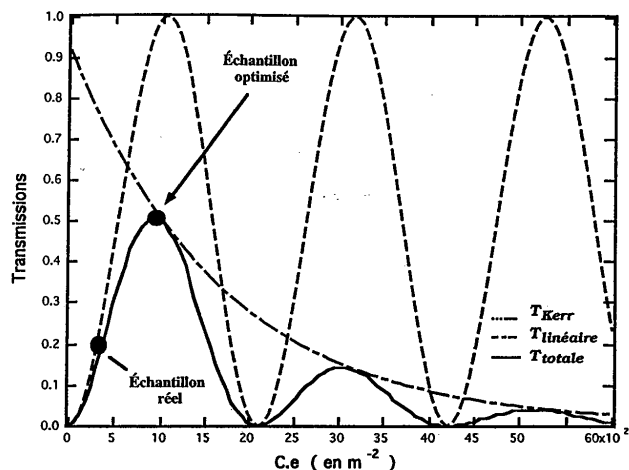


Figure II.7. : Graphes caractéristiques des transmissions Kerr, linéaire et totale d'un gel dopé en fonction du produit $C.e$.

b) Résultats numériques

Tout l'intérêt de ces calculs est qu'ils peuvent servir de guides pour la synthèse des échantillons futurs. L'essentiel sera d'approcher le plus possible le produit $C.e$ (ou $C_{mol}.e$) optimal. Ainsi, dans le cas de la *rhodamine B*, on a pu déterminer que le produit $C_{mol}.e$ optimal serait approximativement égal à :

$$2 \text{ mm} \times 7.10^{-3} \text{ mol/l} = 1,4.10^{-5} \text{ m.mol.l}^{-1},$$

au lieu des $5,6.10^{-6} \text{ m.mol.l}^{-1}$ de l'échantillon réel. Un second couple de valeurs, parmi tant d'autres, vérifiant cette condition est $\{C_{mol}, e\} = \{1,4.10^{-2} \text{ mol/l}, 1 \text{ mm}\}$, C étant, rappelons-le, la concentration réelle en molécules dopantes dans le gel. Ce couple pourrait être choisi plutôt qu'un autre parce qu'il demande une épaisseur e plus raisonnable. La concentration C en colorant requise, elle, dépasse sans doute la solubilité de la *rhodamine B* dans la matrice étudiée, mais nous verrons plus loin une technique de synthèse — le greffage des dopants sur la matrice — qui nous permettra d'atteindre une telle concentration.

Les mêmes calculs peuvent être réitérés pour chacun des échantillons étudiés expérimentalement. Le *tableau II.4* résume les résultats obtenus. Rappelons que, dans ces échantillons, les colorants sont **dispersés** dans les pores du gel. Aux valeurs optimales des deux paramètres de synthèse (la concentration en colorant C et l'épaisseur mécanique e), nous avons joint les valeurs estimées de la polarisabilité linéaire α et du coefficient d'absorption σ des molécules de colorant.

Molécule dopante	$C_{mol} \cdot e$ initial (10^{-6} m.mol/l)	T_{totale} init. (%)	T_{totale} opt. (%)	$C_{mol} \cdot e$ optimisée (10^{-6} m.mol/l)	α (10^{-29} m ³)	σ (10^{-19} m ²)
Euro. 548	5,5	13,3	73,5	21	24	1,9
Rh. 19	4,2	12,6	61,3	18	27	3,6
Rh. 110	5,4	10,1	54,3	21	22	4,0
Rh. 6G Cl	5,4	8,2	52,9	24	20	3,7
Rh. B	5,7	19,5	53,6	14	32	5,8
Rh. 640	5,5	12,8	47,5	13	25	5,8
Brill. Sulf.	1,4	0,23	40,9	36	12	3,4
Krt. Red 620	4,8	17,7	25,1	8	44	21
Bl. de b. hyd	4,5	1,1	13,8	36	9,1	7,1
Sulforh. 101	4,0	5,5	12,1	10	28	24
Bleu de bro.	5,8	1,4	10,5	36	8,2	7,7
DCM	5,5	0,96	9,4	36	6,9	7,0
DR1	3,4	0,49	4,1	24	8,1	13
Pyro. 567	5,5	0	/	/	22	34
Pérylène 766	1,4	1,1	3,5	4,9	34	61

Tableau II.4. : Résumé des caractéristiques expérimentales et des performances potentielles des divers échantillons étudiés.

Les valeurs numériques présentées ci-dessus ne sont, bien sûr, que des résultats approximatifs, même si l'on peut estimer que la marge d'erreur est raisonnable. La justesse des valeurs obtenues pour les deux seuls **paramètres**

intrinsèques aux molécules intervenant ici (α et σ) dépend de l'exactitude des valeurs affectées aux divers paramètres expérimentaux : l'épaisseur mécanique de l'échantillon (avec une incertitude relative de 10%, sur des gels épais), le coefficient de transmission Kerr induite (qui est relevé lorsque l'on estime avoir atteint le palier de biréfringence, mesure laissée à la subjectivité de l'expérimentateur), et enfin la **concentration réelle** en colorant dans le xérogel. Il est donc clair que les valeurs numériques rapportées plus haut ne donnent qu'un ordre de grandeur des paramètres mesurés. Par ailleurs, nous l'avons dit, toutes ces valeurs supposent un paramètre d'ordre S final égal à 0,1 et identique pour tous les échantillons, ce qui est sans doute illusoire. Cependant, nous estimons que l'erreur que nous commettons sur la valeur de S ne dépend pas des caractéristiques C et e de l'échantillon. Les prédictions que nous apportent ces calculs, en termes d'amélioration des performances sont donc plutôt fiables.

c) Conclusions : vers la molécule idéale

Le tableau II.4 conforte tout à fait les conclusions tirées des précédentes études expérimentales, tout au moins en termes de biréfringence optique inductible : les molécules de la famille des rhodamines sont, de toutes les espèces étudiées ici, les plus susceptibles de ménager un bon compromis entre biréfringence induite par effet Kerr optique et transparence linéaire à 632,8 nm. Elles se détachent très nettement des autres par leurs coefficients de transmission totale potentiels. Le tableau confirme également le principal défaut de colorants tels que le *pérylène 766* ou la *sulforhodamine 101* (malgré les excellents résultats auxquels ils donnent lieu, tant en biréfringence induite qu'en mémorisation de cette biréfringence) : leur faible transparence à la longueur d'onde de lecture.

Les calculs effectués sur ces molécules devraient, dès lors, pouvoir servir de fil directeur à la synthèse d'échantillons mieux adaptés aux applications pratiques de l'effet mémoire. Il ne sera néanmoins pas forcément aisé d'atteindre le produit $C.e$ optimal. De manière générale, l'amélioration se fera vraisemblablement par une augmentation de la concentration en molécules dopantes. En effet, le processus de synthèse par hydrolyse lente ne permet pas d'espérer un accroissement notable de l'épaisseur des échantillons, sauf à aller vers des durées de fabrication rédhibitoires. L'augmentation de la concentration, elle, sera forcément limitée par

la solubilité des colorants dans le sol. Nous allons le voir, il est cependant possible de contourner chimiquement cette restriction, en ne dispersant plus seulement les molécules dopantes dans leur matrice, mais en les attachant à cette même matrice par un lien plus solide qu'une liaison hydrogène.

Ajoutons que les expériences décrites tout au long de ce chapitre ont permis de dessiner le portrait-robot de la molécule idéale pour l'effet mémoire : fortement polarisable, peu absorbante à la longueur d'onde de lecture, et présentant de nombreux points d'ancrage pour des liaisons hydrogène. Ces expériences ont toutes été réalisées sur des échantillons de même matrice, et ont nous ont donc permis de nous focaliser sur l'influence de la nature des molécules dopantes. Il nous faut maintenant effectuer la démarche inverse et, pour un dopant donné, étudier l'influence de la structure de la matrice solide hôte sur l'effet mémoire, ainsi que celle de la nature de l'interaction qui s'établit entre cette matrice et l'espèce dopante — autrement dit, le rôle que joue l'environnement du dopant dans l'effet mémoire.

3. Influence de l'environnement des dopants

Si l'aptitude des gels dopés à l'effet mémoire dépend bien sûr des propriétés des espèces encagées, comme nous venons de le voir, elle dépend aussi de leur environnement. En effet, même extrêmement polarisables, ces entités ne s'aligneront par exemple dans la direction du champ optique de commande que si elles sont suffisamment libres de se mouvoir. L'anisotropie atteinte sera ainsi d'autant meilleure que les dopants ne seront pas trop entravés dans leur rotation par la matrice qui les entoure — si, comme le montrent les spectres d'absorption des échantillons, chaque entité dopante est seule dans son pore hôte. En revanche, la tenue de cette anisotropie dans le temps — la "mémorisation" de l'échantillon — dépendra fortement des liens pouvant s'établir entre espèce dopante et matrice, et augmentera donc avec le nombre et la force de ces liens. Forte anisotropie inductible et bonne tenue de cette anisotropie sont donc des exigences *a priori* antinomiques et, comme souvent, il s'agit d'arriver au meilleur compromis possible entre ces deux contingences.

Dans tous les cas, néanmoins, il semble important d'étudier l'impact de la composition et de la structure de la matrice sur la mobilité des espèces dopantes. *Pour ce faire, nous avons synthétisé plusieurs types de matrices dopées par les mêmes molécules.*

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des matrices mixtes organiques-inorganiques en employant des précurseurs de silicium fonctionnalisés par divers groupements organiques. Ces groupements, après gélification, tapissent la paroi interne des pores et sont donc au contact des molécules dopantes.

Dans un deuxième temps, nous avons joué sur l'influence de l'oxyde métallique fortement réactif avec l'eau, indispensable à la gélification par hydrolyse lente. Ce métal, essentiel à la tenue mécanique du gel final, est présent, tout comme le silicium, à la surface interne des pores, et entre lui aussi en contact avec la molécule dopante. D'autre part, il gouverne largement la vitesse de la phase d'hydrolyse, et donc celle de la gélification tout entière. C'est pourquoi la teneur en oxyde hydrophile influe beaucoup sur la quantité de solvant résiduel en fin de réaction. Afin d'évaluer le rôle de ce solvant, nous nous sommes penchés sur l'influence d'un séchage complémentaire en étuve des échantillons étudiés.

Enfin, nous sommes allés plus loin encore dans la modification — et le renforcement — du lien unissant matrice et entité dopante. Pour ce faire, nous avons étudié l'influence d'un greffage des molécules directement sur la matrice, *via* une liaison covalente, beaucoup plus forte qu'une liaison hydrogène.

Ces diverses études nous mèneront alors à distinguer les rôles respectifs — et parfois concomitants — des interactions structurelles et des interactions purement chimiques qui s'établissent au sein des gels dopés entre matrice et dopants.

3.1. Étude de matrices mixtes organiques-inorganiques

Comme nous l'avons vu au précédent chapitre, les matrices que nous avons d'emblée considérées pour l'étude de l'effet mémoire étaient purement inorganiques. L'exemple le plus classique en est la matrice construite sur un double réseau polymérique de monomères respectifs *-Si-O-* et *-Zr-O-*, dans un rapport molaire $[Si]/[Zr]$ égal à 4.

Le premier pas vers une modification de l'environnement des dopants consiste alors à modifier la matrice en attachant des groupements organiques à la surface interne des pores du gel, en contact avec les molécules de colorant. Ces matrices ont été préparées dans le système silice-zircone, mais l'alkoxyde précurseur du silicium n'est plus simplement le tétraéthoxysilane (TEOS), mais un **dérivé fonctionnalisé** de ce dernier. L'alkoxyde fonctionnalisé présente un groupement organique non réactif à l'hydrolyse qui, une fois la gélification réalisée, va tapisser la paroi des pores et se trouver au contact des dopants, pouvant ainsi affecter leur mouvement. Trois précurseurs ont été étudiés : le méthyltriéthoxysilane ou MTEOS ($CH_3-Si-(OEt)_3$), le vinyltriéthoxysilane ou VTEOS ($CH_2=CH-Si-(OEt)_3$) et l'amytriéthoxysilane ou ATEOS ($C_5H_{11}-Si-(OEt)_3$).

Nous avons alors étudié la réponse, en termes d'effet mémoire, de trois matrices dopées par le même colorant et à la même concentration (la *rhodamine 640* à $C_{mol} = 6.10^{-4} \text{ mol/l}$ dans le sol), chacune construite sur un des trois précurseurs précités. Aucun de ces trois échantillons n'a permis d'induire

d'anisotropie d'alignement moléculaire notable sous l'impact des impulsions lumineuses excitatrices. Un échantillon témoin, dont le précurseur était le TEOS, a, lui, permis d'atteindre une biréfringence de quelques 10^{-4} .

La présence de groupements organiques à la surface des pores modifie bien sûr beaucoup la nature et la force des interactions entre la matrice de gel et les molécules dopantes. Tout d'abord, ces substituants induisent une gêne stérique non négligeable et empêchent la libre rotation des molécules dopantes. Mais surtout, non seulement ces groupements organiques méthyles, vinyles ou amyles séparent les molécules dopantes de la surface des pores, mais aussi remplacent la plupart des terminaisons hydroxyles -OH qui sont autant de points d'ancrage pour des liaisons hydrogène. Ainsi, le nombre de liaisons hydrogène pouvant être établies entre les molécules dopantes et leur matrice hôte est considérablement réduit. Ce sont alors essentiellement des forces électrostatiques de type Van der Waals, beaucoup plus faibles que des liaisons hydrogène, qui interviennent entre ces molécules et les substituants.

En résumé, deux types de phénomènes peuvent intervenir ici, éventuellement en même temps. Une gêne structurelle — stérique — tend à entraver l'alignement des molécules. Vient s'y ajouter un processus de nature chimique qui empêche les molécules pouvant bouger malgré tout de conserver leur nouvelle direction d'alignement. L'effet mémoire ne peut donc pas se manifester dans de tels matériaux. Nous nous concentrerons donc par la suite sur des matrices purement inorganiques.

3.2. Modifications de structure dans les matrices inorganiques de silice et de zircon

Le type le plus classique de matrices purement inorganiques que nous ayons employé est, on l'a vu, bâti sur un double réseau polymérique inorganique de silice et de zircon. Rappelons que le rôle de l'alkoxyde de zirconium dans le sol réactionnel est d'initier la réaction d'hydrolyse — de par son caractère très hydrophile — et de donner à la matrice une meilleure stabilité mécanique que celle d'un gel de silice pure.

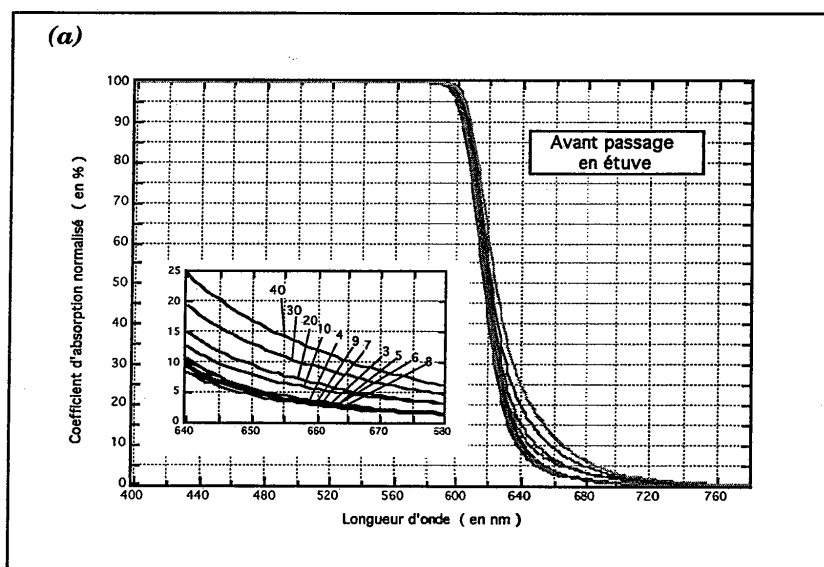
Dans la première partie de ce mémoire, nous avons vu que la proportion relative d'alkoxyde de silicium et d'alkoxyde de zirconium dans le sol peut varier. Si l'on note m le rapport molaire $[Si]/[Zr]$ entrant dans la composition de la matrice, il est clair que la structure du gel final dépend fortement de la valeur de ce paramètre. Dans le but de modifier légèrement l'environnement des molécules dopantes — et donc la force des interactions qu'elles entretiennent avec la matrice — nous avons donc étudié une série d'échantillons dont le rapport molaire m prend les valeurs suivantes : $m \in \{3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40\}$. Le colorant choisi pour cette étude est la *rhodamine 640*, à la concentration dans le sol de $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Cependant, notre expérience de l'étude des xérogels nous a appris que la phase de polycondensation des groupements $Si-OH$ et $Zr-OH$ résultant de l'hydrolyse peut être extrêmement lente, et ne pas être achevée, même plusieurs mois après la prise en masse du gel. Certains de ces groupements peuvent ne pas s'être encore agrégés au squelette de la matrice, et des solvants résiduels demeurent dans les pores du gel, malgré la phase de séchage assez longue auxquels les échantillons sont soumis — phase qui leur donne d'ailleurs leur nom de "xérogel" ou gel sec.

Notons d'ailleurs que, dès 1845, le célèbre physicien français Jean-Baptiste Biot remarquait que les propriétés optiques d'échantillons fabriqués par ce qu'on n'appelait pas encore procédé sol-gel — et que Jacques-Joseph Ebelmen lui avait confiés aux fins de mesures de pouvoir rotatoire — évoluaient dans le temps, et suggérait que « *peut-être l'échantillon avait [...] continué de se contracter* » entre deux séries de mesures [Biot 1845].

Afin de catalyser quelque peu la phase de condensation et surtout d'évaporer tout ou partie des solvants résiduels, nous avons donc choisi de soumettre tous les échantillons à un passage en étuve sèche, à une température de 60 °C pendant 90 heures. Chaque échantillon a été coupé en deux parties, l'une soumise à l'étuvage, l'autre pas, en vue de mieux cerner l'effet éventuel de ce séchage additionnel forcé.

La *figure II.8* rassemble les spectres d'absorption des échantillons non-séchés (a) puis séchés (b) dans la gamme de longueurs d'onde courant de 400 à 780 nm, et ce pour toutes les valeurs du paramètre m . Dans les deux cas, on observe un décalage "vers le rouge" (vers les grandes longueurs d'onde) des spectres lorsque le paramètre m augmente. De même, pour une valeur de m donnée, le passage en étuve sèche se traduit par un déplacement général des spectres de près de 20 nm d'amplitude vers le rouge, ainsi, d'ailleurs, qu'un resserrement de ces spectres les uns par rapport aux autres.



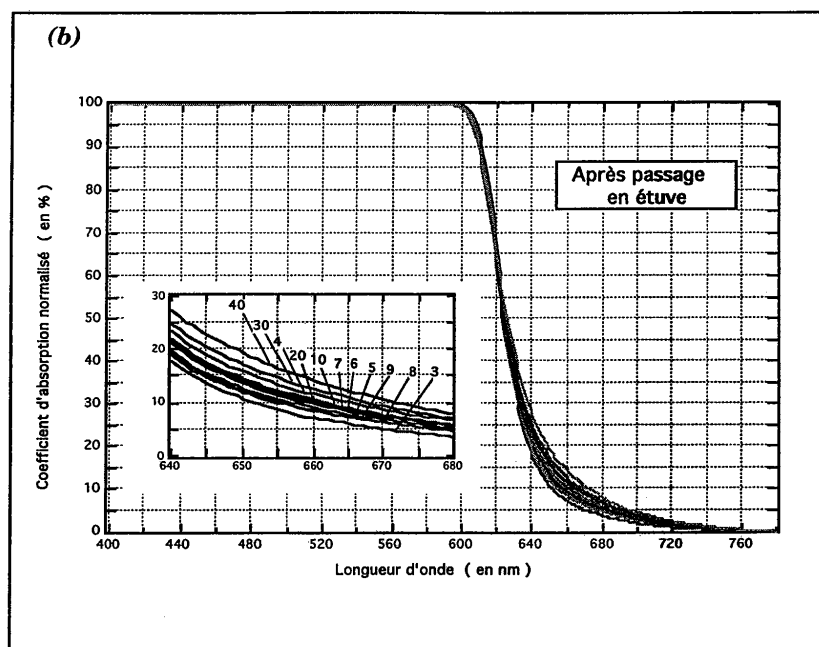


Figure II.8. : Spectres d'absorption des gels mixtes de silice et de zircone à taux de zirconium variable, selon le rapport molaire $m = [Si]/[Zr]$: (a) avant séchage en étuve, (b) après séchage en étuve.

Sur la figure II.9, nous avons par ailleurs représenté les valeurs mesurées de biréfringence maximale induite Δn_{sat} en fonction du paramètre m , pour les deux séries d'échantillons. La même tendance se dessine dans les deux cas : Δn_{sat} tend à croître lorsque m augmente, bien que cette croissance semble atteindre un palier de saturation pour les grandes valeurs de m . De plus, il apparaît que les valeurs atteintes pour Δn_{sat} sont globalement plus faibles pour les échantillons soumis à l'étuvage. Plus précisément, il y a un facteur d'environ 2,8 par exemple aux extrema de Δn_{sat} mesurés sur les échantillons non séchés. Le passage en étuve n'affecte pratiquement pas les valeurs de Δn_{sat} atteintes pour les échantillons à faible paramètre m (c'est à dire les gels riches en zirconium) mais il abaisse celles obtenues pour les échantillons à m élevé, et l'écart entre extrema n'est plus que d'un facteur 1,8 environ.

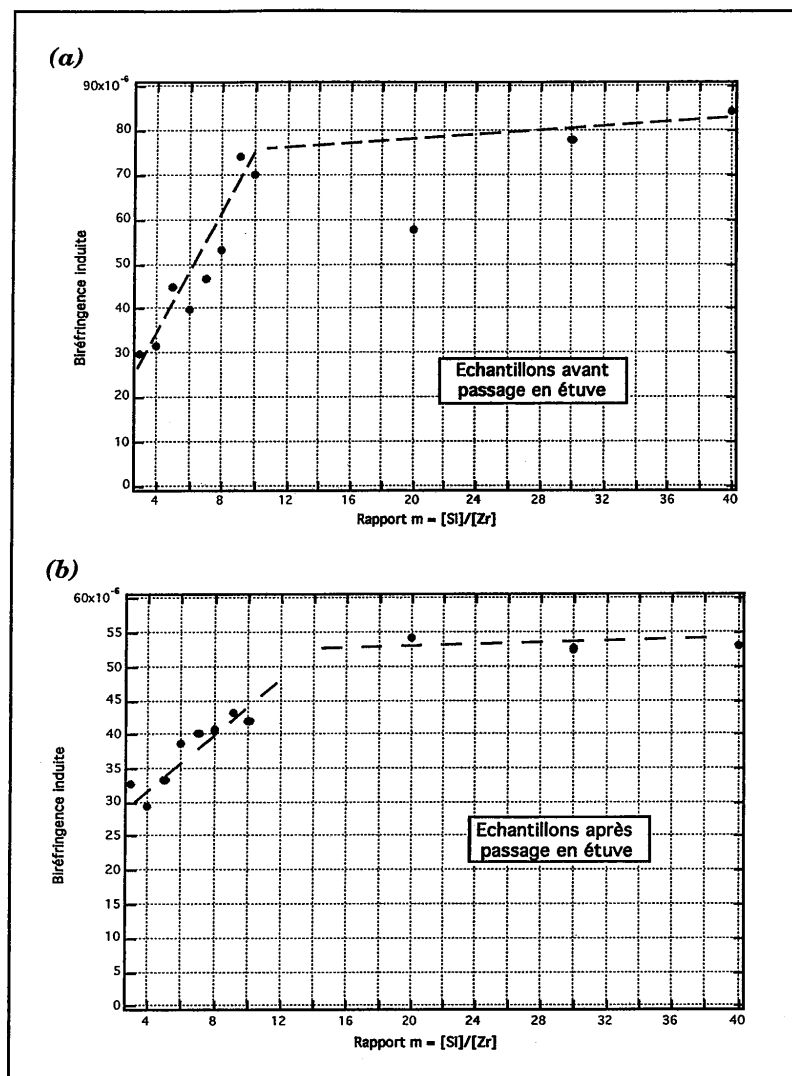


Figure II.9 : Biréfringences induites à saturation dans des gels mixtes Zr-Si dopés par des molécules de rhodamine 640, pour divers taux de zirconium : (a) avant passage en étuve sèche, (b) après passage en étuve. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux.

Pour compléter ces premiers résultats, nous nous sommes intéressés à la relaxation des molécules après avoir atteint le palier de biréfringence Δn_{sat} . La figure II.10 montre ainsi les cinétiques de désalignement des molécules de

rhodamine 640 encagées, respectivement dans les échantillons qui n'ont pas été séchés (a) et dans ceux qui l'ont été (b). Pour chacune de ces courbes, l'instant $t = 0$ est celui où l'on a interrompu les impulsions lumineuses excitatrices. Il apparaît que la mémorisation de l'alignement moléculaire dans les matrices non étuvées est nettement meilleure pour les valeurs élevées du paramètre m . Par ailleurs, le séchage améliore sensiblement cette mémorisation pour tous les échantillons.

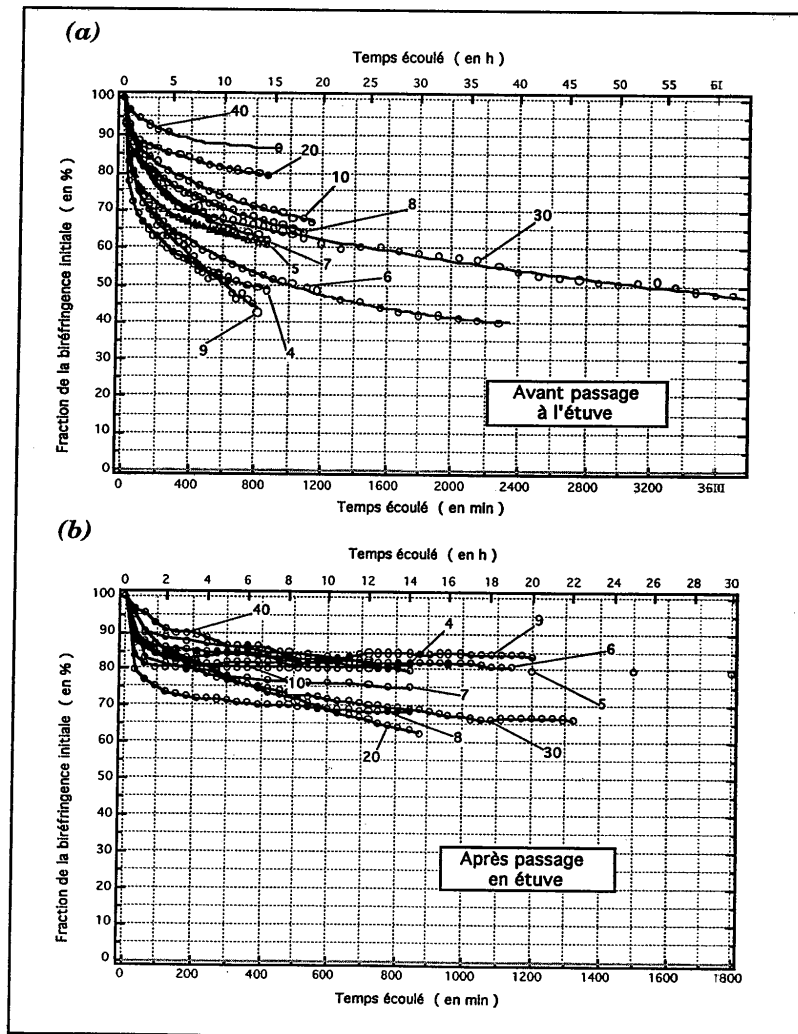


Figure II.10. : Cinétiques de relaxation moléculaire en fonction du rapport molaire m : (a) avant passage en étuve, (b) après passage en étuve.

Le *tableau II.5* permet de donner une dimension plus quantitative à cette étude de l'alignement moléculaire. Nous y avons rassemblé, avant et après séchage, les deux paramètres caractéristiques obtenus en interpolant les cinétiques de relaxation à long terme. Rappelons qu'il s'agit de la fraction ρ_0 , en pour cent, de biréfringence **perdue** dès les premières minutes, et la constante de temps $\tau = 1/\xi$ de la décroissance quasi monoexponentielle de l'anisotropie induite à long terme.

<i>m</i>	SANS ÉTUVE		AVEC ÉTUVE	
	ρ_0	τ	ρ_0	τ
4	37,8 %	57 h 48 min	13,9 %	257 h 18 min
5	28,8 %	93 h 23 min	15,9 %	476 h 05 min
6	37,7 %	77 h 50 min	18,2 %	≈ 6000 h
7	29,0 %	115 h 51 min	21,0 %	286 h 29 min
8	21,0 %	87 h 23 min	27,3 %	219 h 45 min
9	26,6 %	26 h 12 min	15,6 %	≈ 2500 h
10	18,4 %	96 h 30 min	19,2 %	≈ 11000 h
20	14,5 %	200 h 34 min	10,8 %	39 h 52 min
30	29,9 %	157 h 56 min	20,0 %	95 h 26 min
40	7,4 %	236 h 47 min	4,5 %	112 h 51 min

Tableau II.5. : Paramètres caractéristiques des relaxations moléculaires pour chacune des valeurs du rapport molaire *m*. Influence d'un passage des échantillons en étuve sèche.

À quelques valeurs expérimentales aberrantes près, ces données confirment les conclusions plus qualitatives tirées des cinétiques reproduites plus haut. On constate en effet que, plus *m* est élevé, plus la fraction de biréfringence perdue dès les premiers instants de relaxation est faible. Le passage des échantillons en étuve réduit encore cette fraction. De même, il ralentit la décroissance du signal à long terme — la valeur de τ augmente —, essentiellement pour les faibles valeurs de *m*.

Il apparaît que deux types de phénomènes, concomitants et indissociables l'un de l'autre, sont à l'origine du comportement des échantillons que les expériences

expériences décrites ci-dessus ont mis en évidence. Le premier de ces phénomènes relève plutôt de la *structure* du gel, le second, des *interactions chimiques* entre la matrice et ses molécules dopantes.

Rappelons tout d'abord que les atomes de zirconium jouent ici un rôle central. Lors de la synthèse, ces derniers, très hydrophiles, ont tendance à capter les molécules d'eau présentes dans l'atmosphère ambiante. Ce faisant, ils initient et catalysent la phase d'hydrolyse des alkoxydes contenus dans le sol réactionnel et, par la même, la gélification. Ainsi, plus le nombre d'atomes de zirconium présents dans le sol est important, plus le point de gélification — la prise en masse du gel — est atteint rapidement et plus la taille des pores est grande, en moyenne. Par ailleurs, les atomes de zirconium renforcent la rigidité de la matrice. En conséquence, le taux de zirconium dans le gel joue directement sur la structure de la matrice et sur les interactions stériques — mécaniques — que cette dernière entretient avec ses dopants.

Mais le nombre d'atomes de zirconium intervient aussi indirectement sur la force des interactions chimiques ayant lieu entre la paroi interne des pores et les molécules encagées. Par exemple, la présence de solvants résiduels dans les pores du gel obstrue un grand nombre de sites potentiels pour l'établissement de liaisons hydrogène. Dans ce cas, les molécules dopantes sont essentiellement tenues par des forces de Van der Waals. Or, pour des valeurs élevées de m — c'est à dire lorsque la quantité de zirconium est faible dans le sol, puis dans le gel —, nous avons vu que la quantité de solvant résiduel est moindre. C'est pourquoi, lorsque le paramètre $m = [Si]/[Zr]$ augmente, le nombre de liaisons hydrogène possibles augmente également. De nouvelles liaisons se forment alors plus facilement après le pivotement des molécules vers la direction du champ électrique des impulsions d'écriture et, en moyenne, plus de molécules participent à l'anisotropie macroscopiquement induite : les valeurs atteintes pour Δn_{sat} sont supérieures (*figure II.9*). De plus, mieux tenues, les molécules relaxent moins aisément sous l'effet de l'agitation thermique et la mémorisation de l'alignement est meilleure (*figure II.10*). Toutefois, la tentation d'aller vers des valeurs toujours plus grandes de m doit être tempérée par la nécessité de conserver suffisamment d'atomes de zirconium dans le sol pour initier l'hydrolyse — et suffisamment dans la matrice finale pour lui donner de bonnes qualités mécaniques.

De la même façon, cette stabilisation des molécules peut être classiquement reliée au décalage "vers le rouge" des spectres d'absorption moléculaires (*figure II.8*). Cependant, nous avons pu voir sur la *figure II.9* que la valeur de Δn_{sat} tend à subir une sorte de saturation lorsque m atteint de fortes valeurs ($m > 10$), c'est à dire pour un très faible taux de zirconium. Dans ce cas, la taille des pores est plus faible en moyenne, et nous estimons qu'une gêne stérique limite la mobilité des molécules et contrebalance le rôle joué chimiquement par les liaisons hydrogène.

L'effet du séchage obéit aux mêmes règles. Essentiellement, le passage en étuve sèche fait s'évaporer une partie du solvant résiduel et libère des sites potentiels pour l'établissement de liaisons hydrogène. En termes d'interactions chimiques, cela induit une stabilisation des molécules dans leurs pores hôtes et donc un décalage vers le rouge supplémentaire sur leur spectre d'absorption. D'autre part, en complétant quelque peu la condensation des matrices, le séchage tend à homogénéiser les matrices et provoque un resserrement des spectres d'absorption les uns par rapport aux autres (*figure II.8*). Bien sûr, le renforcement des interactions de nature chimique ralentit la relaxation des molécules et améliore la stabilité de leur alignement (*figure II.10*). Toutefois, la baisse des valeurs de biréfringence maximale Δn_{sat} observée sur les échantillons soumis à l'étuve — surtout pour les fortes valeurs de m — n'est pas encore bien comprise. Il semble en tout cas peu vraisemblable de l'attribuer à une destruction de molécules ou un endommagement des matrices, la température atteinte dans l'étuve (80°C) étant bien inférieure aux seuils de dommages des unes comme des autres.

Ainsi, la nature et la structure de la matrice de xérogel conditionnent très nettement la réponse des molécules dopantes en termes d'effet mémoire. De manière générale, limiter la mobilité des molécules, par quelque moyen que ce soit, améliore la stabilité de l'alignement qu'on leur a fait subir. Par contre, cela peut réduire le nombre de molécules susceptible d'être effectivement alignées, c'est à dire le paramètre d'ordre du matériau, ou encore la biréfringence optique inductible. Il s'agit donc de trouver un compromis entre ces deux contingences. Nous retrouverons ces tendances générales plus loin. Notons cependant un point essentiel : nous n'avons fait ici que modifier **très légèrement** la structure du gel dopé — soit en faisant varier le paramètre m , soit en soumettant le gel à une température somme toute peu élevée —, et pourtant l'incidence de ces modifications sur le comportement des molécules est considérable. La souplesse du procédé sol-gel peut ainsi nous laisser espérer un contrôle extrêmement fin de l'alignement moléculaire dans des xérogels dopés.

3.3. Influence de la liaison chimique entre le dopant et la matrice : le greffage

a) Introduction

Il existe d'autres manières de modifier l'environnement des molécules dans leur matrice que celle que nous venons de voir. L'une d'elles consiste à modifier la nature chimique de la liaison qui attache les molécules dopantes aux pores du gel. Nous avons entrevu, déjà, le rôle primordial de la *liaison hydrogène* dans la mémorisation de l'alignement moléculaire induit par effet Kerr optique. Nous avons vu que, dans certaines circonstances, la plupart des molécules ne sont plus tenues que par des *liaisons électrostatiques, de type Van der Waals*, beaucoup plus *faibles* et peu favorables à l'effet mémoire. L'idée est alors de se tourner vers des liaisons plus *fortes* que les liaisons hydrogènes, les *liaisons covalentes*. Dans une liaison covalente, chaque côté de la liaison apporte un électron et l'interpénétration des orbitales atomiques apporte une grande stabilité à la liaison, qui ne pourra être brisée que par un fort apport d'énergie.

Il s'agit donc de greffer la molécule de colorant optiquement active sur le squelette du gel. Notons d'emblée que cela présente un fort intérêt pratique en termes de biréfringence potentiellement inductible. En effet, nous savons que la principale limitation à la dispersion de dopants dans les pores du gel réside dans la solubilité de ces dopants dans le sol réactionnel. Or, la solubilité des molécules organiques que nous étudions ici est beaucoup plus élevée quand elles sont greffées sur le gel que quand elles y sont simplement dispersées. Et, la biréfringence croissant de manière linéaire avec la concentration en espèces dopantes, on voit tout l'intérêt d'un greffage sur les performances du gel dopé comme mémoire optique. La seule limitation à l'augmentation de la concentration en molécules dopantes est néanmoins, on le sait, le nécessaire compromis entre biréfringence induite et transparence de l'échantillon.

D'un point de vue physique, le greffage a surtout pour effet de considérablement renforcer les interactions entre la matrice et les espèces dopantes. Les liaisons covalentes ne peuvent pas être brisées par les impulsions lumineuses "femtoseconde", mais les molécules dopantes restent néanmoins susceptibles de pivoter autour de ces liaisons et donc de s'aligner le long du champ

électrique de commande. Cet alignement dépendra fortement de la flexibilité de la liaison.

b) Préparation des échantillons

Pour l'étude de l'impact du greffage, nous avons choisi un colorant xanthénique classique, la *rhodamine B*. Cette molécule présente l'avantage de pouvoir être greffée sur l'alkoxyde précurseur du silicium, comme nous allons le voir. Aux fins de comparaison, deux types de xérogels ont été préparés. Dans les premiers, la *rhodamine B* a été simplement dispersée, dans les seconds, elle a été greffée.

Les échantillons dopés par dispersion ont été synthétisés selon un procédé similaire à celui décrit précédemment. Il s'agit de matrices inorganiques construites sur un double réseau polymérique de silice et de zircone, avec un rapport molaire $m = [\text{Si}]/[\text{Zr}]$ égal à 4. La concentration molaire en colorant dans le sol initial a été choisie à 4.10^{-4} mol/l .

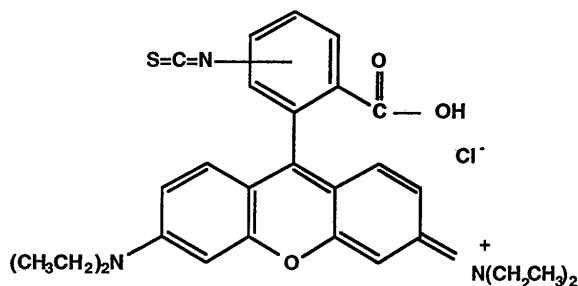
Détaillons maintenant la synthèse des échantillons dopés par greffage, mise au point par nos collègues de l'équipe du Pr. Jean-Pierre Boilot, à l'École Polytechnique. Le principe général du greffage est le suivant. Il s'agit donc d'utiliser des alkoxydes **fonctionnalisés**, c'est à dire auxquels on a attaché une molécule de colorant par une liaison ionocovalente, *via* un chaînon organique appelé **séparateur**. Ces précurseurs, des molécules telles que $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ou $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, portent un groupement chimiquement actif ($-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$) et réagissent avec le système moléculaire. Lorsque la polymérisation inorganique — la gélification — est terminée, la liaison $\text{Si}-\text{C}$ présente dans le précurseur fonctionnalisé subsiste au sein du matériau, car elle est insensible à l'hydrolyse. La molécule organique est par conséquent greffée par liaison covalente au réseau d'oxydes, *via* une chaîne de longueur variable. **Bien entendu, des liaisons hydrogène peuvent également s'établir entre la molécule et le pore qui l'accueille.**

Dans le cas qui nous occupe, le greffage de la *rhodamine B* sur un alkoxyde de silicium résulte de la réaction entre une fonction isothiocyanate $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ et un alkoxyde porteur d'un groupe amine $-\text{NH}_2$. Le résultat de la réaction est une thio-

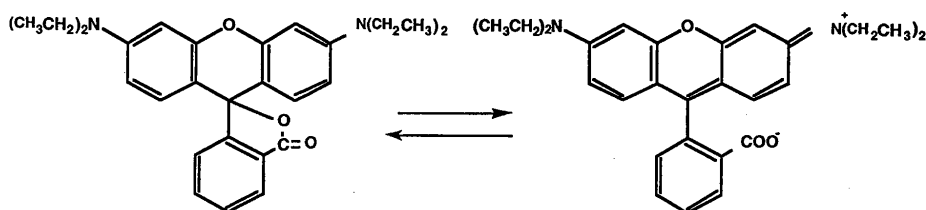
urée, c'est à dire une molécule comportant la séquence **-NH-CS-NH-**. Le schéma général de la réaction est le suivant, **R** désignant un radical organique quelconque, par exemple une rhodamine :



Le produit final de la réaction est l'alkoxyde fonctionnalisé. Dans notre cas, il a donc fallu employer une molécule de *rhodamine B* sur laquelle a été ajoutée une telle fonction isothiocyanate. L'existence d'une *rhodamine B isothiocyanate* disponible dans le commerce — sous la forme d'un mélange d'isomères — a été bien sûr déterminante dans le choix de la *rhodamine B* comme objet d'étude du greffage. La formule plane de cette molécule est la suivante :



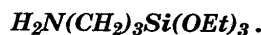
Il est important de noter que la *rhodamine B* est connue pour donner un équilibre dépendant fortement de la nature et de la polarité du solvant :



Cet équilibre met en jeu la forme "classique" de la molécule, avec un groupement acide carboxylique **-COOH**, et une forme dite "lactone", pour laquelle un des atomes d'oxygène est pris dans un cycle. La *rhodamine B isothiocyanate* présente le même comportement et cette dualité peut être mise en évidence par spectroscopie dans l'infra-rouge. Le rôle de cette forme lactone est crucial dans la formation de l'alkoxyde fonctionnalisé. En effet, le groupement acide **-COOH** de la

rhodamine B est hautement réactif avec la base amine $-NH_2$ présente sur l'alkoxyde de silicium. Or, tout le but de la réaction, on l'a vu, est de faire réagir cette amine avec la fonction isothiocyanate greffée sur la molécule de *rhodamine B*, et non pas avec le groupe acide $-COOH$ de cette même molécule. La forme lactone évite cette compétition, car elle n'est pas réactive à l'amine $-NH_2$. Sa présence est donc indispensable. Pour favoriser cette présence, on emploie une molécule, la **triéthylamine**, qui réagit avec le groupement $-COOH$ de la *rhodamine B* pour donner la forme lactone désirée.

L'alkoxyde porteur d'un groupement amine $-NH_2$ est un dérivé du tétraéthoxysilane (TEOS). Il s'agit de l'**aminopropyltriéthoxysilane**, ou APTES, de formule chimique :



En pratique, décrivons succinctement le mode opératoire de la synthèse de l'alkoxyde fonctionnalisé. Toutes les manipulations doivent être effectuées sous atmosphère d'azote sec, car la fonction isothiocyanate est réactive à l'eau. Une quantité de 100 mg de *rhodamine B isothiocyanate* est dissoute dans de l'alcool éthylique. On y ajoute 60 μ l d'APTES et 0,2 ml de triéthylamine. Le mélange est laissé sous agitation durant une nuit, à température ambiante. Après évaporation à sec, on réalise une extraction à l'éther, puis on laisse décanter. Le précipité insoluble obtenu — l'alkoxyde fonctionnalisé — est séché sous vide et conservé à l'abri de l'air et de l'humidité. Cette thio-urée doit être utilisée dans les 24 heures. Le rendement de la réaction est d'environ 50%.

Une fois l'alkoxyde fonctionnalisé préparé, il faut arriver à la réaction de gélification proprement dite. Le principe de la synthèse, à hydrolyse lente, a déjà été décrit. Notons que tous les alkoxydes précurseurs du silicium présents dans le sol ne sont pas fonctionnalisés, sans quoi l'édifice polymérique ne serait pas stable. À l'**aminopropyltriéthoxysilane** (APTES) s'ajoute donc l'alkoxyde précurseur classique, le **tétraéthoxysilane** (TEOS), ainsi, bien sûr, qu'un précurseur du zirconium, le **tétra-butoxyzircane** $Zr(OBu)_4$. Comme pour les échantillons dopés par dispersion, le rapport molaire $[Si]/[Zr]$ est égal à 4 et la concentration en *rhodamine B* dans le sol est de 4.10^{-4} mol/l.

c) Mise en évidence du greffage

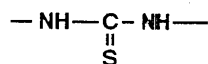
Il est important de vérifier, de manière qualitative, que le greffage des molécules de *rhodamine B* a bien eu lieu. Plusieurs techniques de caractérisation ont été employées à cet effet par nos collègues de l'École Polytechnique. Nous présenterons brièvement les résultats en spectroscopie dans l'infra-rouge, en résonance magnétique nucléaire (RMN) et en spectrométrie de masse.

La spectroscopie dans l'Infra Rouge permet de détecter les vibrations de résonance des groupements présents dans les molécules étudiées. À chaque groupement correspond une fréquence de vibration caractéristique. Le produit de départ, la *rhodamine B isothiocyanate*, montre essentiellement une bande carbonyle acide à 1710 cm^{-1} — typique de la liaison C=O engagée dans le groupe acide $-\text{COOH}$ — et une large bande isothiocyanate à 2050 cm^{-1} . Le produit de condensation, la thio-urée ou alkoxyde fonctionnalisé, présente une bande carbonyle à 1745 cm^{-1} , typique d'une lactone éthylénique, avec disparition de la bande isothiocyanate. Il est donc clair que la réaction de greffage a bien eu lieu, puisque les fonctions isothiocyanates ont disparu. De même, on est bien parvenu à favoriser la forme lactone, indispensable à la réussite du greffage.

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), elle, permet de mettre en évidence les modifications de densité électronique autour de noyaux porteurs de spin magnétique. Ces modifications affectent les fréquences de résonance des spins. Ici, la RMN appliquée aux protons ^1H des espèces étudiées met en évidence des "déplacements chimiques", c'est à dire des modifications d'environnement pour les groupements $-\text{CH}_2$ de la chaîne propyl $(\text{CH}_2)_3$ présente à la fois au sein de la molécule d'APTES et au sein du produit de la réaction.

	<i>APTES initiale</i>	<i>Produit</i>
$-\text{CH}_2\text{-Si}$	0,6 ppm	0,8 ppm
$-\text{CH}_2-$	1,5 ppm	1,8 ppm
$-\text{CH}_2\text{-NH}_2$	2,6 ppm	3,0 ppm

Ces modifications d'environnement sont caractéristiques d'une thio-urée, et attestent que la réaction a bien eu lieu. A titre de confirmation, la RMN appliquée à l'isotope 13 du carbone ^{13}C dans la molécule deutérée CD_3OD montre comme probable la présence d'un atome de carbone quaternaire dans la molécule de produit. Cet atome est celui du groupement thio-urée :



En spectrométrie de masse, enfin, il s'agit de bombarder les produits par des électrons et de séparer les fragments obtenus en fonction de leur masse. On remonte ainsi aux divers groupements présents dans ces produits. Cette technique a essentiellement permis de détecter la présence notable de la forme lactone évoquée plus haut.

d) Étude optique

Il s'agit donc ici d'effectuer la comparaison, en termes d'effet mémoire, entre deux xérogels, l'un dopé par dispersion, l'autre dopé par greffage, tous deux ayant été préparés à la même date. Comme lors de l'étude précédente, nous avons également étudié l'impact d'un séchage additionnel en étuve sèche. Chaque échantillon a donc été divisé en deux parties, l'une soumise à l'étuve à 60 °C pendant 90 heures, l'autre pas. Ainsi, notre comparaison porte sur quatre échantillons, que nous désignerons par les lettres *a* (dopé par dispersion et non étuvé), *b* (dopé par greffage et non étuvé), *c* (dopé par dispersion et étuvé) et enfin *d* (dopé par greffage et étuvé).

Tout d'abord, nous avons rassemblé sur la *figure II.11* les spectres d'absorption des quatre échantillons dans la gamme des longueurs d'onde visibles (400 à 780 nm). Par rapport aux spectres d'absorption de la *rhodamine B* quand elle est simplement dispersée dans le gel (*a* et *c*), les spectres du colorant greffé (*b* et *d*) ont subi un net décalage "vers le rouge". De même, et comme nous l'avons observé lors de l'étude précédente, le passage en étuve fait lui aussi apparaître un décalage des spectres "vers le rouge".

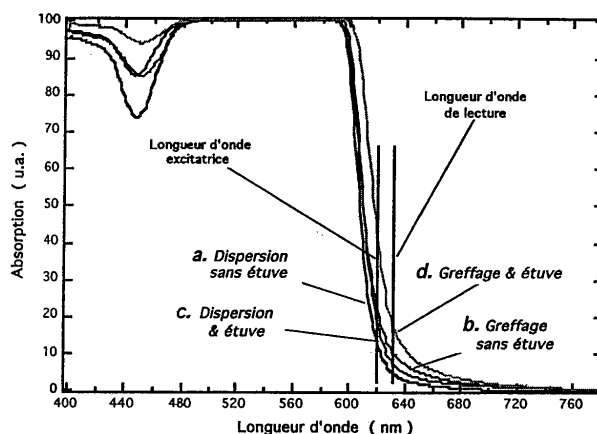


Figure II.11. : Effet du greffage et du passage en étuve sèche sur le spectre d'absorption de la rhodamine B encagée dans un gel mixte de silice et de zircon.

Le tableau II.6 résume, pour chacun des échantillons, les valeurs mesurées des diverses transmissions et de la biréfringence maximale induite à la longueur d'onde du faisceau de sonde.

	Gel dopé par dispersion et non étuvé (a)	Gel dopé par greffage et non étuvé (b)	Gel dopé par dispersion et étuvé (c)	Gel dopé par greffage et étuvé (d)
Épaisseur e (mm)	0,97	1,08	0,96	0,97
$T_{\text{linéaire}}$ (%)	87	70	84	67
T_{Kerr} (%)	12,0	24,0	40,0	46,1
T_{totale} (%)	10,4	16,8	33,6	30,9
Biréfringence induite	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$

Tableau II.6. : Récapitulation des principales caractéristiques expérimentales des échantillons étudiés : impact du greffage et du passage en étuve.

Lorsque les molécules de colorant sont greffées sur la matrice, l'alignement final de leurs moments dipolaires est macroscopiquement meilleur que lorsqu'elles sont simplement dispersées. En d'autres termes, le paramètre d'ordre atteint est plus élevé. En effet, la biréfringence atteinte par l'échantillon non étuvé dopé par

greffage (b) excède de 25 % celle du gel non étuvé dopé par simple dispersion (a). Pour les échantillons soumis à l'étuve, la même tendance existe, même si l'amélioration est plus faible : Δn_{sat} est environ 14 % supérieure pour le gel dopé par greffage (d) que pour son homologue dopé par dispersion (c).

Pour un même type de gels, l'effet du passage en étuve sèche est spectaculaire. Il provoque une hausse de 75 % de la biréfringence Δn_{sat} pour les gels dopés par dispersion, et de 60 % pour les gels dopés par greffage. Notons également que la transmission totale des échantillons, un paramètre-clé en termes d'applications potentielles, est très nettement améliorée par le passage en étuve, ce dernier n'affectant pratiquement pas la transparence linéaire des matrices.

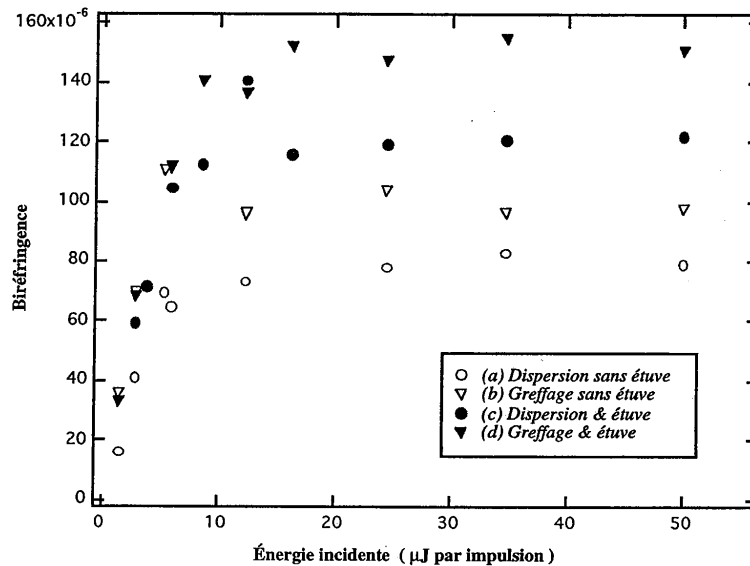


Figure II.12. : Réponses caractéristiques $\Delta n = f(E_{inc})$ dans les quatre cas de figure : (a) dopants dispersés, avant passage en étuve; (b) dopants greffés, avant passage en étuve; (c) dopants dispersés, après passage en étuve; et (d), dopants greffés, après passage en étuve.

Pour chaque échantillon, la figure II.12 montre la réponse complète $\Delta n = f(E_{impulsions})$ dont nous venons de commenter les valeurs à saturation. L'effet, tant du greffage des molécules que du séchage en étuve, sur la valeur de Δn_{sat} y

apparaît clairement. Par contre, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'incidence notable sur le seuil d'obtention de l'effet mémoire.

Quant aux cinétiques de relaxation des molécules de *rhodamine B* dans chacun des échantillons, elles sont représentées *figure II.13*.

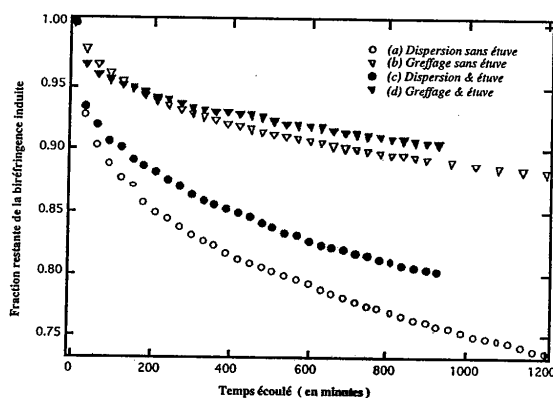


Figure II.13. : Cinétiques de relaxation de l'anisotropie photo-induite, dans les quatre cas de figure rencontrés.

On peut compléter cette dernière figure en présentant, sur le *tableau II.7*, les valeurs des coefficients ρ_0 et τ déduits de l'interpolation des cinétiques de relaxation $\Delta n = f(t)$ pour les grandes valeurs de t . Comme précédemment, ρ_0 désigne la fraction de biréfringence perdue dès les premiers instants de la relaxation thermique, tandis que la constante de temps τ donne une idée de la tendance asymptotique que suit la décroissance de Δn à long terme.

		ρ_0	τ
MOLECULES DISPERSEES	Sans étuve	15,7 %	147 h 04 min
	Avec étuve	12,6 %	177 h 08 min
MOLECULES GREFFEES	Sans étuve	9,6 %	682 h 11 min
	Avec étuve	5,7 %	355 h 24 min

Tableau II.7. : Paramètres temporels caractéristiques de la relaxation d'alignement moléculaire, dans chacun des échantillons étudiés.

On constate que, pour les échantillons non étuvés, la stabilité de l'alignement des molécules greffées sur leur matrice est bien meilleure que celle des molécules dispersées dans leurs pores. Dans les deux cas, le passage en étuve améliore cette stabilité. Néanmoins, l'amélioration est comparativement plus sensible pour les molécules simplement dispersées. Il convient cependant de remarquer que, passés en étuve sèche ou non, les échantillons dans lesquels les dopants sont dispersés présentent une mémorisation de l'alignement moléculaire nettement plus faible que leurs homologues où les dopants sont greffés.

e) Discussion et conclusions

La principale modification que nous ayons apportée aux échantillons étudiés ici est de nature chimique, puisqu'elle a consisté à attacher les molécules dopantes à leur matrice par un lien chimique plus solide. Il est donc naturel que ce soient plutôt des considérations chimiques qui gouvernent les phénomènes observés.

Tout d'abord, les liaisons covalentes induisent une énergie de couplage entre le réseau de gel et les colorants hôtes plus forte que celle apportée par les liaisons hydrogène. Greffer les molécules leur confère une plus grande stabilité, à l'origine du déplacement de leur spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, comme on a pu le voir *figure II.11* en comparant les spectres *a* et *b* (ou *c* et *d*). Le greffage a également pour effet de ralentir leur relaxation thermique à court et aussi à plus long terme. Cela explique à la fois les valeurs supérieures de biréfringence maximale induite Δn_{sat} (*fig. II.12*), et la meilleure stabilité de l'alignement moléculaire (*fig. II.13*) que nous avons constatées en comparant les échantillons dopés par greffage à ceux dopés par dispersion.

Quant au passage en étuve, lui aussi modifie essentiellement ces interactions de nature chimique dans le xérogel. En forçant l'évaporation d'une partie des solvants résiduels, il accroît, on l'a vu, le nombre de liaisons hydrogène et stabilise les dopants, ce que confirme le décalage "vers le rouge" des spectres *c* et *d*, comparés respectivement aux spectres *a* et *b* (*fig. II.11*). Ces considérations expliquent également pourquoi le séchage améliore la mémorisation de l'alignement moléculaire induit (*fig. II.13*). Elles sont enfin à l'origine de l'augmentation des valeurs mesurées pour Δn_{sat} après séchage en étuve (*fig. II.12*). A ce propos,

rappelons que, lors de l'étude des gels mixtes de silice et de zircone à taux de zirconium variable, nous avons constaté une baisse des valeurs de Δn_{sat} après séchage en étuve. Cependant, cette diminution affectait surtout les gels à paramètre $m = [Si]/[Zr]$ élevé — c'est à dire les gels contenant très peu de zirconium. Dans la présente étude, le paramètre m est égal à 4, aussi bien pour les gels dopés par dispersion que pour ceux dopés par greffage, et cet effet n'est donc pas prépondérant.

Ainsi, nous avons fait la démonstration d'une autre manière de modifier, voire de contrôler le comportement des molécules dopantes imbriquées dans des matrices solides de gel. D'un point de vue pratique, répétons que l'intérêt du greffage est de permettre une plus grande solubilité des colorants dopants dans la matrice, et donc une biréfringence potentielle supérieure. Plus fondamentalement, si la première méthode envisagée pour modifier l'environnement des espèces dopantes affectait la structure même du gel, ici c'est la nature et la force de l'interaction chimique entre ce dernier et ses dopants qui interviennent. La modification est sans doute plus brutale et il est remarquable que, de manière quantitative, les résultats obtenus soient comparables à ceux produits par une simple modification du taux de zirconium dans la matrice. Cependant, le groupement *séparateur* employé ici, $(CH_2)_3-NH-CS-NH$, est relativement court et n'a pas forcément la flexibilité requise par un alignement optimal des molécules le long du champ excitateur. Des travaux récents ont montré l'influence de la structure du séparateur sur la relaxation des dopants dans des matrices de polymères organiques. Des études complémentaires, mettant en œuvre différents types de séparateurs, restent à faire et devraient nous permettre de mieux cerner l'importance de ce groupement dans nos matériaux.

3.4. Conclusion : interactions structurelles et interactions chimiques

Tout au long de ce chapitre, nous avons invoqué les interactions qui s'établissent entre la matrice hôte et les espèces dopantes pour expliquer le comportement de ces dernières lorsqu'elles sont attirées par le champ électrique des impulsions lumineuses d'écriture. Nous avons ainsi distingué deux grandes familles d'interactions, qui parfois se contrebalancent l'une l'autre, parfois, au contraire, sont coopératives.

Les premières, que nous avons appelées **structurelles**, font directement intervenir la structure de la matrice et mettent en jeu des contacts "**mécaniques**" entre le gel et les dopants. Elles se manifestent essentiellement par des gênes stériques apportées aux molécules, qui sont tellement bloquées mécaniquement par leur environnement qu'elles ne peuvent plus bouger. Ces interactions structurelles ne jouent sans doute un rôle notable que quand les pores des gels sont réellement étroits. C'est le cas, on l'a vu, des matrices mixtes de silice et de zirconie dont le paramètre m est élevé : la quantité de précurseurs du zirconium dans le sol étant faible, l'hydrolyse est lente et les pores du gel final plus petits.

Mais un second type d'interactions est en général prépondérant. Il s'agit des interactions **chimiques**, qui mettent en jeu les plus ou moins fortes **affinités** qui lient matrice et dopants. Elles sont présentes dans les *liaisons hydrogène*, qui semblent permettre l'existence de l'effet mémoire. Mais elles apparaissent aussi lorsque des forces plus faibles, de type *Van der Waals*, remplacent les liaisons hydrogène. Elles apparaissent encore lorsque des liaisons plus fortes cette fois, les *liaisons ionocovalentes* (cas du greffage), sont établies entre le gel et ses dopants. En fait, dans une large gamme d'énergies de couplage (*figure II.14*), elles sont responsables de la majeure partie des observations expérimentales qui ont été effectuées. Ainsi que les deux précédentes études l'ont montré, en modifiant l'environnement du dopant, on affecte les deux types d'interactions, mais les interactions chimiques sont prépondérantes.

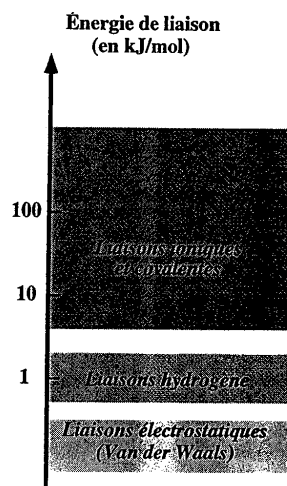


Figure II.14. : Les différents types de liaisons pouvant intervenir entre le squelette de gel et les entités dopantes : représentation schématique.

4. Influence des conditions d'excitation

Au cours des chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à deux types de paramètres qui gouvernent l'alignement mémorisable de dopants par effet Kerr optique : la nature même des espèces dopantes, puis leur environnement. Dans les deux cas, il s'agit de paramètres **intrinsèques** au xérogel dopé. Il nous faut maintenant étudier le rôle de paramètres **extrinsèques** au matériau, et plus précisément l'influence de la nature des impulsions lumineuses. Après une étude de la structure temporelle des impulsions, nous nous pencherons sur la réponse impulsioonelle des xérogels dopés. Enfin, nous essaierons de cerner l'impact de la durée de la phase d'alignement sur la persistance de l'effet mémoire.

4.1. Structure temporelle des impulsions

a) Introduction

Nous savons que l'effet mémoire est un effet sensible à la puissance lumineuse que subissent les dopants. La *figure II.15* montre ainsi la réponse typique d'un xérogel dopé soumis à des impulsions d'une dizaine de μJ et d'une durée de quelque 150 fs , focalisées à la surface de l'échantillon sur un diamètre de $50\text{ }\mu\text{m}$. Utiliser des impulsions plus longues serait bien entendu fort intéressant, car il existe aujourd'hui des lasers "nanoseconde" relativement peu coûteux et infiniment plus aisés à mettre en œuvre que notre source "femtoseconde". Mais nous avons déjà montré que de telles impulsions, plus longues, à énergie comparable, ne permettent pas d'induire de biréfringences notables aux mêmes échelles de temps. La *figure II.15* le montre clairement : nous y avons également présenté la réponse du xérogel dopé à des impulsions d'une dizaine de μJ encore, focalisées sur $50\text{ }\mu\text{m}$ encore, mais d'une durée de 8 ns .

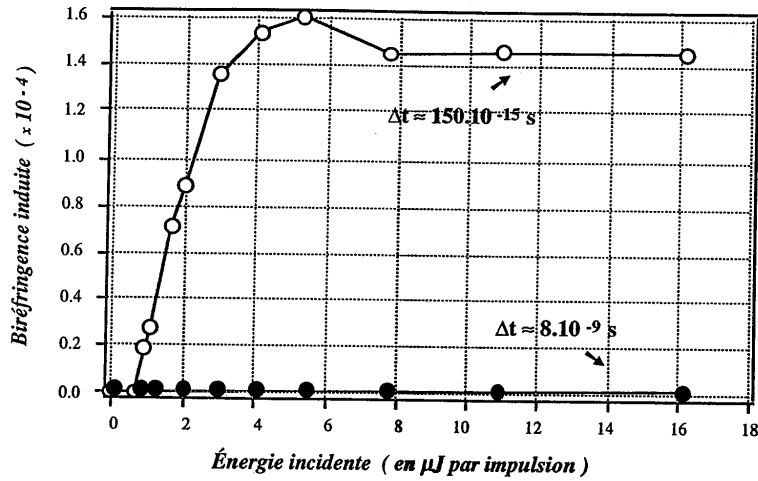


Figure II.15. : Réponse typique d'un xérogel dopé à des impulsions "femtoseconde" et "nanoseconde" : dépendance en puissance lumineuse de l'effet mémoire.

Donnons quelques ordres de grandeur : si E est l'énergie d'une impulsion de durée τ focalisée de manière uniforme sur une surface S de l'échantillon, alors l'intensité lumineuse I est liée à E ou encore à la puissance lumineuse P par :

$$I = \frac{P}{S} = \frac{E}{S \tau} . \quad (II.11)$$

On peut alors remonter au champ électrique de la radiation lumineuse, E_0 , lié à l'intensité par la relation classique [Saleh 91] :

$$I = \frac{|E_0|^2}{2\eta} , \quad (II.12)$$

où η est l'impédance du milieu, qui s'exprime en fonction de l'indice de réfraction n du matériau (on le prendra égal à 1,5) et de l'impédance du vide η_0 selon :

$$\eta = \frac{\eta_0}{n} \quad \text{où} \quad \eta_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} . \quad (II.13)$$

Les impulsions femtoseconde évoquées ci-dessus apportent ainsi localement une puissance optique instantanée de quelques dizaines de mégawatts et une

intensité lumineuse de l'ordre de quelques pétawatts par cm^2 , soit quelques 10^{12} W/cm^2 . Ce flux de photons, peu énergétique mais colossalement puissant, induit des valeurs de champ électrique local de l'ordre de 10^9 V/m .

Les impulsions nanoseconde, elles, environ 50 000 fois plus longues, sont encore 50 000 fois moins puissantes. Leur champ électrique est de deux ordres de grandeur inférieur à celui des impulsions femtoseconde : il atteint typiquement quelque 10^7 V/m . Nous avons vu que de telles impulsions n'induisent aucune anisotropie d'alignement dans l'échantillon, même si on les applique durant plusieurs minutes. Il faut attendre plusieurs heures d'exposition pour voir apparaître un début de biréfringence optique.

Or, l'effet Kerr est, on le sait, proportionnel au carré du champ électrique appliqué. Dans le cas de l'effet Kerr optique, il est alors logique de constater cette dépendance du phénomène vis à vis de la puissance lumineuse appliquée. Toutefois, nous avons, pour expliquer l'effet mémoire, invoqué jusqu'ici un alignement des molécules dopantes sous l'influence du couple exercé par le champ électrique des impulsions sur le moment dipolaire induit dans chaque molécule. Au préalable, les liaisons hydrogène supposées maintenir ces molécules doivent être brisées. La destruction ou la déformation de liaisons hydrogène — comme leur formation — nécessitent typiquement quelques centaines de femtosecondes, voire quelques picosecondes. Mais l'alignement de molécules, lui, obéit à des constantes de temps beaucoup plus longues, de l'ordre de quelques centaines de picosecondes, ou même de quelques nanosecondes.

Une question se pose alors : si une impulsion lumineuse de quelque 150 fs peut en effet briser une ou plusieurs liaisons hydrogène, ***comment peut-elle provoquer la rotation d'une molécule dopante ?*** Pour répondre à cette question, nous nous sommes penchés sur la structure réelle de nos impulsions d'écriture.

b) Structure réelle des impulsions d'écriture

Les impulsions qui nous permettent d'aligner des espèces dopantes dans les pores d'un gel sont, rappelons-le, issues d'une cavité laser à blocage de modes passif, excitée par un autre laser (continu, à gaz argon). À la sortie de cette cavité en anneau, les impulsions produites ont une longueur d'onde d'environ 620 nm — le milieu amplificateur est un jet de colorant organique, la *rhodamine 6G* —, un taux de répétition de 80 MHz et une durée de quelque 150 à 200 femtosecondes . Étant peu énergétiques, elles doivent ensuite être amplifiées à travers quatre étages successifs de colorant en solution et en circulation.

Aussi, si à la sortie de la cavité en anneau, le faisceau d'écriture se compose d'impulsions de 150 femtosecondes , il n'en est plus de même après la traversée des quatre étages d'amplification. Chaque étage est constitué d'une solution de *sulforhodamine 640* pompée à 532 nm , au milieu de sa bande d'absorption. Une fraction de l'énergie ainsi apportée au colorant est perdue par désexcitation radiative sous la forme de fluorescence, et ce signal de fluorescence se mêle en partie aux impulsions issues de l'oscillateur en anneau qui traversent chaque cuve de colorant. Sa durée est approximativement celle des impulsions issues du laser YAG doublé — les constantes de temps de fluorescence des colorants étant très brefs — soit environ 8 nanosecondes .

Aussi le faisceau d'écriture a-t-il, en sortie des étages d'amplification, une structure plus complexe qu'en entrée. On peut le schématiser temporellement comme suit (*figure II.16*) : une impulsion ultra-brève de 150 fs , à laquelle se superpose une impulsion plus longue de 8 ns : la "*fluorescence*". Ce signal de fluorescence ne suit pas forcément l'impulsion femtoseconde. Elle peut la précéder, ou, plus vraisemblablement, l'englober temporellement. En termes d'énergie, la radiation de fluorescence peut atteindre des niveaux comparables à l'énergie de l'impulsion femtoseconde elle-même, soit quelques dizaines de microjoules. Par contre, on le sait, elle est beaucoup moins puissante que l'impulsion femtoseconde qu'elle accompagne, de 4 ordres de grandeur au moins, et le champ électrique correspondant est de deux ordres de grandeur inférieur à celui de l'impulsion.

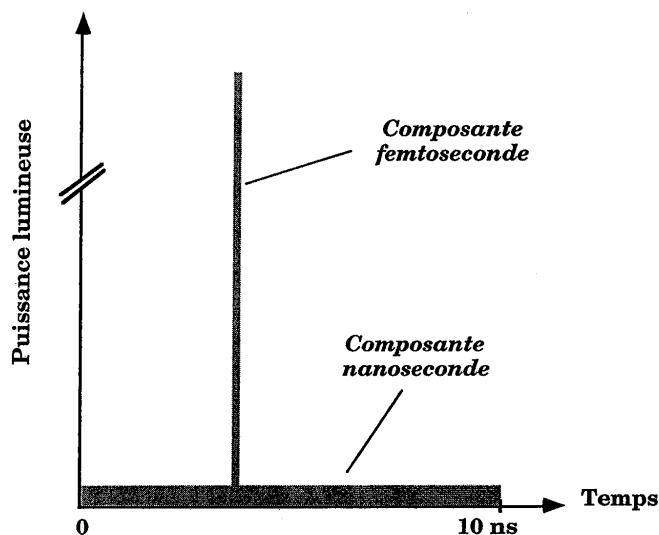


Figure II.16. : Représentation schématique de la structure temporelle réelle des impulsions excitatrices.

Ce champ dure *a priori* assez longtemps pour pouvoir être responsable de l'alignement moléculaire. Est-il toutefois d'amplitude suffisante pour induire un moment dipolaire notable au sein d'espèces polarisables et de les faire pivoter ? C'est l'**hypothèse** que nous avons faite, hypothèse qui mène vers l'interprétation suivante de l'effet mémoire, avec un rôle différent attribué à chacune des deux composantes du signal d'écriture :

- l'impulsion ultra-brève femtoseconde, extrêmement puissante, induirait un fort moment dipolaire, donc un couple important, qui permettrait la rupture de la (ou des) liaison(s) hydrogène qui lien(nt) l'entité dopante à sa matrice
- la fluorescence, qui l'accompagne, induirait un moment dipolaire plus faible, mais suffisant pour qu'un couple l'attire vers le champ électrique même qui l'a créé. Le signal de fluorescence alignerait ainsi l'axe d'anisotropie diélectrique du dopant le long de sa direction de polarisation.

Mais ce partage des rôles n'étant encore qu'une conjoncture, nous nous sommes efforcés de l'étayer par l'expérience. Pour ce faire, plusieurs directions ont été suivies.

c) Modification du taux de fluorescence

Dans un premier temps, nous avons entrepris de jouer sur le rapport des énergies apportées par chacune des composantes femtoseconde et nanoseconde (fluorescence) des impulsions excitatrices. En ajustant le réglage de la chaîne d'amplification, ou bien encore en interposant des milieux absorbants saturables devant les impulsions, on peut en effet réduire ce que l'on désignera sous le nom de **taux de fluorescence**, à savoir la part prise par la composante nanoseconde dans l'énergie totale de l'impulsion issue de notre source.

En pratique, ces expériences se sont avérées délicates à réaliser, car il est difficile de réduire le taux de fluorescence tout en conservant l'énergie de l'impulsion totale. Nous avons néanmoins tenté de passer outre, et la *figure II.17* illustre l'une de ces expériences, réalisée sur un échantillon classique de silice et de zircon dopé par des molécules de *rhodamine 640*. Le graphe représente la réponse du matériau en fonction de l'énergie totale des impulsions d'excitation, et ce dans deux cas de figure :

- i) l'énergie de l'impulsion *femtoseconde* représente **70 %** du total, l'énergie de *fluorescence* en représentant donc **30 %**.
- ii) l'énergie de l'impulsion *femtoseconde* représente **95 %** du total, l'énergie de *fluorescence* en représentant donc **5 %**.

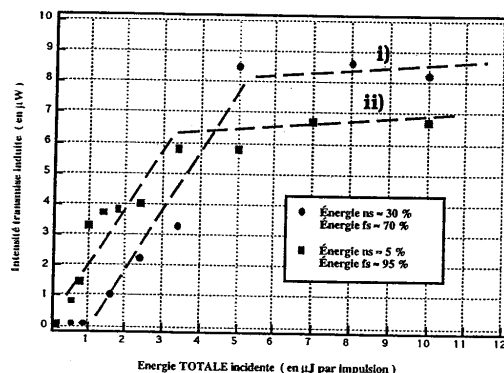


Figure II.17. : Réponse caractéristique d'un gel dopé, selon l'énergie relative des composantes "nanoseconde" et "femtoseconde" de l'impulsion excitatrice. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux.

Il semble que, pour une même énergie totale incidente (somme des énergies apportées par les composantes femtoseconde et nanoseconde de l'impulsion), la biréfringence optique induite soit plus importante lorsque le taux de fluorescence est élevé (cas *i*) que lorsqu'il est faible (cas *ii*), ce qui tend à corroborer l'hypothèse faite plus haut sur les rôles respectifs de ces composantes. Ces expériences présentent néanmoins un défaut majeur : d'un cas de figure à l'autre, on modifie non seulement le taux de fluorescence, mais aussi l'énergie de l'impulsion femtoseconde proprement dite, c'est à dire deux paramètres cruciaux du mécanisme de l'effet mémoire. La cohérence de l'étude nécessiterait de ne faire varier qu'un seul paramètre expérimental à la fois, ce que ce type d'expérience ne permet pas simplement.

D'une manière générale, ces premières expériences montrent la nécessité de séparer, autant que faire se peut, les composantes femtoseconde et nanoseconde en vue de définir leurs rôles respectifs. Or, s'il est aisé de soumettre les xérogels dopés à la seule composante nanoseconde — nous avons vu que, de cette manière, aucune anisotropie n'était induite à court terme —, il est en revanche impossible d'isoler la composante femtoseconde de sa traîne de fluorescence, si peu énergétique soit elle. Aucun interrupteur optique — mécanique, ou électro-optique — ne présente de temps de réponse suffisamment bref pour cela. Quant aux isolateurs optiques, leur principe de fonctionnement est en général basé sur la séparation de signaux d'états de polarisation différents, ce qui n'est pas le cas des deux composantes des impulsions issues de notre laser.

Nous avons alors entrepris de *superposer au signal d'écriture des impulsions auxiliaires et de durée identique à celle de la composante de fluorescence*. On est alors libre de donner à cette radiation nanoseconde complémentaire l'état de polarisation que l'on veut, indépendamment de celui du signal d'écriture. *Si l'hypothèse faite plus haut est fondée, ces impulsions nanoseconde devraient pouvoir affecter l'alignement des molécules dopantes.*

Le schéma expérimental retenu pour cette étude reprend les deux voies d'écriture et de lecture du montage précédemment décrit (*figure II.18*). L'échantillon est toujours placé entre le polariseur et l'analyseur croisés de la voie de lecture, et la polarisation des impulsions d'écriture imposée par un cube polariseur. La seule modification notable consiste en une troisième source lumineuse, issue d'un laser délivrant des impulsions de quelques nanosecondes de durée et de quelques dizaines de microjoules en énergie. Ce laser, très simple, est constitué d'une cavité linéaire construite autour d'une cuve de solution de *sulforhodamine 640* en circulation. Cette cavité est pompée par le laser YAG doublé utilisé pour l'amplification des impulsions femtoseconde — ce qui est à l'origine de la fluorescence. Aussi les impulsions nanoseconde et d'écriture sont-elles parfaitement synchrones et de même longueur d'onde (*620 nm*). Une ligne à retard est placée sur la troisième voie du montage afin de régler à volonté le retard des unes sur les autres dans le plan de l'échantillon. Y sont également disposés un polariseur suivi d'une lame demi-onde permettant de modifier la polarisation des impulsions nanoseconde par rapport à celle des impulsions d'écriture.

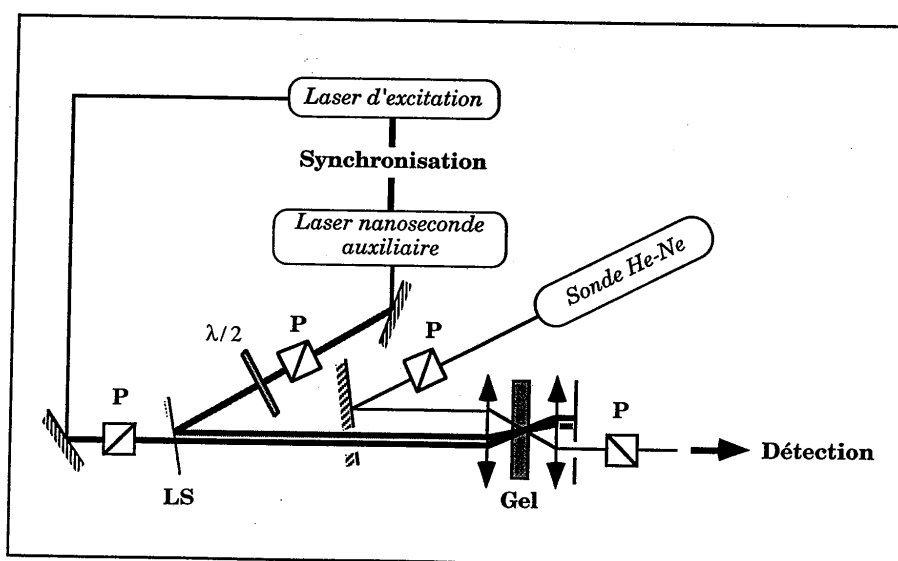


Figure II.18. : Dispositif d'étude des rôles respectifs des composantes "nanoseconde" et "femtoseconde" de l'impulsion excitatrice.

En pratique, la troisième voie doit être repliée au maximum, de façon à attaquer les divers éléments optiques (miroirs,...) le plus près possible de l'incidence normale, afin de limiter la dépolarisation des impulsions nanoseconde. Les trois faisceaux lumineux se rejoignent finalement en un même point de l'échantillon.

La figure II.19 reproduit l'image, enregistrée par une caméra CCD, des trois taches de focalisation correspondantes, dont les diamètres avoisinent 100 microns.

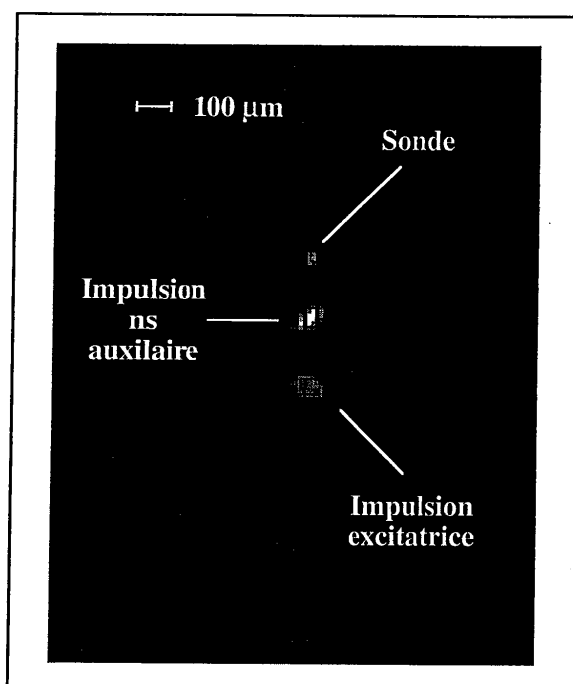


Figure II.19. : Tailles relatives des faisceaux lumineux sur la face avant de l'échantillon. L'image a été enregistrée à l'aide d'une caméra CCD. En configuration expérimentale, les spots sont spatialement confondus.

Le faisceau d'écriture, constitué de deux composantes, l'une femtoseconde, l'autre nanoseconde (ou fluorescence), est toujours polarisé à 45° des polariseurs croisés de la voie de lecture, afin d'obtenir un coefficient de transmission Kerr maximal. Quatre configurations ont été étudiées pour la polarisation des impulsions nanosecondes auxiliaires, et notées (figure II.20) :

1. lorsqu'elles sont polarisées parallèlement à la direction du polariseur de la voie de lecture,
2. lorsqu'elles sont polarisées parallèlement aux impulsions d'écriture,
3. lorsqu'elles sont polarisées orthogonalement à ces impulsions,
4. enfin, lorsqu'elles sont polarisées parallèlement à la direction de l'analyseur de la voie de lecture.

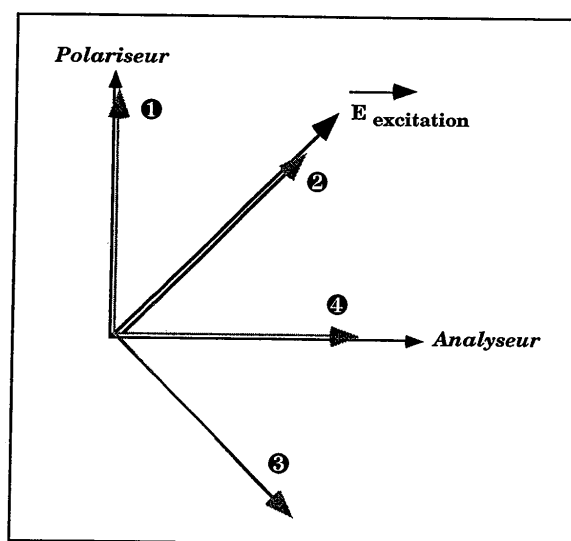
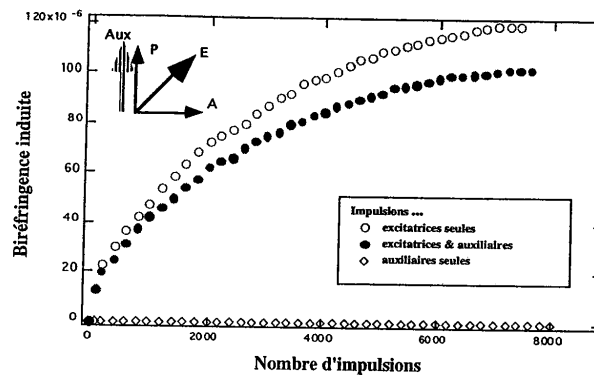
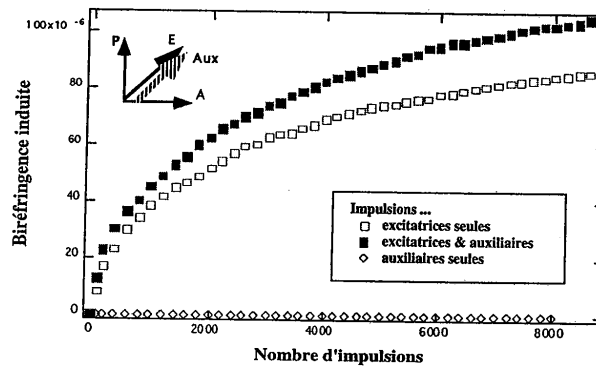
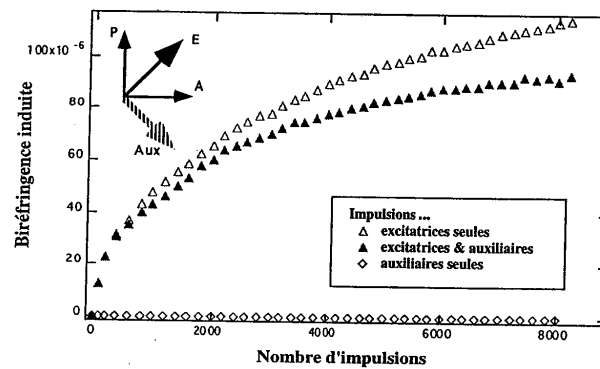


Figure II.20. : Les quatre configurations d'étude.

Les expériences ont été menées sur un xérogel mixte de silice et de zircone dans le rapport $m = 7$, dopé par des molécules de *rhodamine 640*. Dans chacun des quatre cas, la biréfringence induite est comparée à celle obtenue avec les seules impulsions d'écriture.

Comme le montre la *figure II.21*, la superposition des impulsions nanoseconde provoque une diminution de la biréfringence induite dans trois cas (pour les positions 1, 3 et 4), mais à un accroissement dans le dernier cas (pour la position 2). Ces résultats tendent à confirmer l'interprétation de l'effet mémoire selon laquelle la composante de fluorescence nanoseconde des impulsions lumineuses provoque la rotation des molécules dopantes.

Position 1**Position 2****Position 3**

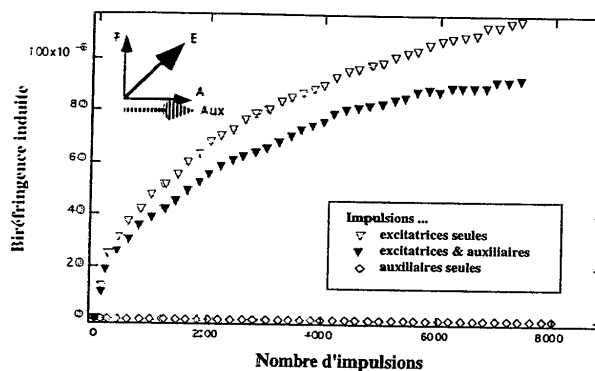
Position 4

Figure II.21. : Effet correctif apporté à la cinétique d'alignement moléculaire par la superposition des impulsions "nanoseconde" auxiliaires, dans chacun des quatre cas de figure. Est également représenté l'effet des impulsions auxiliaires seules.

- Dans les positions 1 et 4, les impulsions nanoseconde auxiliaires tendent ainsi à aligner ces dernières le long de l'un des axes neutres des polariseurs de lecture, et s'opposent par là même aux impulsions d'écriture, dont la composante de fluorescence attire les molécules à 45° de ces axes. Ces deux tendances contradictoires réduisent la biréfringence induite par rapport à la situation où seules les impulsions d'écriture sont appliquées.

- Dans la position 3 également, les impulsions nanoseconde contrecarrent l'alignement dû aux impulsions d'écriture : les deux directions privilégiées concurrentes sont cette fois-ci orthogonales et, là encore, la biréfringence atteinte est plus faible.

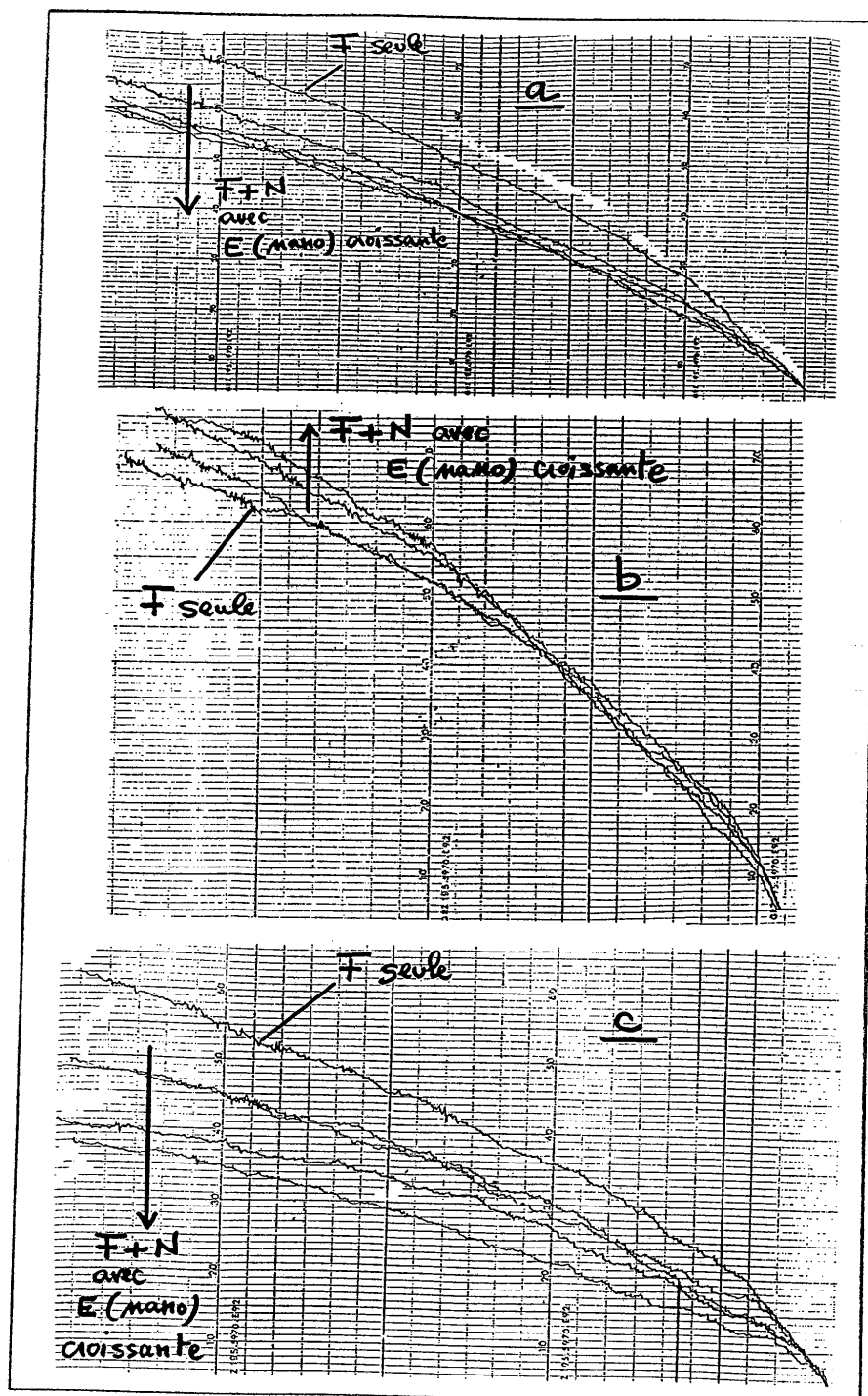
- En revanche, dans la position 2, les impulsions d'écriture et nanoseconde auxiliaires sont dans le même état de polarisation et leurs effets sont ici cumulatifs. Aussi la biréfringence induite est-elle supérieure à celle obtenue avec les seules impulsions femtoseconde.

À titre de comparaison est également représentée sur la figure II.21 la réponse du matériau aux seules impulsions nanoseconde auxiliaires. Il apparaît clairement que ces dernières, au moins aux échelles de temps considérées, n'induisent aucune biréfringence optique au sein de l'échantillon. Cette constatation, déjà faite

précédemment, renvoie bien sûr à la dépendance en intensité lumineuse (ou en puissance) de l'effet mémoire.

Notons au passage l'importance du décalage temporel séparant les impulsions nanoseconde et d'écriture. La ligne à retard présente sur le montage expérimental doit être réglée de manière à retarder plus ou moins les impulsions nanoseconde par rapport aux impulsions d'écriture. C'est dans ces conditions que le rôle joué par les impulsions nanoseconde et décrit plus haut a pu être observé. **De manière générale, il faut s'assurer que l'essentiel de l'énergie apportée par ces dernières le soit en même temps que les impulsions femtosecondes décrochant les molécules, voire légèrement après — mais avant que les liaisons hydrogène ne se reforment.** Les premières mesures que nous avons faites ne montraient en effet aucune modification de la biréfringence due à la superposition des impulsions nanoseconde. La raison nous en est apparue en visualisant, sur l'écran d'un oscilloscope numérique rapide (fréquence d'échantillonnage de *500 MHz*), les impulsions recueillies dans le plan de l'échantillon par une photodiode rapide au silicium. L'impulsion nanoseconde possédait une légère avance sur celle d'écriture. Aussi ne pouvait-elle pas aligner des molécules non encore décrochées et n'apportait-elle aucune contribution à la biréfringence induite.

On peut penser, par ailleurs, que l'effet des impulsions nanoseconde auxiliaires est d'autant plus marqué que leur énergie est grande. Nous avons vérifié ce point en réduisant l'intensité des impulsions nanoseconde "auxiliaires" par un jeu de densités neutres. Les résultats, rassemblés en *figure II.22*, montrent que l'action corrective de ces impulsions — qu'elles soient coopératives avec les impulsions d'écriture (en position 2) ou non (positions 1, 3 et 4) — croît avec leur intensité lumineuse. Par extension, cette expérience corrobore la conclusion pressentie au paragraphe *II.4.1.c* sur le rôle respectif des composantes de l'impulsion d'écriture pour l'effet mémoire : à intensité femtoseconde donnée (donc à nombre de molécules libérées et alignables), l'alignement est d'autant meilleur que l'intensité nanoseconde de fluorescence est élevée. Sur la *figure II.22.*, comme sur les suivantes, les annotations "F" ou "femto" désignent les impulsions d'écriture (qui comportent deux composantes, on le sait), tandis que les termes "N" ou "nano" désignent les impulsions auxiliaires issues du laser à colorant "nanoseconde".



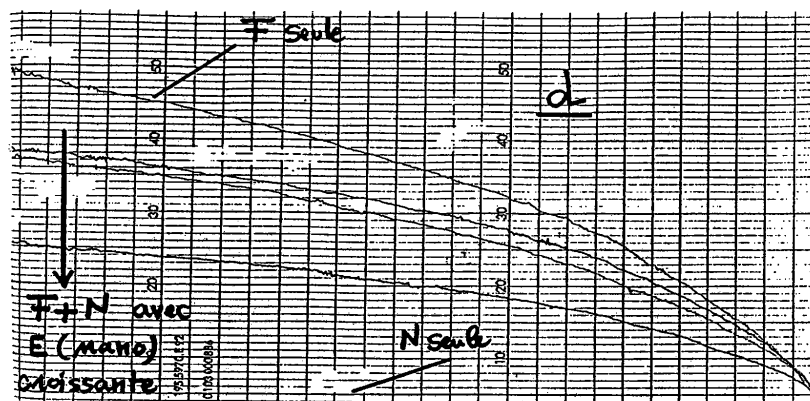


Figure II.22. : Effet correctif dû aux impulsions "nanoseconde" auxiliaires en fonction de leur énergie.

De plus, lorsque leur intensité est suffisante, les impulsions nanoseconde auxiliaires sont assez fortes pour, au moins pendant quelques secondes, renverser la tendance imposée par les impulsions d'écriture. La figure II.23 montre ainsi les cinétiques d'alignement moléculaire lorsque les impulsions auxiliaires sont déclenchées avec un retard Δt sur l'application des impulsions d'écriture. Dans le cas figuré ici — configuration n° 1 — les impulsions auxiliaires ont tendance à s'opposer aux impulsions d'écriture. La mesure, effectuée pour trois valeurs de Δt , montre clairement l'établissement d'un transitoire, puis d'un équilibre entre les actions contraires des impulsions d'écriture et nanoseconde : quel que soit Δt , dès l'application des impulsions nanoseconde, la biréfringence du gel dopé décroît brutalement puis recommence à croître après une dizaine de secondes. La figure montre que Δn ne parvient néanmoins pas à rejoindre le niveau atteint lorsque seules les impulsions d'écriture sont appliquées. Cette expérience établit nettement que les impulsions d'écriture demeurent prépondérantes dans le processus d'alignement. On peut penser que les impulsions nanoseconde auxiliaires pourraient s'opposer totalement à l'établissement d'une anisotropie moléculaire si elles étaient plus énergétiques et, surtout, si elles agissaient au moment précis — en fait, un laps de temps que l'on peut estimer à quelques centaines de picosecondes, durée approximativement nécessaire à la rupture d'une liaison hydrogène [Maréchal 94] — où les molécules sont successivement décrochées puis alignées par les composantes femtoseconde et nanoseconde des impulsions lumineuses d'écriture.

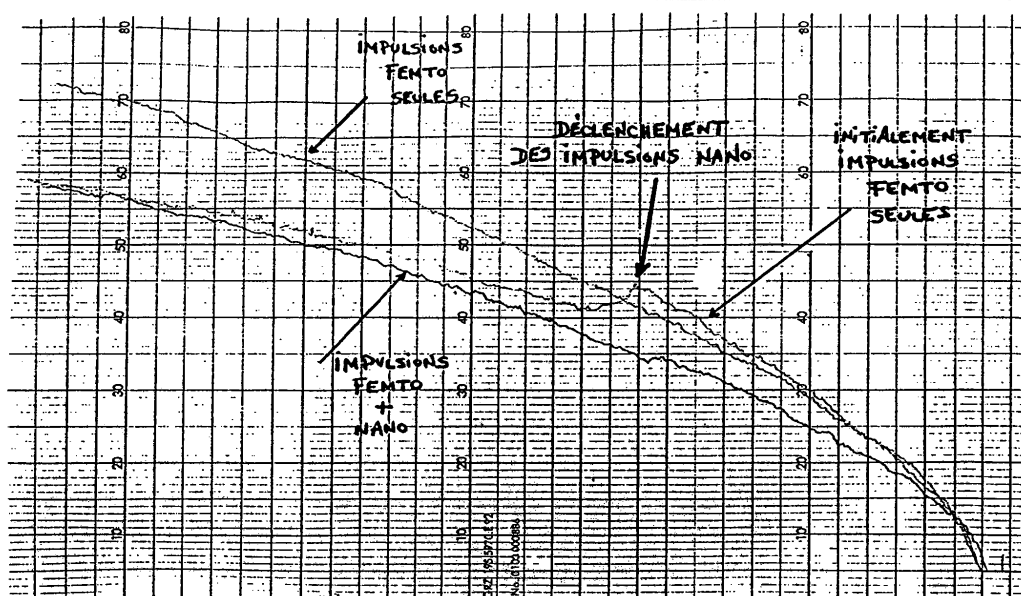


Figure II.23. :Établissement d'un transitoire lors du déclenchement des impulsions "nanoseconde" auxiliaires : on observe un bref renversement de l'anisotropie photo-induite dans la configuration n° 1.

Concluons par une dernière observation, qui confirme les résultats des précédentes expériences. Deux cinétiques de relaxation moléculaire ont été enregistrées en partant des mêmes conditions initiales : une biréfringence de même amplitude induite par des impulsions d'écriture de même intensité (*figure II.24*). L'une de ces cinétiques a cependant été relevée en l'absence de toute excitation extérieure, tandis que l'autre l'a été alors que la zone biréfringente était irradiée par des impulsions nanoseconde polarisées parallèlement au polariseur de la voie optique de lecture (position 1). La relaxation est nettement plus brutale dans ce dernier cas. On sait que la relaxation thermique de l'anisotropie induite est gouvernée par la rupture - aléatoire - des liaisons hydrogène tenant les molécules, et par le désalignement qui s'ensuit. Au cours de cette expérience, les impulsions nanoseconde jouent un rôle double : hâter le désalignement des molécules libres par rapport à leur position primitive, et favoriser un nouvel alignement le long d'une direction privilégiée parallèle au polarisateur de sonde, d'où une chute brutale de la biréfringence.

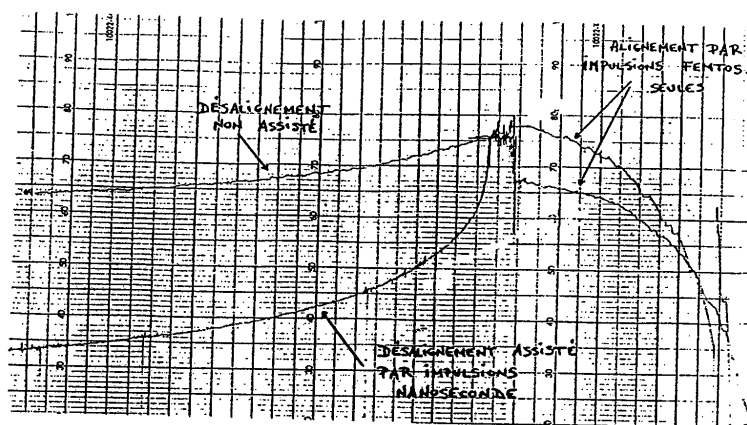


Figure II.24. :Influence des impulsions "nanoseconde" auxiliaires sur la relaxation de l'alignement moléculaire. Les impulsions auxiliaires sont déclenchées dès l'interruption de l'alignement.

Cette dernière expérience confirme, avec les précédentes, l'effet qu'exercent les impulsions nanoseconde auxiliaires sur l'alignement des espèces dopantes. Par extension, ces résultats illustrent l'importance de la composante nanoseconde lors de l'apparition de l'anisotropie orientationnelle : c'est cette composante temporelle des impulsions d'écriture qui est responsable de l'alignement moléculaire. Sans elle, l'alignement ne peut se faire. Seule, néanmoins, elle ne peut rien, car la composante femtoseconde doit au préalable décrocher les molécules liées à la matrice. Est confirmé ainsi le partage des rôles entre les deux composantes de l'impulsion d'écriture, toutes deux nécessaires mais pas suffisantes pour rendre compte de l'effet mémoire.

Bien entendu, plus décisive encore serait la preuve de cette interprétation si l'on soumettait nos échantillons à des impulsions femtoseconde dépourvues de toute "traîne" de fluorescence. De telles impulsions sont disponibles au laboratoire. Toute la difficulté, cependant, était de disposer d'une source délivrant des impulsions de même longueur d'onde, de même énergie et de même durée que la composante femtoseconde du laser à colorant employé jusqu'ici. Aucune des sources potentielles ne remplissait toutes ces conditions simultanément, et nous n'avons dû utiliser que des impulsions de longueur d'onde différente de 620 nm. La comparaison avec les précédentes expériences doit donc être faite avec prudence. Les résultats obtenus ont toutefois révélé d'intéressantes tendances.

e) Vers des impulsions femtoseconde "pures"

En pratique, nous nous sommes tournés vers une source d'impulsions femtoseconde émettant à 780 nm . Plus précisément [Watson 94], ces impulsions sont issues d'une cavité oscillatrice "en γ " pompée par un laser continu à gaz argon. Le milieu amplificateur est ici constitué d'un cristal de saphir (ou alumine Al_2O_3) dopé par des ions de titane. Les impulsions produites sont extrêmement brèves (d'une durée de quelque 90 fs), mais très peu énergétiques (environ 1 nJ). Aussi est-il nécessaire de les amplifier, et c'est le processus d'amplification choisi qui leur donne une structure temporelle différente de celle des impulsions femtoseconde issues d'un laser à colorant. La technique d'amplification adoptée est dite à *dérive de fréquence*. Elle permet d'éviter de soumettre l'étage d'amplification à de trop importantes puissances lumineuses crête, dommageables pour les éléments optiques qui le composent.

Pour ce faire, on commence par étirer temporellement les impulsions avant de les amplifier au sein de l'amplificateur proprement dit. L'étirement temporel, réalisé au moyen d'un système à dispersion négative — l'étireur, ou "stretch", où les hautes fréquences se propagent plus vite que les basses — à base de réseaux de diffraction, ramène la durée des impulsions à 300 ps , et divise donc les puissances crête atteintes par 3000 . On peut dès lors amplifier *énergétiquement* ces impulsions à travers un *amplificateur régénératif* au gain très élevé — un laser, pompé par un laser Nd:YAG impulsionnel doublé en fréquence, et dont le milieu amplificateur est ici encore un cristal de saphir dopé au titane. L'injection et l'éjection des impulsions de la cavité sont contrôlées par une cellule de Pockels qui opère une sélection *via* la polarisation des impulsions. Après éjection, il ne reste plus alors qu'à réaliser la recompression temporelle de ces impulsions, à l'aide d'un *compresseur*, dispositif jumeau de l'étireur, si ce n'est qu'il introduit cette fois-ci une dispersion positive. Les impulsions finales sont d'une durée d'une centaine de femtosecondes, mais d'une énergie d'environ 2 mJ . Le passage des impulsions par la cellule de Pockels et par les dispositifs d'étirement puis de compression temporels élimine toute trace de fluorescence qui pourrait les accompagner, et c'est donc des impulsions femtoseconde "pures" qui sont produites.

D'une source à l'autre, la durée et l'énergie des impulsions sont donc comparables, mais pas la longueur d'onde. Or, l'effet mémoire, comme tout effet optique non-linéaire, est très sensible à ce dernier paramètre. Rappelons qu'il ne met pas en jeu l'absorption de la lumière par les espèces dopantes, mais plutôt la modification de leur distribution électronique par le champ électrique optique. Aussi est-il souhaitable que la longueur d'onde des impulsions s'éloigne le plus possible du maximum λ_{max} de la bande d'absorption principale des dopants — afin d'éviter tout échauffement, voire thermodégradation. Cette condition est vérifiée pour les molécules étudiées jusqu'à présent, pour lesquelles λ_{max} se situe typiquement aux alentours de 550 nm. La longueur d'onde excitatrice, 620 nm, se trouve dans le pied de leur bande d'absorption, vers les grandes longueurs d'onde, et est faiblement absorbée.

La cohérence de l'étude nécessite de respecter cette condition pour des impulsions émises à 780 nm. Cela suppose de trouver une molécule dont le spectre d'absorption soit décalé d'environ 160 nm vers les grandes longueurs d'onde (l'écart qui sépare 620 nm de 780 nm), mais aussi qui présente le même aspect que celui de la *rhodamine 640*, qui a tenu jusqu'ici lieu de molécule-type. Il faut également que les deux molécules présentent des polarisabilités comparables, chacune pour sa longueur d'onde d'excitation. Toutes ces conditions sont très difficiles à réunir. Aussi avons-nous préféré effectuer cette étude sur la même molécule, la *rhodamine 640*, et ne modifier qu'un seul paramètre, la longueur d'onde.

Les spectres d'absorption des molécules de colorant (cf. *Annexe*) montrent que la *rhodamine 640* est peu absorbante à 780 nm, moins encore qu'à 620 nm. Expérimentalement, nous n'avons pas observé de biréfringence à la longueur d'onde de sonde (632,8 nm), si ce n'est, pour de fortes énergies incidentes, celle due à la thermodégradation de l'échantillon — et qui se traduit par un noircissement du xérogel. Que déduire de cette observation ?

Si l'on se reporte aux rôles respectifs des composantes femtoseconde et nanoseconde des impulsions d'écriture que nous avons déduits des expériences précédemment décrites, il ne paraît pas illogique que les impulsions de 780 nm ne puissent induire de biréfringence optique — puisque dépourvues de composante "longue". Toutefois, les propriétés non-linéaires de la molécule de *rhodamine 640* ont tout lieu d'être différentes aux deux longueurs d'onde d'étude. Aussi ce résultat

expérimental — même s'il tend à corroborer nos précédentes conclusions — doit-il être interprété avec prudence.

Il paraît donc indispensable, pour lever toute ambiguïté, de disposer d'une source lumineuse émettent des impulsions *de même longueur d'onde* que notre laser à colorant, de sorte que seule la structure temporelle des impulsions d'écriture varie d'un cas de figure à l'autre. Cela semble être le seul moyen de ne pas entacher nos expériences d'artefacts susceptibles d'en fausser les conclusions. La source idéale, à cet effet, semble être un oscillateur paramétrique optique (OPO), dispositif mettant à profit les effets non-linéaires paramétriques (somme et différence de fréquences) dans certains cristaux. L'intérêt de l'OPO est qu'il permet, par le biais d'un réglage assez simple de la cavité résonnante, une grande accordabilité en longueur d'onde — comme les lasers à colorant, tout en étant moins astreignant que ces derniers. La construction d'une telle source, délivrant des impulsions femtoseconde "pures" suffisamment énergétiques, est en cours au laboratoire.

4.2. Réponse impulsionnelle du matériau

Les techniques expérimentales jusqu'ici décrites ne nous ont donné accès qu'à l'"enveloppe" de la réponse temporelle d'un gel dopé à un train d'impulsions. Enregistrée à l'aide d'un voltmètre, la courbe d'évolution $\Delta n = f(t)$ adopte la forme générale de la fonction de Langevin, mais ne peut que figurer une succession de palier de biréfringence — états quasi-stationnaires du système. La résolution temporelle d'un tel dispositif d'étude ne permet pas, en effet, d'accéder à la réponse impulsionnelle du matériau, c'est à dire à la biréfringence qu'induit en lui une seule impulsion excitatrice de durée extrêmement brève.

Dans le cas de l'effet mémoire, cette mesure se heurte à une difficulté particulière, due à la nature même de l'effet mémoire. Il s'agit, en effet, de suivre l'évolution des propriétés optiques — de la biréfringence, notamment — d'un matériau **initialement isotrope** soumis à une impulsion lumineuse intense. Or, de par la nature - même de l'effet mémoire, dès lors qu'elle a subi ne serait-ce qu'une seule de ces impulsions, une région de xérogel dopé ne peut plus être considérée comme isotrope avant longtemps, eu égard à la relaxation

exceptionnellement lente de l'anisotropie localement induite. En pratique, l'expérimentateur doit donc s'assurer que chaque impulsion lumineuse vient insoler une zone de l'échantillon d'étude jamais insolée auparavant. A cet effet, nous avons adopté la solution d'un porte-échantillon monté sur deux platines de translation (horizontale et verticale) motorisées et contrôlées électroniquement. L'échantillon est ainsi en perpétuel déplacement.

Ce problème résolu, reste celui de la technique de détection. La réponse du matériau à l'excitation lumineuse est rapide. De toutes les composantes de l'effet Kerr optique, la plus "lente", correspondant à un alignement moléculaire, ne dure vraisemblablement que quelques nanosecondes au plus — soit la durée de la composante de fluorescence de l'impulsion excitatrice.

Dans un premier temps, nous nous sommes tournés vers un système de détection électronique rapide, en l'occurrence une photodiode au silicium de faible surface connectée à un oscilloscope numérique de 350 MHz de fréquence d'échantillonnage. Le montage expérimental est identique à celui précédemment décrit, à ceci près que le faisceau de sonde est constitué d'impulsions d'une durée de 6 ns environ issues du laser à colorant auxiliaire présenté au chapitre précédent. Ces impulsions de sonde et les impulsions excitatrices sont, rappelons-le synchrones et de même longueur d'onde. Deux impulsions — l'une de pompe, l'autre de sonde — émises simultanément arrivent à l'échantillon avec un écart temporel réglable grâce à une ligne à retard. Cette dernière est ici ajustée de telle sorte que l'impulsion de sonde et la composante nanoseconde de l'impulsion de pompe soient simultanées : la différence de marche optique entre les deux voies est donc nulle.

Conduites avec beaucoup de soin, les mesures ne nous ont cependant pas permis de résoudre temporellement la réponse impulsionnelle de l'effet. Plus précisément, le signal recherché est trop faible pour être distingué du bruit de mesure.

En effet, si la réponse quasi-instantanée du matériau (due aux contributions électronique et nucléaire de l'effet Kerr optique) peut se traduire par des valeurs de biréfringence importantes, la composante orientationnelle de cette réponse — celle que l'on peut mesurer par cette technique, et qui est à l'origine de l'effet mémoire — est beaucoup plus faible. Au gré des échantillons, nous avons pu atteindre des biréfringences à saturation de quelques 10^{-4} à 632,8 nm, et ce au bout de plusieurs

milliers d'impulsions excitatrices. Aussi ne peut-on vraisemblablement espérer de réponse impulsionnelle d'amplitude supérieure à quelques 10^{-7} . Pour un échantillon d'1 mm d'épaisseur, le coefficient de transmission Kerr correspondant n'excède guère 10^{-5} , soit 0,001 %. Cette composante purement orientationnelle de la réponse impulsionnelle est ainsi du même ordre de grandeur (voire moins énergétique encore) que les reliquats de signal de pompe — inévitables dans cette configuration. Un tel rapport du signal au bruit de mesure suffit à éclairer les résultats négatifs de cette expérience. On ne peut, par cette méthode, détecter la composante orientationnelle de la réponse impulsionnelle du gel dopé. Quant aux composantes plus rapides du signal, elles sont trop brèves en regard du temps de réponse du détecteur. Celui-ci ne les voit pas.

Une toute autre méthode expérimentale permet en revanche de détecter la composante rapide - électronique et nucléaire - de l'effet mémoire. Il s'agit en l'occurrence d'adopter la configuration classique de spectroscopie par pompe et sonde rapides (*figure II.25*). Le train d'impulsions d'écriture est scindé en deux parts inégales. La plus énergétique (le signal de pompe) excite le matériau, tandis que la moins énergétique (la sonde) vient "lire" les effets photo-induits par le signal de pompe. On prend soin de réduire l'énergie de la sonde, de sorte qu'elle ne puisse elle-même provoquer ces effets. Les deux faisceaux lumineux sont focalisés et confondus spatialement dans l'échantillon. Une ligne à retard permet de régler l'avance temporelle d'un des signaux sur l'autre. La transmission du signal de sonde à travers l'échantillon placé entre polariseurs croisés dépend alors du retard de la sonde sur la pompe : si la sonde atteint l'échantillon avant la pompe, aucun signal n'est transmis car la sonde n'a vu qu'un milieu isotrope. Si, en revanche, toutes deux sont parfaitement synchronisées, la transmission est maximale. Au fur et à mesure que le retard de la sonde sur la pompe s'accroît, le signal transmis décroît, car les non-linéarités photo-induits ont commencé à relaxer avant l'arrivée de la sonde. Cette technique de spectroscopie permet ainsi la résolution temporelle d'effets rapides tels que l'effet Kerr optique. Cette résolution n'est, en pratique, limitée que par la durée des impulsions, soit, ici, quelque 150 fs. En jouant sur le retard de la sonde, on parvient à reconstruire le profil temporel des non-linéarités induites par la pompe, avec un pas d'au moins 150 fs.

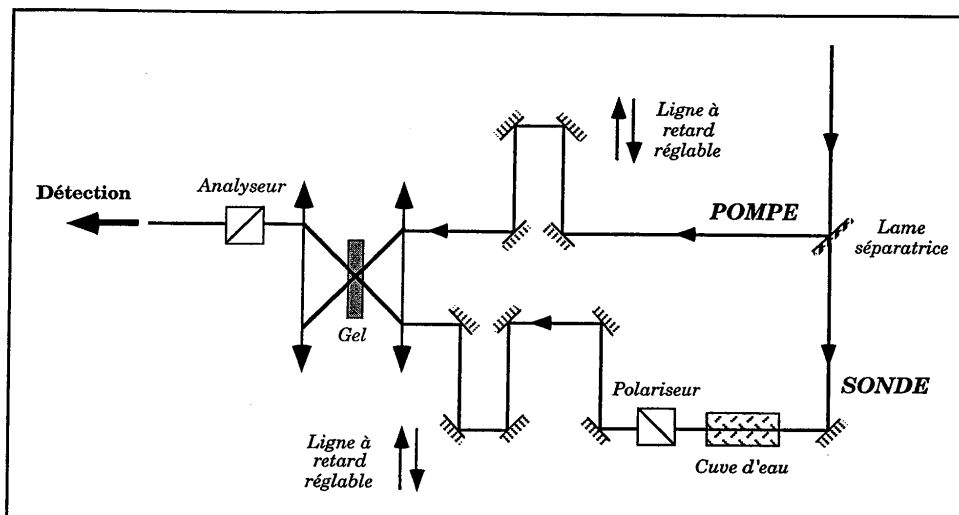


Figure II.25. : Spectroscopie résolue en temps en configuration pompe et sonde : principe du dispositif expérimental.

La détection se fait ici à l'aide d'un spectromètre à réseau suivi d'un analyseur multicanal optique (ou OMA, pour *Optical Multichannel Analyzer*) de marque *EG&G Princeton Applied Research*. La ligne à retard placée sur la voie de sonde permet de régler manuellement le retard d'une voie sur l'autre à zéro. Le balayage temporel de cet écart de part et d'autre de l'origine ainsi définie se fait grâce à la ligne à retard de la voie de pompe, montée sur un moteur pas à pas commandé par ordinateur. Cet ordinateur, convenablement programmé et connecté à l'OMA, assure aussi l'enregistrement de la réponse non-linéaire du matériau. L'utilisation d'un spectromètre, en outre, permet de s'affranchir du bruit de pompe plus efficacement qu'avec un filtre, même très sélectif.

On peut en effet ne prendre en compte que la (ou les) longueur(s) d'onde du faisceau de sonde, en excluant celle du faisceau de pompe. Pour ce faire, on modifie d'abord la couleur des impulsions de sonde : en plaçant une cuve d'eau au waist du faisceau (figure II.25), on crée un continuum de radiations que l'on peut filtrer. En pratique, nous avons opté pour un filtre passe-bas dont la longueur d'onde de coupure se situe vers 580 nm. Les impulsions résultantes sont de couleur verdâtre, tout en conservant leur structure temporelle. Les impulsions de pompe, elles, sont

laissées telles quelles, à 620 nm. Il suffit alors de programmer l'OMA pour qu'il n'intègre l'intensité lumineuse transmise par le système "échantillon/polariseurs croisés" que sur une plage de longueurs d'onde inférieures à 580 nm, en excluant donc l'inévitable bruit de pompe.

Cette technique très fine nous a tout d'abord permis d'enregistrer la réponse Kerr optique d'une **solution aqueuse de rhodamine 640** (figure II.26). On peut observer la forte non-linéarité quasi-instantanée essentiellement induite par déformation des nuages électroniques des molécules. Un début d'anisotropie orientationnelle apparaît sans doute également. On constate que la relaxation est quasiment totale après au plus quelques picosecondes, les molécules étant totalement libres de se mouvoir et de se désorienter.

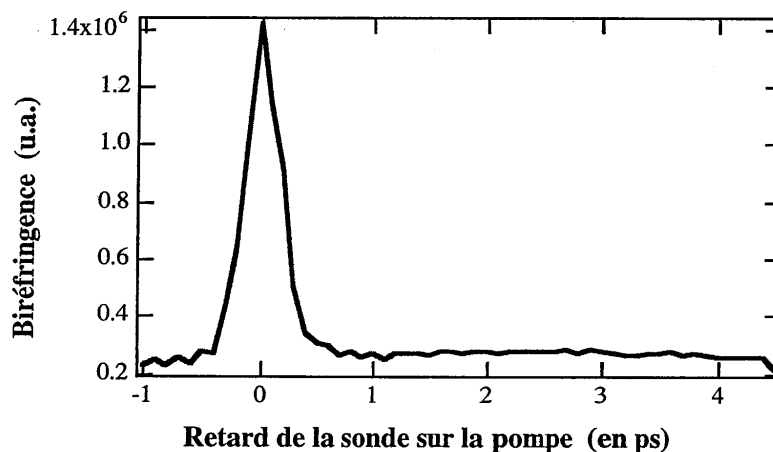


Figure II.26. : Réponse temporelle d'une solution aqueuse de rhodamine 640 soumise à une impulsion excitatrice.

La même expérience a alors été réalisée sur un **gel** mixte de silice et de zircon dopé par des molécules de **rhodamine 640**. On observe nettement (figure II.27) une réponse comparable à celle décrite plus haut dans le cas d'une solution aqueuse de **rhodamine 640**, même si d'amplitude plus faible. Il s'agit là encore essentiellement des composantes rapides — et notamment électronique — de l'effet Kerr optique induite au sein du matériau par les impulsions de pompe. Comme lors des mesures par photodiode rapide, l'échantillon étudié a été placé sur un support mobile, de sorte que chaque impulsion lumineuse frappe une position isotrope de gel. Malgré

cette précaution, il n'est pas possible, sur la *figure II.27*, de distinguer une éventuelle transmission rémanente — signature de l'effet mémoire — du bruit de mesure. La raison en est la même que précédemment : la biréfringence orientationnelle induite par une seule impulsion est trop faible pour pouvoir être séparée de ce bruit de mesure.

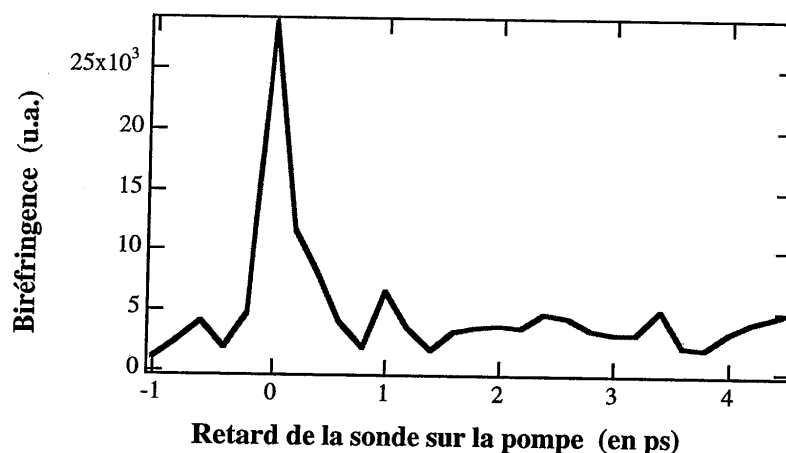


Figure II.27. : Composante(s) rapide(s) de la réponse impulsionnelle d'un xérogel dopé par les mêmes molécules de rhodamine 640

Ainsi, des deux techniques expérimentales explorées, seule la seconde a pu nous apporter des enseignements sur la réponse impulsionnelle du matériau. La spectroscopie par pompe et sonde, toutefois, ne nous a donné accès qu'aux composantes transitoires rapides de cette réponse, dont les constantes de temps de relaxation sont de l'ordre de la picoseconde. La relaxation, beaucoup plus lente, de l'anisotropie orientationnelle échappe, elle, à la sensibilité de cette technique. La détection d'un tel signal met en oeuvre un nombre très faible de photons et nécessiterait sans doute un système à la fois rapide et extrêmement sensible, tel qu'une caméra à balayage de fente.

4.3. Durée de la phase d'alignement

On sait que la biréfringence optique croît avec le nombre d'impulsions subies jusqu'à atteindre un niveau de saturation Δn_{sat} , selon une courbe que l'on peut en première approximation assimiler à celle de la fonction de Langevin. Il est donc clair que la valeur de biréfringence atteinte dépend du nombre N_{imp} d'impulsions d'écriture reçues par le xérogel dopé.

Cependant, N_{imp} intervient également dans le processus de relaxation des orientations moléculaires. La figure II.28 l'illustre parfaitement. Y sont représentées les cinétiques de décroissance de la biréfringence locale après interruption de phases d'alignement de durée variable. Pour faciliter la comparaison, nous avons choisi de représenter en ordonnée la fraction restante — en fonction du temps — de la biréfringence Δn atteinte juste avant l'arrêt des impulsions. Toutes les cinétiques ont donc 100 % pour valeur initiale (à $t = 0$). La figure II.28 appelle deux commentaires : tout d'abord, plus l'interruption des impulsions est anticipée, plus la relaxation moléculaire dans les premières secondes est brutale. Par contre, quelle que soit la durée de la phase d'alignement, l'évolution à long terme de la cinétique de relaxation est, à peu de choses près, la même.

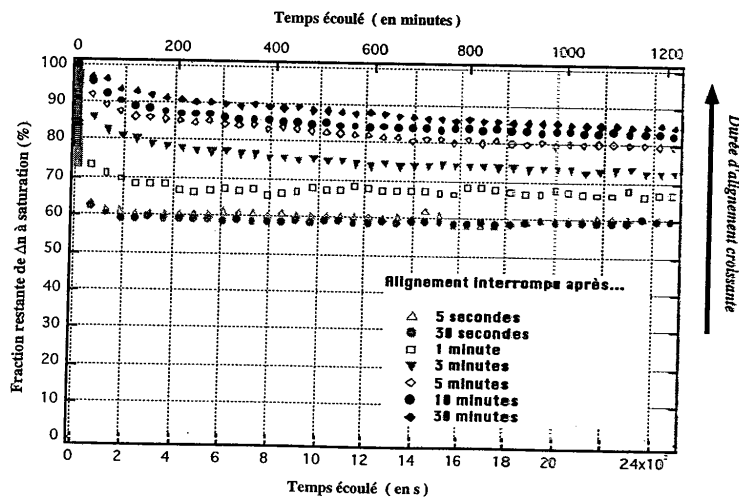


Figure II.28. : Cinétique de relaxation de molécules de rhodamine 640 alignées par effet mémoire : évolution en fonction de la durée de la phase d'alignement.

Ces deux phénomènes traduisent en fait la même réalité physique, celle d'une large palette d'environnements et d'orientations possibles pour les molécules dopantes. Dans les premiers instants de l'alignement, l'émergence d'une biréfringence optique notable est essentiellement due à des molécules aisément orientables parce que mobiles, peu entravées par la matrice ou bien peu liées à cette dernière — à cause du faible nombre de points d'ancrage qu'elle leur offre. Plus tard, interviennent des molécules moins libres, mieux liées. On retrouve ici la notion de distribution d'interactions déjà invoquée. Assez logiquement, les molécules très mobiles sont moins promptes à s'attacher à la matrice après orientation — par formation de nouvelles liaisons hydrogène — que les molécules initialement très liées à leurs pores. C'est ce que l'on peut constater sur la *figure II.28* : ces molécules, très libres, relaxent dès les premières secondes suivant l'arrêt des impulsions excitatrices. Comme elles représentent une part d'autant plus importante de la biréfringence induite que l'alignement a été bref, la proportion de Δn perdue à $t = 0^+$ est très élevée pour une très courte durée d'écriture, plus réduite lorsque cette durée augmente. En revanche, les molécules les mieux tenues — et qui ne sont pas les premières à avoir été alignées — suivent une évolution à long terme peu sensible à la durée d'alignement : aussi les pertes asymptotiques des diverses cinétiques représentées *figure II.28* sont-elles très comparables. Evidemment, la fraction correspondante de biréfringence rémanente est d'autant plus élevée que la durée d'alignement a été longue. Statistiquement en effet, ces molécules fortement tenues sont plus susceptibles d'être alignées si la phase d'alignement se prolonge. Ainsi, elles représentent l'essentiel de la biréfringence mesurée pour une durée d'alignement de 30 minutes (*figure II.28*), pour laquelle on peut par ailleurs estimer que le signal maximal induit est proche de la biréfringence à saturation Δn_{sat} .

5. Conclusions

Tout au long des développements précédents, nous avons ainsi mis en évidence l'influence respective, sur la naissance de l'effet mémoire, des molécules dopantes, de la matrice et des liaisons chimiques qu'elle entretient avec ses hôtes, et enfin des propriétés de la radiation lumineuse elle-même. De ces manipulations, nous avons déduit des "lois", des règles de comportement de nos échantillons, une meilleure connaissance de cet "effet Kerr optique entravé" qu'est l'effet mémoire. Nous savons mieux, désormais, aiguillés par nos observations expérimentales, comment choisir la forme des espèces dopantes et leur nombre, le type de synthèse sol-gel, la nature de la liaison matrice-dopant, les caractéristiques de la lumière excitatrice, pour engendrer la biréfringence la plus élevée possible et/ou la plus durable.

Nous avons observé, mais nous voudrions aussi pouvoir prédire, connaître par avance les propriétés optiques d'une matrice de gel dopée. Sur ce chemin, la première étape consiste à donner de l'effet mémoire une représentation théorique, mathématique qui épouse au plus près la réalité physique. C'est cette tentative de modélisation que nous allons maintenant introduire.

Troisième Partie

Modélisation théorique de l'effet mémoire

1. Introduction

La création d'une anisotropie orientationnelle, quelle que soit son origine physique — effet Kerr optique, photo-isomérisation, ... — peut, de manière générale, se traduire mathématiquement par une équation de diffusion rotationnelle. Une telle équation rend compte du comportement collectif, statistique, d'une vaste population d'espèces en mouvement, qu'il est hors de question d'étudier comme autant de mobiles distincts, indépendants, obéissant aux lois de la mécanique du solide.

L'équation de diffusion rotationnelle sous l'action d'un potentiel, encore appelée équation de Smoluchowski [Smoluchowski 15], [Pernot 93], [Hounkonnou 94], n'est qu'un cas particulier de la grande famille des équations de diffusion, dites de Fokker-Planck [Risken 84]. L'équation générale de Fokker-Planck doit, elle, son nom aux deux physiciens allemands qui, les premiers, l'employèrent pour décrire le mouvement brownien [Fokker 14], [Planck 17].

En 1951, le physicien français Henri Benoît applique ce formalisme à la description de l'effet Kerr classique, dans un long article publié par les Annales de Physique [Benoît 51]. Cet article — et notamment l'emploi que l'auteur y fait des polynômes de Legendre comme base de décomposition de la fonction de répartition des directions angulaires des molécules soumises au champ électrique appliqué — va servir de base à de nombreux travaux jusqu'à nos jours, notamment dans le cadre d'études sur l'orientation moléculaire assistée par "poling" [Singer 87], [Wu 91]. Nous allons voir que ce formalisme peut également s'appliquer à la description de l'effet Kerr optique et, par extension, à celle de l'effet mémoire.

Bien entendu, dans ce dernier cas, seule *l'anisotropie orientationnelle* photo-induite relève de cette description, à l'exclusion des composantes plus rapides, voire quasi-instantanées — électronique, vibrationnelle, ... — de l'effet Kerr optique introduites plus haut.

Au long des paragraphes qui suivent, nous introduirons tout d'abord le cadre théorique de l'équation de Smoluchowski et de sa résolution approchée. Nous verrons ensuite comment adapter ce formalisme au phénomène physique qui nous occupe, en tenant compte, notamment, des rôles respectifs des composantes

femtoseconde et nanoseconde des impulsions lumineuses, et de l'action de la matrice.

2. Diffusion rotationnelle : l'équation de Smoluchowski

Considérons une molécule, à laquelle on attache un référentiel mobile $\mathcal{R}_m = (\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3)$. En pratique, nous supposons cette molécule de forme ellipsoïdale d'axe de plus grande polarisabilité repéré par $\bar{e}_3$. Les axes $\bar{e}_1$ et $\bar{e}_2$ sont considérés comme équivalents (figure III.1).

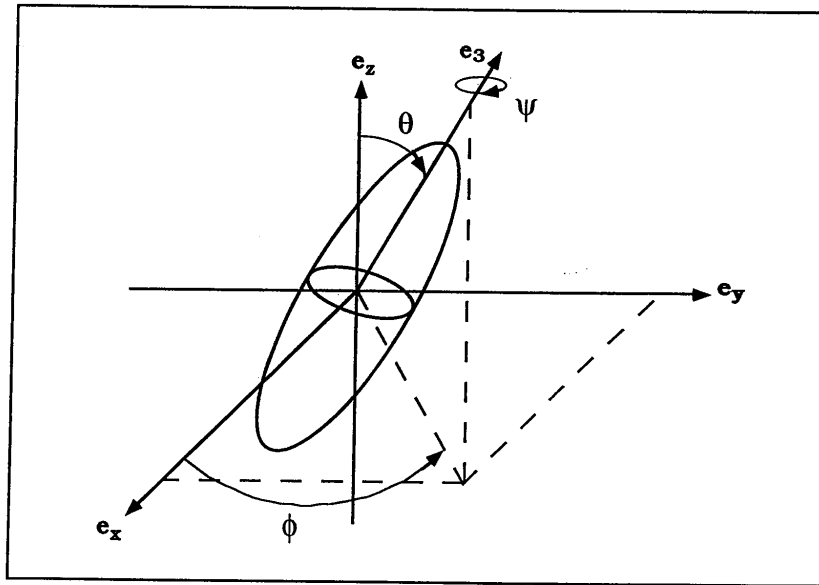


Figure III.1. : Molécule en mouvement dans un référentiel fixe.

Cette molécule se meut dans un référentiel fixe, celui du laboratoire, $\mathcal{R}_L = (\bar{e}_x, \bar{e}_y, \bar{e}_z)$. Supposons-la soumise à un champ électrique optique parallèle à l'axe $\bar{e}_z$:

$$\vec{E} = E(t) \bar{e}_z, \quad (III.1)$$

auquel correspond le champ complexe :

$$\vec{E} = \frac{1}{2} E_o (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \bar{e}_z. \quad (III.2)$$

On désignera par θ l'angle que font entre eux les vecteurs $\vec{e}_3$ et $\vec{e}_z$. Dans toute la suite, θ repèrera la "direction de la molécule", qui sera donc celle de son axe de plus grande polarisabilité par rapport à l'axe fixe $\vec{e}_z$.

Dans $\mathcal{R}_m$, le tenseur de polarisabilité linéaire de la molécule est diagonal, et s'écrit :

$$\overline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (III.3)$$

où $\alpha_{\parallel}$ et $\alpha_{\perp}$ sont respectivement les polarisabilités moléculaires le long du grand axe de l'ellipsoïde et le long de ses deux petits axes équivalents.

L'application du champ électrique optique favorise la naissance d'un moment induit au sein de la molécule, dont les composantes, dans $\mathcal{R}_m$, s'écrivent $p_i = \alpha_{ii} E_i$, avec $i \in \{1, 2, 3\}$.

Les E_i sont les composantes du champ électrique dans $\mathcal{R}_m$. Le potentiel acquis par la molécule, sous l'action du champ $\vec{E}$ sur le moment dipolaire qu'il a lui-même induit, s'écrit :

$$U = -\frac{1}{2} \vec{p} \cdot \vec{E} = -\frac{1}{2} \vec{E} \cdot \overline{\alpha} \cdot \vec{E}. \quad (III.4)$$

Pour décrire le mouvement de la molécule dans le référentiel fixe $\mathcal{R}_L$, il nous faut exprimer le tenseur de polarisabilité $\overline{\alpha}$ dans ce référentiel. Repérons, dans ce système, la molécule par les trois angles d'Euler θ , ϕ et ψ , comme illustré par la figure III.1. Dans $\mathcal{R}_L$, le tenseur de polarisabilité s'écrit alors [Boyd 92] :

$$\overline{\alpha}_L = A^T \overline{\alpha} A, \quad (III.5)$$

où A est la matrice de passage du référentiel $\mathcal{R}_m$ au référentiel $\mathcal{R}_L$, de la forme (III.6) suivante :

$$A = \begin{bmatrix} -\cos \psi \sin \phi - \cos \theta \cos \phi \sin \psi & \cos \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & \sin \psi \sin \theta \\ \sin \psi \sin \phi - \cos \theta \cos \phi \cos \psi & -\sin \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{bmatrix},$$

et A^T est la transposée de A .

Après calcul, on obtient, pour le tenseur de polarisabilité, l'expression (III.7) suivante :

$$\overline{\alpha}_L = \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin^2 \theta \cos^2 \phi & (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi & (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos \theta \sin \theta \cos \phi \\ (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi & \alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin^2 \theta \sin^2 \phi & (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos \theta \sin \theta \sin \phi \\ (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \theta \cos \theta \cos \phi & (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \theta \cos \theta \sin \phi & \alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \theta \end{bmatrix}$$

On remarquera que $\overline{\alpha}_L$ ne dépend pas de l'angle ψ qui repère la rotation de la molécule autour de son propre axe principal. Cela est bien sûr dû à l'hypothèse faite sur la symétrie de la molécule par rapport aux axes $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ (considérés comme équivalents). Dès lors, dans $\mathcal{R}_L$, le potentiel U s'écrit :

$$U = -\frac{1}{2} E^2 \left[\alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \theta \right]. \quad (III.8)$$

On introduit souvent la polarisabilité moyenne $\overline{\alpha}$ de la molécule, et l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$, définies par :

$$\begin{cases} \overline{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \\ \Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \end{cases} \quad (III.9)$$

Les polarisabilités $\alpha_{\parallel}$ et $\alpha_{\perp}$ sont donc distribués autour de leur moyenne pondérée $\overline{\alpha}$, avec $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$:

$$\begin{cases} \alpha_{\parallel} = \overline{\alpha} + \frac{3}{2} \Delta\alpha \\ \alpha_{\perp} = \overline{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\alpha \end{cases} \quad (III.10)$$

L'hamiltonien de la molécule s'écrit alors, avec ces nouvelles notations :

$$U = -\frac{1}{2} E^2 \left[\overline{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\alpha + \Delta\alpha \cos^2 \theta \right], \quad (III.11)$$

soit encore :

$$U = -\frac{1}{2} E^2 \left\{ \overline{\alpha} + \Delta\alpha \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \right\}. \quad (III.12)$$

Nota Bene : nous verrons plus loin que l'on peut décomposer la fonction de répartition des directions moléculaires, $f(\theta)$, sur la base des polynômes de Legendre. On peut d'ores et déjà noter que U dépend directement du polynôme de Legendre d'ordre 2, $P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$, puisque l'on peut écrire : $U = -\frac{1}{2} \left\{ \bar{\alpha} + \frac{2\Delta\alpha}{3} P_2(\cos \theta) \right\} E^2$. Nous reviendrons ultérieurement sur cette remarque.

Soumise à l'énergie U , la molécule subit un mouvement de diffusion rotationnelle, qui tend à attirer son axe de plus grande polarisabilité le long de la direction du champ électrique excitateur.

Si l'on considère maintenant, non plus une seule molécule, mais une collection de molécules indépendantes, on peut définir une fonction statistique de répartition des directions angulaires des molécules par rapport à $\vec{e}_z$.

Cette fonction, $f(\theta, \phi, t)$, obéit à l'équation de diffusion rotationnelle de Smoluchowski, qui s'écrit [Benoît 51] :

$$D \nabla^2 f + \text{div } f \vec{c} = \frac{\partial f}{\partial t}, \quad (\text{III.13})$$

Dans cette équation,

- D est le coefficient de diffusion rotationnelle des molécules, qui tient compte de leur environnement (frottements, viscosité, ...),
- $\vec{c}$, elle, est la vitesse angulaire que prendrait la molécule, en l'absence de mouvement brownien, sous l'effet du couple que subit le moment induit de la part du champ $\vec{E}$. Si on note $\bar{\gamma}$ ce couple, alors $\vec{c} = \frac{\bar{\gamma}}{\xi}$, ξ étant le coefficient de frottement dynamique affectant les molécules. ξ et D sont par ailleurs liés par la relation $D = \frac{kT}{\xi}$.

Du fait de la symétrie de résolution du problème autour du grand axe des molécules, la fonction de répartition est indépendante de ϕ , et l'on a :

$$f(\theta, \phi, t) = \frac{1}{4\pi} F(\theta, t) \quad (\text{III.14})$$

où la fonction normée F prend ses valeurs entre 0 et 1.

Dans un milieu où les molécules sont réparties de manière isotrope :

$$\begin{cases} f(\theta, \phi, t) = \frac{1}{4\pi} & \forall (\theta, \phi) \in [0; \pi] \times [0; 2\pi] \\ F(\theta, t) = 1 & \forall (\theta, \phi) \in [0; \pi] \end{cases} \quad (III.15)$$

De manière générale, en outre, f et F sont normalisées par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\theta, \phi, t) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = 1 \\ \int_0^\pi F(\theta, t) \sin \theta \, d\theta = 1 \end{cases} \quad (III.16)$$

On peut alors introduire U dans l'équation (III.13), car le couple $\vec{\gamma}$ dérive de cette énergie potentielle selon :

$$\vec{\gamma} = - \overrightarrow{\text{grad}} U. \quad (III.17)$$

Dès lors, en substituant $F(\theta, t)$ à $f(\theta, \phi, t)$, il vient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial F}{\partial t} &= \nabla^2 F + \frac{1}{kT} \text{div}(F \vec{\gamma}) \\ &= \nabla^2 F + \frac{1}{kT} \text{div}(-F \overrightarrow{\text{grad}} U) \end{aligned} \quad (III.18)$$

En coordonnées polaires, le développement des opérateurs vectoriels s'écrit :

$$\begin{cases} \nabla^2 F = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) \\ \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}} F U) = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(F \sin \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) \end{cases} \quad (III.19)$$

L'équation de diffusion rotationnelle devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial F}{\partial t} &= \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{kT} \frac{1}{\sin \theta} \left(F \sin \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) \\ &= \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin \theta \left[\frac{\partial F}{\partial \theta} - \frac{1}{kT} F \frac{\partial U}{\partial \theta} \right] \right\} \end{aligned} \quad (III.20)$$

Opérons ici un changement de variable. On pose classiquement $u = \cos \theta$.

L'opérateur de dérivation partielle par rapport à θ s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial \theta} = -\sin \theta \frac{\partial}{\partial u},$$

et l'équation de Smoluchowski (III.20) devient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial F}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial u} \left\{ -\sin^2 \theta \left[\frac{\partial F}{\partial u} + \frac{1}{kT} F \frac{\partial U}{\partial u} \right] \right\} \\ &= -\frac{\partial}{\partial u} \left\{ (u^2 - 1) \left[\frac{\partial F}{\partial u} + \frac{1}{kT} F \frac{\partial U}{\partial u} \right] \right\} \end{aligned} \quad (III.21)$$

Or, l'hamiltonien du système, U , s'écrit :

$$\begin{aligned} U &= -\frac{1}{2} E^2 \left[\bar{\alpha} + \Delta \alpha \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \right] \\ &= -\frac{1}{2} E^2 \left[\bar{\alpha} + \Delta \alpha \left(u^2 - \frac{1}{3} \right) \right] \end{aligned} \quad (III.22)$$

et il en découle que

$$\frac{\partial U}{\partial u} = -E^2 \Delta \alpha u.$$

On pose en général comme paramètre caractéristique $q \equiv \frac{E^2 \Delta \alpha}{kT}$, et l'équation de Smoluchowski prend alors la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial F}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial u} \left\{ (u^2 - 1) \left[\frac{\partial F}{\partial u} - q u F \right] \right\} \\ &= -2u \left[\frac{\partial F}{\partial u} - q u F \right] - (u^2 - 1) \left[\frac{\partial^2 F}{\partial u^2} - q F - q u \frac{\partial F}{\partial u} \right] \\ &= (1 - u^2) - \frac{\partial^2 F}{\partial u^2} - u \left[2 + q(1 - u^2) \right] \frac{\partial F}{\partial u} + q(3u^2 - 1) F \end{aligned} \quad (III.23)$$

Remarque : le terme q est le rapport de l'énergie apportée à la molécule du fait de son anisotropie de polarisabilité, à l'énergie d'agitation thermique. Plus l'effet non linéaire du champ électromagnétique est fort, plus q est grand.

3. Développement en série de Legendre

La résolution analytique de l'équation (III.23) n'est en général pas possible. Une première méthode, pour contourner cette difficulté, consiste à se placer dans le cadre de l'approximation des états quasi-stationnaires en égalant le terme de gauche de l'équation à zéro. La résolution de l'équation ainsi simplifiée mène à donner à $F(u)$ la forme d'une distribution de Boltzmann, c'est à dire à supposer l'ensemble des molécules à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas où l'on étudie l'impact de l'application d'un champ électrique, cette hypothèse ne permet pas de décrire la phase transitoire qui précède la stabilisation des molécules. Si, comme nous, on étudie l'action d'un train d'impulsions, cette hypothèse ne permet que d'envisager une succession d'états supposés stationnaires - pour lesquels on suppose une distribution de Boltzmann des orientations moléculaires - mais pas de résoudre temporellement le passage de l'un à l'autre. Aussi ne nous placerons nous pas dans le cadre de cette approximation.

L'idée générale, alors, est de développer la fonction $F(u,t)$ en série. La symétrie axiale du problème suggère [Benoît 51] une décomposition sur la base des polynômes de Legendre :

$$F(u,t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} A_n(t) P_n(u). \quad (III.24)$$

Introduisons cette décomposition dans l'équation de diffusion rotationnelle écrite sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial F}{\partial t} &= - \frac{\partial}{\partial u} \left\{ (1-u^2) \left[\frac{\partial F}{\partial u} + \frac{F}{kT} \frac{\partial U}{\partial u} \right] \right\} \\ &= - \frac{\partial}{\partial u} \left\{ (1-u^2) \left[\frac{\partial F}{\partial u} - qu F \right] \right\} \end{aligned} \quad (III.25)$$

L'équation de diffusion prend alors la forme (III.26) :

$$\frac{1}{D} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} \frac{dA_n}{dt} P_n = \frac{d}{du} \left\{ (1-u^2) \left[\frac{d}{du} \left(\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} A_n P_n \right) - qu \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} A_n P_n \right] \right\}$$

Par souci de simplification, dans l'équation (III.26) comme dans toute la suite, nous exprimerons désormais les coefficients de Legendre A_n et les polynômes associés P_n sans préciser la variable dont ils sont fonction (respectivement t et u).

Utilisons alors deux relations de récurrence vérifiées par les polynômes de Legendre :

$$\left\{ \frac{d}{du} \left[(u^2 - 1) \frac{dP_n}{du} \right] = n(n+1)P_n \right. \quad (\text{III.27})$$

$$\left. (1 - u^2) \frac{dP_n}{du} = nP_{n-1} - nuP_n \right\} \quad (\text{III.28})$$

Il vient alors :

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} \frac{dA_n}{dt} P_n &= \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} A_n \left\{ -n(n+1) P_n - (1-u^2) q P_n \right\} \\ &\quad - \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} A_n \left\{ (1-u^2) qu \frac{dP_n}{du} + 2qu^2 P_n \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

que l'on peut encore écrire sous la forme (III.30) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} \frac{dA_n}{dt} P_n &= \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} A_n \left\{ -n(n+1) P_n - (1-u^2) q P_n + qu(nu P_n - n P_{n-1}) + 2qu^2 P_n \right\} \\ &= \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} A_n \left\{ -n(n+1) P_n - q P_n + (n+3) qu^2 P_n - nqu P_{n-1} \right\} \end{aligned}$$

L'idée est maintenant de nous débarrasser des termes en " u " pour ne plus conserver que des termes en " n ", de manière à arriver à une relation de récurrence portant sur les coefficients de Legendre A_n . Pour ce faire, nous utiliserons deux relations supplémentaires que vérifient les polynômes de Legendre :

$$\left\{ (2n+1)u^2 P_n = \frac{(n+1)(n+2)}{2n+3} P_{n+2} + \frac{n(n-1)}{2n-1} P_{n-2} + \left[\frac{(n+1)^2}{2n+3} + \frac{n^2}{2n-1} \right] P_n \right. \quad (\text{III.31})$$

$$\left. (2n+1)u P_n = (n+1) P_{n+1} + n P_{n-1} \right\} \quad (\text{III.32})$$

L'introduction des relations (III.31) et (III.32) permet de réécrire l'équation (III.30) sous la forme (III.33) suivante :

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} \frac{dA_n}{dt} P_n = & \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} A_n \left\{ -n(n+1)P_n - qP_n + \frac{(n+3)}{2n+1} \cdot \frac{(n+1)(n+2)}{2n+3} qP_{n+2} \right. \\ & + \frac{(n+3)}{2n+1} \cdot \frac{n(n-1)}{2n-1} qP_{n-2} + \frac{(n+3)}{2n+1} \left[\frac{(n+1)^2}{2n+3} + \frac{n^2}{2n-1} \right] qP_n \\ & \left. - \frac{nq}{2n-1} [nP_n + (n-1)P_{n-2}] \right\} \end{aligned}$$

Ne reste plus alors qu'à éliminer les polynômes P_n , pour ne conserver que les coefficients dépendant du temps A_n . Pour cela, on utilise le fait que les polynômes de Legendre forment une base orthonormée. On multiplie donc la relation (III.33) ci-dessus par le polynôme P_m ($m \in \mathbb{N}$) et on l'intègre entre -1 et 1, sachant que :

$$\int_{-1}^{+1} P_m(u) P_n(u) du = \delta_{mn} \quad (\text{III.34})$$

où δ_{mn} est le symbole de Kronecker. De cette transformation, il s'ensuit que la relation (III.33) devient (III.35), selon :

$$\begin{aligned} \frac{2m+1}{2D} \frac{dA_m}{dt} = & \frac{2m+1}{2} \left\{ A_m [-m(m+1) - q] + A_{m-2} \left[\frac{(m+1)q}{2m-3} \cdot \frac{(m-1)m}{2m-1} \right] \right. \\ & + A_{m+2} \left[\frac{(m+5)q}{2m+5} \cdot \frac{(m+2)(m+1)}{2m+3} \right] + A_m q \left(\frac{m+3}{2m+1} \right) \left[\frac{(m+1)^2}{2m+3} + \frac{m^2}{2m-1} \right] \\ & \left. - A_m \frac{mq}{2m-1} m - A_{m+2} \frac{(m+2)q}{2m+3} (m+1) \right\} \end{aligned}$$

qui mène, en simplifiant et en regroupant les termes, au système linéaire d'équations différentielles (III.36) suivant :

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{dA_m}{dt} = & -A_m \left\{ m(m+1) + q \left[1 + \frac{m^2(m-2)}{4m^2-1} - \frac{(m+1)^2(m+3)}{(2m+1)(2m+3)} \right] \right\} \\ & + A_{m-2} q \left\{ \frac{m(m^2-1)}{(2m-1)(2m-3)} \right\} - A_{m+2} q \left\{ \frac{m(m+1)(m+2)}{(2m+3)(2m+5)} \right\}, \quad \forall m \in \mathbb{N} \end{aligned}$$

En pratique, on résout le système d'équations différentielles (III.36) en se limitant aux premiers termes du développement en série de Legendre. On montre, en outre, que seuls les termes pairs de cette décomposition entrent en ligne de compte dans le calcul de la biréfringence Δn due à l'anisotropie orientationnelle des molécules.

Δn est en effet liée à $\Delta\chi^{(1)}$, où $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire du matériau. Les composantes de ce tenseur dans le référentiel $\mathcal{R}_l$ s'écrivent :

$$\chi_{ij}^{(1)} = \int \bar{\alpha}^* \cos(\vec{i}, \vec{\bar{3}}) \cos(\vec{j}, \vec{\bar{3}}) N(\Omega) d\Omega, \quad (i, j) \in \{x, y, z\}^2, \quad (III.37)$$

où, rappelons le :

- $\vec{\bar{3}}$ est le vecteur directeur de l'axe principal des molécules ;
- $N(\Omega)$ est le nombre de molécules dont l'axe principal pointe dans l'élément d'angle solide $d\Omega$;
- $\bar{\alpha}^*$ est la polarisabilité moyenne des molécules, l'astérisque indiquant qu'en toute rigueur, on doit considérer l'effet du champ électrique local (et non du seul champ appliqué).

L'anisotropie de susceptibilité diélectrique, $\Delta\chi^{(1)}$, est ici simplement définie par $\Delta\chi^{(1)} = \chi_{zz}^{(1)} - \chi_{xx}^{(1)}$, où $\vec{z}$ est la direction de polarisation du champ électrique exciteur. On a ainsi :

$$\begin{aligned} \chi_{zz}^{(1)} &= \int \frac{N}{2\pi} F(\cos \theta, t) \bar{\alpha}^* \cos(\vec{z}, \vec{\bar{3}}) \cos(\vec{z}, \vec{\bar{3}}) d\Omega \\ &= \int \frac{N}{2\pi} F(\cos \theta, t) \bar{\alpha}^* \cos^2 \theta \times 2\pi \sin \theta d\theta, \end{aligned} \quad (III.38)$$

où N est le nombre total de molécules. Or, on l'a vu, $\cos^2 \theta$ peut s'écrire en fonction du seul polynôme de Legendre du 2^{ème} ordre, selon :

$$\cos^2 \theta = \frac{1}{3} [2 P_2(\cos \theta) + 1] . \quad (III.39)$$

De plus, les $\{P_n(\cos \theta), n \in N\}$ formant une base orthonormée, il vient :

$$A_n(t) = \langle P_n(\cos \theta) \rangle_\theta = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} F(\cos \theta, t) P_n(\cos \theta) d(\cos \theta) , \quad (III.40)$$

d'où, en rappelant que $\Omega = 2\pi(1 - \cos \theta)$:

$$\chi_{zz}^{(1)} = \bar{\alpha}^* N \times \frac{1}{3} (2A_2 - 1) . \quad (III.41)$$

De manière identique, la composante $\chi_{xx}^{(1)}$ du tenseur de susceptibilité diélectrique s'écrit, selon les mêmes principes :

$$\begin{aligned} \chi_{xx}^{(1)} &= \int \frac{N}{2\pi} F(\cos \theta, t) \bar{\alpha}^* \cos(\bar{x}, \bar{3}) \cos(\bar{x}, \bar{3}) d\Omega \\ &= \int \frac{N}{2\pi} F(\cos \theta, t) \bar{\alpha}^* \cos^2 \theta \sin^2 \theta \times 2\pi \sin \theta d\theta . \end{aligned} \quad (III.42)$$

Comme $\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{1}{2}$ et $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = \frac{1}{3} [2 - 2P_2(\cos \theta)]$, il vient alors :

$$\chi_{xx}^{(1)} = \bar{\alpha}^* N \times \frac{1}{3} (1 - A_2) . \quad (III.43)$$

On peut dès lors exprimer $\Delta\chi^{(1)}$. Comme, par ailleurs, $n^2 = 1 + \chi^{(1)}$, on obtient :

$$2n \Delta n = \Delta\chi^{(1)} = \chi_{zz}^{(1)} - \chi_{xx}^{(1)} = \bar{\alpha}^* N A_2 \quad (III.44)$$

Si l'on suppose la biréfringence faible devant la valeur de l'indice de réfraction moyen du milieu, on peut, pour n , prendre l'indice du gel dopé isotrope n_{iso} , et écrire:

$$\Delta n = \frac{\bar{\alpha}^* N}{2n_{iso}} A_2(t) . \quad (III.45)$$

On constate donc, en effet, que la biréfringence induite par la diffusion rotationnelle des molécules s'exprime à l'aide du seul coefficient de Legendre $A_2(t)$. De par la structure du système différentiel, seuls les termes pairs de la

décomposition nécessitent donc d'être calculés. En pratique, on se limitera aux trois premiers ordres pairs, $A_0(t)$, $A_2(t)$ et $A_4(t)$.

4. Application à l'effet mémoire

4.1. Introduction

L'application des développements précédents à la description de l'effet mémoire demande quelques adaptations, qui tiennent compte, notamment, du piégeage potentiel des molécules par la matrice de xérogel.

Nous considérerons donc ici deux populations de molécules, N_L et N_P , les unes libres, les autres piégées par la matrice, telles que :

$$\forall t, \quad N_L(t) + N_P(t) = N_0, \quad (III.46)$$

où N_0 est le nombre initial de molécules présentes dans le gel avant toute exposition aux impulsions. On suppose donc qu'au cours du processus, aucune molécule n'est détruite par photo- ou thermodégradation.

À chacune de ces populations, associons une distribution de directions angulaires, respectivement notée F_L et F_P .

Le passage de l'état piégé à l'état libre peut se faire de deux façons : il peut être stimulé par la composante femtoseconde des impulsions lumineuses, qui libèrent certaines des molécules prisonnières de la matrice ; mais il peut également résulter de la déformation ou de la rupture spontanées de certaines liaisons hydrogène du fait de l'agitation thermique. Nous rendrons compte de ce processus spontané en associant aux molécules piégées une "durée de vie" τ_P , période moyenne pendant laquelle une molécule peut rester piégée sans être spontanément libérée.

La transition de l'état libre vers l'état piégé, elle, se fera uniquement de manière spontanée, et nous définirons ici aussi une "durée de vie" τ_L des molécules libres.

Remarquons que définir τ_L et τ_P comme des constantes uniques revient à considérablement simplifier le problème. L'existence, en effet, d'une infinité d'environnements possibles pour les molécules - plus ou moins entourées, plus ou moins mobiles - montre que nous devrions, en réalité, définir deux distributions

continues de durées de vie τ_p et τ_L . Par souci de simplification des calculs, nous supposons donc abusivement que toutes les molécules ont le même environnement.

Le calcul est mené par itérations successives. A chaque étape, on commence par définir la quantité de molécules libérées par la composante femtoseconde de l'impulsion lumineuse. Ces molécules, s'ajoutant à celles déjà libres, seront alors susceptibles de diffuser.

L'application de l'équation de diffusion rotationnelle n'est physiquement valide, nous le savons, que sur des périodes au moins égales à la durée de la composante nanoseconde de l'impulsion. A chaque pas du calcul, l'équation de Smoluchowski est résolue sur une période égale à $1/f$, où f est la fréquence de répétition des impulsions (au plus, 50 Hz). Cette période englobe donc les quelque 10 ns que dure la composante nanoseconde de fluorescence - pendant lesquelles les molécules sont mises en mouvement - puis une large plage temporelle durant laquelle elles ne subissent plus d'excitation extérieure, mais continuent à diffuser.

4.2. Libération des molécules

Chaque impulsion femtoseconde donne lieu à une redistribution des molécules entre les populations libre et piégée. Durant ces quelque 150 femtosecondes, aucun mouvement "mécanique" n'a lieu, mais le couple exercé par le champ électrique de l'onde tend à décrocher certaines des molécules piégées, qui viennent enrichir la population N_L des molécules déjà libres, réduisant d'autant la population N_p des molécules prisonnières de la matrice. Nous supposons en outre que les molécules libres avant l'action de l'impulsion le demeurent.

Les espèces libérées par la composante femtoseconde sont celles sur lesquelles s'exerce le couple le plus fort. Plus précisément pour chaque molécule, ce couple s'écrit :

$$\vec{\gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{E} \quad (III.47)$$

où le vecteur $\vec{\gamma} = (\vec{\alpha} \cdot \vec{E}) \vec{e}_3 = \alpha E \cos \theta \vec{e}_3$ est le moment diélectrique induit par le champ au sein de la molécule. Ainsi :

$$\vec{\gamma} = \alpha E \cos \theta \vec{e}_3 \wedge E \vec{e}_z = \alpha E^2 \cos \theta \sin \theta (\vec{e}_3 \wedge \vec{e}_z) \quad (III.48)$$

d'où :
$$\|\bar{\gamma}\| = \alpha E^2 \cos \theta \sin \theta = \frac{1}{2} \alpha E^2 \sin(2\theta).$$

Le couple subi par la molécule est donc maximal, en norme, lorsque θ prend les valeurs $\pm \frac{\pi}{4}$ et $\pm \frac{3\pi}{4}$. La symétrie du problème nous autorise à raisonner sur le seul intervalle $[0; \pi]$. C'est sur cet intervalle que les calculs seront menés, puis extrapolés à l'espace tout entier.

En pratique, nous considérerons que la composante femtoseconde de l'impulsion libère toutes les molécules initialement piégées pour lesquelles $\theta \in \left[\frac{\pi}{4} - \theta_\ell ; \frac{\pi}{4} + \theta_\ell \right]$. L'angle θ_ℓ est ici un angle limite que l'on peut rattacher à l'amplitude des interactions liant les molécules à la matrice. Si U_H est le potentiel que doivent acquérir les molécules pour vaincre les liaisons hydrogène qui les retiennent, il existe un couple minimal γ_ℓ proportionnel à U_H , et que l'on peut relier à θ_ℓ par la relation :

$$\theta_\ell = \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{2\gamma_\ell}{\alpha E^2} \right). \quad (III.49)$$

Comme nous l'avons fait plus haut en définissant τ_L et τ_P , remarquons que nous faisons à nouveau une hypothèse assez restrictive en ne retenant qu'une seule et unique valeur de θ_ℓ . Nous supposons par là même que la barrière de potentiel à franchir pour se libérer est la même pour toutes les molécules, ce qui revient, là encore, à considérer que les espèces dopantes ont toutes le même environnement.

Si l'on note N_{P_0} et N_{L_0} le nombre de molécules respectivement piégées et libres avant excitation, et N_{PL} la fraction de molécules piégées susceptibles d'être libérées (celles pour lesquelles $\theta \in \left[\frac{\pi}{4} - \theta_\ell ; \frac{\pi}{4} + \theta_\ell \right]$), les molécules de l'échantillon après action de l'impulsion femtoseconde se répartissent en :

- $N_P = N_{P_0} - N_{PL}$ molécules encore piégées,
- $N_L = N_{L_0} + N_{PL}$ molécules libres.

On peut alors, à partir de ces conditions initiales, écrire les équations d'évolution de ces populations pendant et après la durée de la composante nanoseconde de l'impulsion lumineuse excitatrice.

4.3. Équations d'évolution des populations

Chacune des fonctions de répartition F_L et F_P est, comme on l'a dit, décomposée sur la base des polynômes de Legendre. On écrira respectivement :

$$\begin{aligned} F_L(\theta, t) &= \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} A_n(t) P_n(\cos \theta) \\ F_P(\theta, t) &= \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2n+1}{2} B_n(t) P_n(\cos \theta) \end{aligned} \quad (III.50)$$

Seules les molécules libres sont en mesure de se mouvoir, et donc d'obéir à l'équation de diffusion rotationnelle, agrémentée d'un terme de libération et d'un terme de piégeage spontanés, selon :

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{dA_m}{dt} &= -A_m \left\{ m(m+1) + q \left[1 + \frac{m^2(m-2)}{4m^2-1} - \frac{(m+1)^2(m+3)}{(2m+1)(2m+3)} \right] \right\} \\ &+ A_{m-2} q \left[\frac{m(m^2-1)}{(2m-1)(2m-3)} \right] - A_{m+2} q \left[\frac{m(m+1)(m+2)}{(2m+3)(2m+5)} \right] \\ &- \frac{A_m}{D\tau_L} + \frac{B_m}{D\tau_P} \end{aligned} \quad (III.51)$$

Les coefficients de Legendre associés aux molécules piégées obéissent, eux, à l'équation de conservation suivante :

$$\frac{dB_m}{dt} = \frac{A_m}{\tau_L} - \frac{B_m}{\tau_P} \quad (III.52)$$

Si l'on se limite, comme nous l'avons vu, aux trois premiers termes pairs de chaque développement, l'évolution des populations N_P et N_L est alors décrite par un système linéaire d'équations différentielles couplées, selon :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{D} \frac{dA_0}{dt} = -\frac{A_0}{D\tau_L} + \frac{B_0}{D\tau_P} \\ \frac{1}{D} \frac{dA_2}{dt} = 2qA_0 - \left[6 - \frac{2}{7}q + \frac{1}{D\tau_L} \right] A_2 - \frac{8}{21}qA_4 + \frac{B_2}{D\tau_P} \\ \frac{1}{D} \frac{dA_4}{dt} = \frac{12}{7}qA_2 - \left[20 - \frac{20}{77}q + \frac{1}{D\tau_L} \right] A_4 + \frac{B_4}{D\tau_P} \\ \frac{dB_0}{dt} = \frac{A_0}{\tau_L} - \frac{B_0}{\tau_P} \\ \frac{dB_2}{dt} = \frac{A_2}{\tau_L} - \frac{B_2}{\tau_P} \\ \frac{dB_4}{dt} = \frac{A_4}{\tau_L} - \frac{B_4}{\tau_P} \end{array} \right. \quad (III.53)$$

Dans ces équations, tous les coefficients de Legendre A_i et B_i , de même que le terme q , sont des fonctions du temps. Plus précisément, le coefficient $q(t)$ est non nul tant qu'agit la composante nanoseconde de l'impulsion, mais s'annule dès lors que cette action s'interrompt.

La résolution numérique du système d'équations différentielles (III.53) permet de remonter, de manière itérative, aux coefficients de Legendre, et notamment à $A_2(t)$ et $B_2(t)$. En pratique, l'amplitude et l'évolution de ces fonctions du temps dépendent des trois paramètres physiques que sont D , coefficient de diffusion rotationnelle des molécules, τ_L , durée de vie des molécules libres, et τ_P , durée de vie des molécules piégées.

En appliquant la relation (III.45) au cas de l'effet mémoire, il apparaît que l'on peut alors construire la fonction $\Delta n(t)$ à partir des coefficients $A_2(t)$ et $B_2(t)$, selon :

$$\Delta n = \frac{\bar{\alpha}^*}{2n_{iso}} [N_L(t)A_2(t) + N_P(t)B_2(t)] , \quad (III.54)$$

où $N_L(t)$ et $N_P(t)$ sont les effectifs des populations de molécules respectivement libres et piégées, à l'instant t .

5. Simulations numériques

La résolution approchée des équations d'évolution (III.53), effectuée sur un micro-ordinateur, permet de retrouver la plupart des caractéristiques expérimentales de l'effet mémoire.

Dans ces calculs, les diverses valeurs retenues pour les paramètres D , τ_L et τ_P sont des valeurs que nous avons estimées plausibles. Celles du coefficient de diffusion rotationnelle D , notamment, sont en accord avec les différents ordres de grandeur relevés dans la littérature pour des molécules organiques en solution plus ou moins visqueuse. Quant aux durées de vie τ_L et τ_P , on leur impose notamment de vérifier l'inégalité $\tau_L \ll \tau_P$, qui rend compte de la très longue rémanence de l'effet mémoire, après inscription. Bien sûr, cette rémanence est également d'autant plus importante que les molécules sont moins mobiles, c'est à dire que D est faible.

La valeur de τ_L , elle, doit a priori être supérieure à la durée de la composante nanoseconde de l'impulsion excitatrice, pendant laquelle les molécules subissent un fort couple de rotation. C'est pendant ce laps de temps que les molécules acquièrent la quantité de mouvement initiale qui les met en mouvement et les entraîne en rotation. La figure III.2 présente ainsi la simulation numérique de la réponse impulsionnelle des molécules soumises à une impulsion d'énergie $15 \mu J$ et de durée 10 ns.

Après cette impulsion, et avant l'arrivée de la suivante, les molécules dopantes continuent de diffuser sur leur lancée. La valeur de biréfringence atteinte sous l'effet d'une de ces impulsions dépend bien entendu des caractéristiques (énergie, durée, aire de la tache de focalisation) des impulsions, mais aussi et surtout des paramètres D , τ_L et τ_P du calcul. C'est notamment le coefficient de diffusion rotationnelle, D , qui conditionne cette valeur : il traduit la mobilité des molécules dans leur environnement — ou, en d'autres termes, la viscosité dynamique de cet environnement.

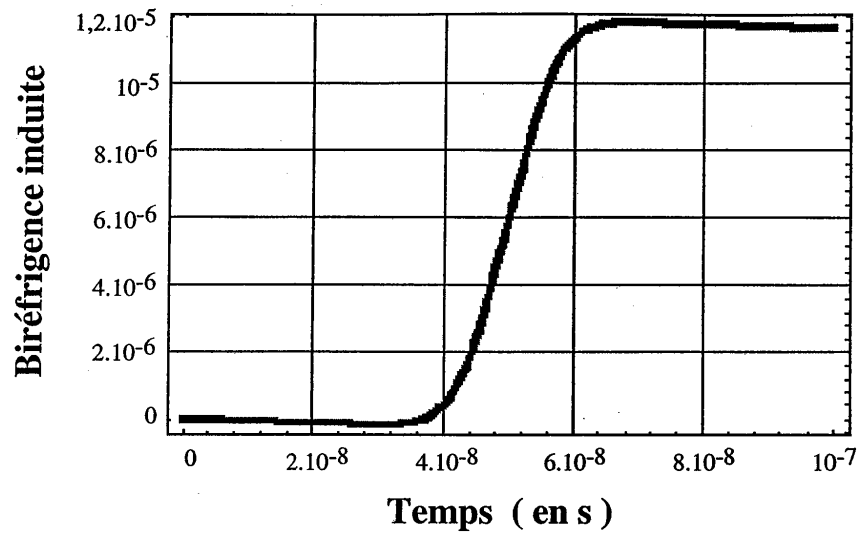


Figure III.2. : Simulation numérique de la réponse orientationnelle impulsionnelle de dopants soumis à une impulsion dont la composante nanoseconde apporte une énergie de $15 \mu\text{J}$ pendant 10 ns.

Au fur et à mesure de l'arrivée des impulsions, la biréfringence croît, en suivant l'évolution d'une courbe de Langevin (figure III.3).

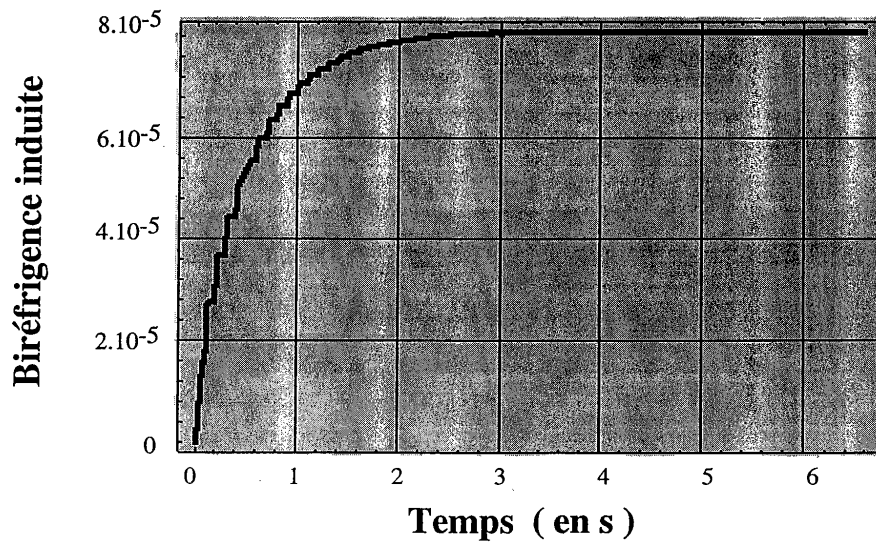


Figure III.3. : Évolution simulée de la biréfringence induite au sein d'une assemblée de molécules en rotation en fonction du nombre d'impulsions incidentes.

La courbe obtenue est conforme aux observations expérimentales. Ainsi, les premières impulsions sont celles qui ont le plus grand poids en termes de biréfringence induite. Au fur et à mesure que les molécules s'alignent dans la direction du champ électrique optique, le gain en biréfringence décroît, puisque le nombre de molécules bilatérales et non encore alignées se réduit de plus en plus. La biréfringence induite tend alors peu à peu vers sa limite Δn_{sat} .

A énergie de la composante femtoseconde égale — ou encore, à angle limite de libération θ_ℓ égal — la courbe $\Delta n = f(N_{imp})$ atteint son palier Δn_{sat} d'autant plus vite que l'énergie de la composante nanoseconde des impulsions est élevée, ainsi que l'illustre la *figure III.4*. Ici encore, la simulation numérique corrobore l'observation expérimentale. L'impulsion femtoseconde détermine le nombre de molécules libérées, et donc la limite asymptotique Δn_{sat} atteinte au bout du compte. En revanche, c'est la force du mouvement de rotation imprimé aux molécules de la composante nanoseconde — qui régit la rapidité de leur alignement.

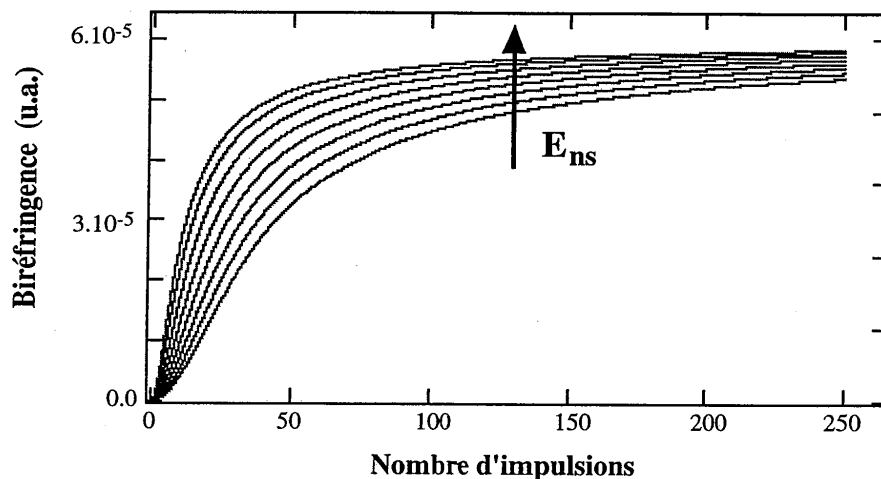


Figure III.4 : Évolution simulée de la biréfringence induite, à énergie de la composante femtoseconde de l'impulsion excitatrice donnée, lorsque l'énergie de sa composante nanoseconde croît.

Inversement, pour une énergie nanoseconde donnée — donc pour une vitesse d'alignement moléculaire donnée —, l'énergie apportée par la composante femtoseconde conditionne le niveau Δn_{sat} atteint par la biréfringence, comme le montre la *figure III.5*.

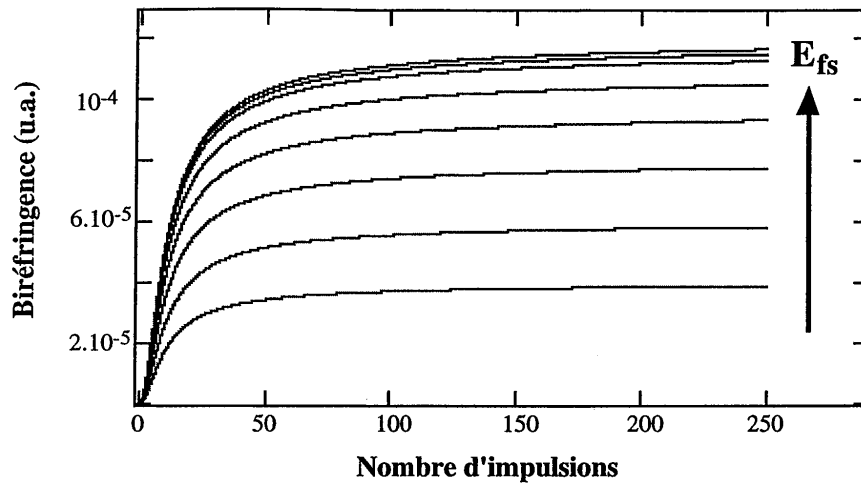


Figure III.5 : Évolution simulée de la biréfringence induite, à énergie de la composante nanoseconde de l'impulsion excitatrice donnée, lorsque l'énergie de sa composante femtoseconde croît.

Plus cette énergie est élevée, en effet, plus l'angle limite θ_l , croît et, avec lui, le nombre de molécules libéré, ainsi, en fin de compte, que le paramètre d'ordre finalement atteint. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement.

6. Conclusions

Le formalisme de l'équation de diffusion rotationnelle de Smoluchowski s'avère ainsi bien adapté à la description de l'effet mémoire. Il permet de retrouver, par le calcul, le comportement d'ensemble de molécules soumises à un train d'impulsions ultra-brèves, tel que nous avons pu l'observer expérimentalement. Mieux encore, il devrait, à terme, nous permettre également d'interpoler les courbes $\Delta n = f(N_{imp})$ enregistrées au laboratoire, et de remonter ainsi aux paramètres D , τ_L et τ_P . Ces deux constantes de temps peuvent par ailleurs être estimées expérimentalement — à partir des cinétiques de relaxation pour τ_P , par fluorescence résolue en temps pour τ_L — et l'on pourrait dès lors obtenir une bonne approximation de D et, par là même, caractériser numériquement la viscosité de l'environnement moléculaire.

À terme encore, enfin, une description plus réaliste du comportement de nos xérogels dopés devrait, comme on l'a dit, tenir compte de la multitude d'environnements possibles dans les pores des matrices, en introduisant des distributions continues de constantes de temps τ_L et τ_P .

Mais après avoir observé l'effet mémoire par l'expérience, après avoir entrepris de le décrire par la théorie, il nous restait à en faire usage. Nous l'avons dit, en effet, notre étude s'inscrit dans le vaste cadre de la recherche de nouveaux matériaux, propres à l'optique non-linéaire, au traitement tout-optique de l'information, ou encore à l'optique intégrée. C'est aussi ce dessein que nous avons poursuivi, en faisant la démonstration, à un niveau certes encore expérimental, de quelques-unes des possibilités qu'offrent le procédé sol-gel et l'effet mémoire en termes d'application.

Quatrième Partie

Des applications de l'effet mémoire

1. Introduction

Au delà des interactions complexes qu'il révèle entre la matière et la lumière, l'effet mémoire présente indéniablement un grand intérêt pour les applications pratiques qu'il permet d'entrevoir. Aussi nous sommes nous efforcés de faire la démonstration de quelques uns des usages que l'on peut en imaginer. Jusqu'à présent, ces tentatives, réussies et prometteuses, n'ont néanmoins mené qu'à des "prototypes" de dispositifs pratiques, ou a des démonstrations de principe. Mais elles n'en sont pas moins encourageantes.

Deux grandes applications de l'effet mémoire ont pour l'instant fait l'objet d'une "démonstration" expérimentale au sein du Laboratoire. La première était sans doute la plus immédiate, puisqu'il s'est agi de l'enregistrement et de la conservation d'une image "digitalisée" dans une matrice de xérogel dopé. La seconde, consistant en l'inscription d'un réseau de diffraction, nous a quant à elle fait franchir un pas vers le domaine des dispositifs d'optique intégrée.

Bien entendu, beaucoup reste à faire en ce domaine, et nous avons à l'esprit de nombreuses autres applications, que nous espérons, à terme, mettre en œuvre. Car si l'effet mémoire, comme tout phénomène physique que l'on tente de plier aux applications pratiques, souffre de certaines limitations — que nous tenterons de cerner —, il n'en présente pas moins certains atouts prometteurs.

2. Inscription d'une image pixel par pixel

L'enregistrement, la conservation, puis la restitution d'une information — une série de bits codant un texte, une image, etc... — sont quelques unes des applications des recherches menées sur les matériaux pour l'optique. Il s'agit dans un premier temps d'offrir une alternative, voire une amélioration aux techniques aujourd'hui courantes de mémorisation de l'information : mémoires utilisant des matériaux semi-conducteurs, dispositifs magnéto-optiques tels que les disques optiques. A terme, cependant, le but poursuivi est d'intégrer ces nouvelles mémoires optiques, au côté de modulateurs, portes logiques, générateurs de nombres aléatoires, etc., dans des systèmes tout-optiques de traitement de l'information.

Aussi les recherches, fondamentales ou appliquées, sur des matériaux susceptibles de conserver, puis de redélivrer l'information par voie optique, sont-elles nombreuses. On peut classer les milieux étudiés en diverses catégories, selon divers critères.

La structure du matériau d'abord, selon qu'il est solide cristallin (tel les matériaux photoréfractifs) ou amorphe (les polymères ou les verres dopés), ou même encore mi-solide, mi-liquide (les cristaux liquides).

Intervient aussi la nature chimique du milieu, inorganique comme les cristaux photo-réfractifs de titanate de baryum, ou organiques comme les innombrables colorants étudiés, mais aussi toute une nouvelle génération de cristaux organiques.

On peut également les distinguer par les mécanismes mis en jeu : photochromisme (comme la photoisomérisation des molécules azobenzéniques), effets photo-électriques (pour les cristaux liquides, ou les matériaux photoréfractifs), effet Kerr optique (qui intervient dans l'effet mémoire), etc.

Bien d'autres critères de classement pourraient être avancés, telle la dimension de l'enregistrement obtenu (bidimensionnel, comme par effet mémoire ou photoisomérisation, ou tridimensionnel, comme le permettent les techniques holographiques), ou encore la réversibilité de cet enregistrement (mémoire permanente ou effaçable et réinscriptible).

L'effet mémoire dans les xérogels dopés peut prétendre à une place au sein de ces matériaux. Pour en faire la démonstration, nous avons commencé par inscrire quelques "pixels" (des zones rendues anisotropes) dans des échantillons de gel, en établissant qu'on pouvait les éteindre puis les réinscrire de nombreuses fois [Canva 92]. L'étape suivante consistait logiquement en l'inscription d'une image, un texte ou un dessin figuratif. La *figure IV.1* montre le modèle du dessin enregistré (*a*) et la photographie de l'échantillon qui a servi de support à l'enregistrement, placé entre polariseurs croisés (*b*). La source d'éclairage est un laser He-Ne émettant à 632,8 nm, derrière laquelle a été placée un diffuseur. Le faisceau est collimaté et suffisamment agrandi pour restituer l'ensemble de l'image. L'échantillon choisi pour l'enregistrement est un gel classique mixte d'oxydes de silicium et de zirconium, dopé par des molécules de *rhodamine 640*.

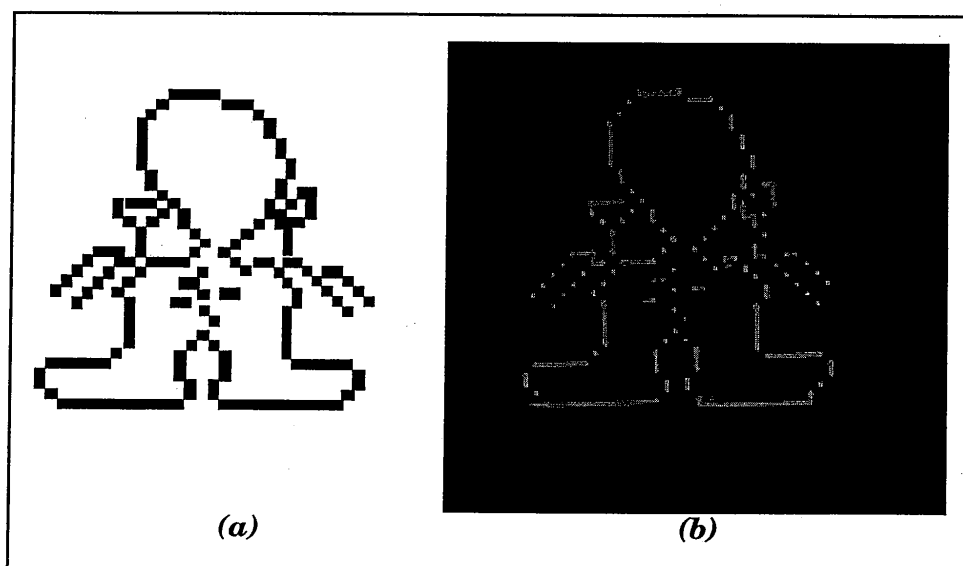


Figure IV.1. : Inscription d'un logo pixel par pixel dans l'épaisseur d'un gel dopé : (a) modèle, (b) photographie prise quelques semaines après l'inscription
[Avec l'aimable autorisation d'Anne Le Faou]

On voit clairement, sur la *figure IV.1b*, que le logo a été inscrit point par point, et non d'un bloc. Le modèle est d'ailleurs lui aussi la "digitalisation" d'un dessin original. Ce choix nous a été dicté par le seuil d'apparition de l'effet mémoire. Les

impulsions lumineuses d'écriture étant focalisées sur un diamètre d'environ $100\ \mu\text{m}$, ce seuil en intensité (et donc en puissance) impose que chaque impulsion apporte une énergie minimale, en deça de laquelle l'anisotropie induite est négligeable. Si nous avons voulu inscrire cette image d'une seule traite — en interposant par exemple un écran percé des contours du sujet —, il aurait fallu insoler une surface d'échantillons d'environ $2\ \text{cm}$ de diamètre, ce qui supposait de disposer d'une énergie bien supérieure à celle portée par les impulsions issues de notre source (au mieux, une centaine de microjoules). Aussi ce logo a-t-il été dessiné pixel par pixel, l'échantillon pouvant être déplacé dans les directions Ox et Oy définissant son plan (Oz étant la direction de propagation de la lumière) à l'aide de deux platines de translation de marque Microcontrôle. Entre deux inscriptions de pixels, le gel dopé a ainsi été déplacé manuellement. C'est là une méthode assez contraignante, mais il s'agissait surtout de démontrer le principe de l'inscription d'une telle image. Au demeurant, il n'est pas difficile d'imaginer les améliorations que l'on pourrait apporter au système : déplacement motorisé des platines de translation selon un dessin précis et commandé par un ordinateur, ou encore déflexion des impulsions de sonde par un dispositif quelconque (piézo-électrique, acousto-optique, ...), là encore contrôlée par ordinateur.

Il est plus important de noter la remarquable persistance du logo inscrit. La photographie représentée *figure IV.1b* a été prise plusieurs semaines après l'inscription du dessin. Mieux, de nombreux mois plus tard (plus de deux ans, en fait), le dessin est toujours clairement visible. Nous savons déjà, d'après les études précédemment décrites, que le signal de relaxation de l'alignement induit tend, au bout de quelques dizaines d'heures, vers une limite asymptotique de pente extrêmement faible, laissant présager une quasi-stabilité de la biréfringence au cours des mois qui suivent. Nous en avons là une illustration expérimentale très nette. Cette rémanence constitue un argument de poids en faveur de l'utilisation des gels dopés pour la fabrication de mémoires tout-optiques.

3. Enregistrement de réseaux de diffraction

Nous venons de voir que les xérogels dopés, alliés à l'effet mémoire, pouvaient être un intéressant support de la mémorisation de données — l'équivalent optique d'une REPRON, en quelque sorte. Mais, dans le cadre des recherches sur l'optique intégrée et le traitement tout-optique de l'information, de nombreux autres dispositifs sont nécessaires : connecteurs, modulateurs, démodulateurs, coupleurs, éléments logiques, etc... Beaucoup de ces dispositifs ont d'ores et déjà été obtenus et intégrés dans des matériaux photoréfractifs, par exemple, mais rien ne s'oppose, en principe, à leur implantation dans des gels dopés.

Or, pour conduire les photons d'un point à l'autre d'un circuit optique, il peut, dans bien des cas, être judicieux d'employer des guides d'ondes. Pour ce faire, il faut bien sûr au préalable coupler la lumière dans ces guides. Plusieurs méthodes s'offrent alors au concepteur de circuits intégrés tout-optiques. Plus que le couplage par prisme, le couplage par réseau de diffraction offre une appréciable économie de place, critère essentiel en optique intégrée. C'est pourquoi il peut être intéressant d'utiliser également des matrices de xérogels dopés pour "graver" des réseaux de diffraction. Par ailleurs, la fabrication de réseaux d'indice de grand format dans des matrices de gel présente aussi certains avantages potentiels, à l'instar des tentatives faites dans des polymères organiques : ce peut notamment être une alternative peu coûteuse à la fabrication de réseaux par gravure ou par dépôt de couches métalliques.

3.1. Régimes de diffraction

Comme pour l'inscription d'une image, la principale difficulté expérimentale de la gravure d'un réseau d'indice par effet mémoire sera celle de l'intensité apportée par le faisceau d'écriture. Ce paramètre étant, par la force des choses, limité aux capacités de notre source d'impulsions, la difficulté est alors bien sûr reportée sur la surface des réseaux que nous serons en mesure d'inscrire. Plus cette surface sera grande, moins la biréfringence induite sera élevée, et plus l'efficacité

du réseau diminuera. Pour nous en convaincre, donnons quelques ordres de grandeur.

Rappelons d'abord que, suivant l'épaisseur du réseau périodique, la diffraction de la lumière peut obéir à différents régimes [Saleh 91a], [Huignard]. Pour un réseau peu épais par rapport à son pas — par exemple un réseau inscrit sur un film mince de polymère ou de gel —, on peut observer un phénomène de diffraction, en incidence normale, selon un mécanisme dit de *Raman-Nath*. Cependant, lorsque l'épaisseur du milieu traversé par la lumière augmente, des effets d'interférences destructives apparaissent, qui limitent l'efficacité de diffraction du réseau. On peut alors montrer que, dans de tels réseaux épais et pour une incidence oblique convenablement choisie, des effets d'interférences à nouveau, mais constructives cette fois, tendent à favoriser le rendement de diffraction sur un ordre donné. Ce régime de fonctionnement est dit régime de *Bragg*, en référence à la diffraction de la lumière par des réseaux cristallins.

Aussi cette étude, pour laquelle ont été employés des échantillons d'environ 1 mm d'épaisseur, très supérieure au pas des réseaux d'indice que nous y avons implantés par effet mémoire, s'inscrit-elle dans le cadre de la diffraction de Bragg. Dans ce cas, l'efficacité de diffraction du réseau éclairé par une radiation de longueur d'onde λ_0 , en tenant compte des pertes par absorption, s'exprime selon [Huignard], [Kogelnik 69] :

$$\eta = e^{-\alpha \ell} \sin^2 \left(\frac{\pi \ell \Delta n}{\lambda_0 \cos \theta_B} \right), \quad (IV.1)$$

où α désigne le coefficient d'absorption linéaire du xérogel dopé, ℓ son épaisseur, Δn la variation d'indice induite et θ_B l'angle d'incidence de Bragg. Ce dernier est donné par la condition de Bragg au premier ordre :

$$\sin \theta_B = \frac{\lambda}{2 \Lambda} = \frac{\lambda_0}{2 n \Lambda}, \quad (IV.2)$$

dans laquelle λ désigne la longueur d'onde de la lumière dans le gel isotrope d'indice de réfraction n , et Λ le pas du réseau. Nous verrons par la suite que les réseaux que nous inscrirons auront une périodicité spatiale de quelques microns, au mieux, ce qui signifie que l'angle de Bragg sera très faible. En remplaçant alors

$\cos \theta_B$ par 1 dans la relation (IV.1), on voit que le maximum d'efficacité de diffraction, sans même tenir compte de l'absorption, sera obtenu pour :

$$\frac{\pi \ell \Delta n}{\lambda_0} = \frac{\pi}{2} + k\pi, \quad k \in \mathbb{N}. \quad (IV.3)$$

Pour $k=0$, cette relation mène à :

$$\Delta n = \frac{\lambda_0}{2 \ell}, \quad (IV.4)$$

approximativement égal à 3.10^{-4} pour un gel d'épaisseur 1 mm sondé par un faisceau issu d'un laser He-Ne rouge ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$). C'est là une valeur de variation d'indice supérieure à celle que nous obtenons en général dans nos échantillons. Pour la *rhodamine 640*, les mesures rapportées en Deuxième Partie de ce mémoire donnent une biréfringence maximale de près de 10^{-4} et une transmission linéaire de l'ordre de 75 %. Dans ce cas, l'efficacité maximale de diffraction que l'on puisse espérer est :

$$\eta_{\max} \approx 15 \%. \quad (IV.5)$$

Encore cette valeur de biréfringence a-t-elle été obtenue dans les meilleures conditions, avec des impulsions d'écriture focalisées sur une très petite surface du gel. Aussi l'efficacité effectivement obtenue sur nos échantillons dépendra-t-elle fortement de la technique choisie pour inscrire le réseau. En pratique, trois méthodes de "gravure" ont été expérimentées.

3.2. Enregistrement holographique

a) Principes

Le principe de cette technique classique, naturelle et élégante, est connu : il consiste à transformer un réseau de phase en réseau d'indice au sein d'un matériau photosensible. Le réseau de phase est obtenu simplement en faisant interférer deux ondes électromagnétiques cohérentes. Apparaissent alors des franges d'interférence, avec des maxima d'intensité lumineuse — aux endroits où les interférences sont constructives — et des minima — lorsque les interférences sont destructives. Le pas de ce réseau de phase — l'interfrange de la figure d'interférences — est naturellement régulier, de même que les valeurs des extrema.

En effet, si l'on assimile les deux ondes incidentes à des ondes planes Σ_1 et Σ_2 supposées cohérentes et monochromatiques de longueur d'onde λ , l'amplitude résultant de leur interférence dans le matériau d'épaisseur d (figure IV.2) s'écrit :

$$A = A_1 + A_2 , \quad (IV.6)$$

où A_1 et A_2 sont les amplitudes complexes des ondes, dont on supposera les modules égaux, et qui s'écrivent, en faisant abstraction des termes temporels :

$$(\Sigma_1) \quad A_1 = A_0 e^{-j \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} \quad (IV.7)$$

$$(\Sigma_2) \quad A_2 = A_0 e^{-j \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} . \quad (IV.8)$$

Les ondes étant supposées planes, on considérera la répartition d'amplitude uniforme dans la direction ($y'y$). Dans le repère bidimensionnel (O, x, z), les vecteurs d'onde $\bar{\mathbf{k}}_1$ et $\bar{\mathbf{k}}_2$ et le vecteur courant $\bar{\mathbf{r}}$ ont pour composantes :

$$\bar{\mathbf{r}} \begin{vmatrix} x \\ z \end{vmatrix} \quad \bar{\mathbf{k}}_1 \begin{vmatrix} \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_1 \\ \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta_1 \end{vmatrix} \quad \bar{\mathbf{k}}_2 \begin{vmatrix} \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_2 \\ \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta_2 \end{vmatrix} \quad (IV.9)$$

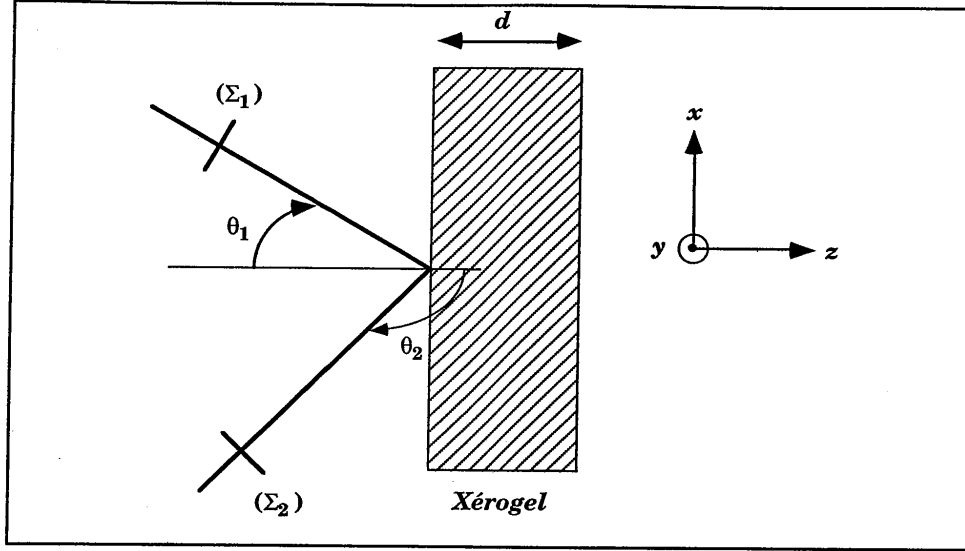


Figure IV.2. : Principe de l'enregistrement holographique d'un réseau de diffraction dans un échantillon dopé.

La répartition d'intensité lumineuse $I(x,z)$ dans le volume de l'échantillon s'écrit alors :

$$I(x,z) = A_0^2 \left| e^{-j\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} + e^{-j\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} \right|^2, \quad (IV.10)$$

soit, en développant les produits scalaires :

$$I(x,z) = 2 A_0^2 \left[1 + \cos \left[kx(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) + kz(\cos \theta_1 - \cos \theta_2) \right] \right] \quad (IV.11)$$

Après simplification, on obtient finalement :

$$I(x,z) = 2 I_0 \left[1 + \cos \left(\frac{2\pi x}{\Lambda_x} + \frac{2\pi z}{\Lambda_z} \right) \right], \quad (IV.12)$$

où k est la norme du vecteur d'onde des deux radiations. Λ_x et Λ_z sont les périodes spatiales du réseau de franges d'interférences, respectivement selon l'axe Ox et selon l'axe Oz , et sont égales à :

$$\Lambda_x = \frac{\lambda}{\sin \theta_1 - \sin \theta_2} \quad (IV.13)$$

$$\Lambda_z = \frac{\lambda}{\cos \theta_1 - \cos \theta_2} \quad (IV.14)$$

Si l'on fait coïncider un xérogel dopé avec la figure d'interférence, on induit un réseau d'indice de réfraction parfaitement régulier dans le volume de l'échantillon. En première approximation, on peut admettre que la modulation d'indice photoinduite est proportionnelle à la répartition spatiale d'intensité lumineuse $I(x,z)$. On obtient alors dans l'échantillon une distribution d'indice de réfraction $n(x,z)$ selon :

$$n(x,z) = n_0 + n_1 \cos \left(\frac{2\pi x}{\Lambda_x} + \frac{2\pi z}{\Lambda_z} \right), \quad (IV.15)$$

où n_0 est l'indice de réfraction du matériau isotrope, et n_1 l'amplitude de la biréfringence induite. On peut définir un taux de modulation de l'indice dans le gel, ε , comme le rapport :

$$\varepsilon = \frac{n_1}{n_0} \quad (IV.16)$$

Ce taux de modulation des franges est le paramètre qu'il s'agit de rendre maximal, si l'on veut atteindre une forte efficacité de diffraction. Cette condition est remplie si l'on impose aux deux ondes Σ_1 et Σ_2 de vérifier les propriétés suivantes :

- Σ_1 et Σ_2 doivent avoir le même état de polarisation ;
- leurs intensités lumineuses dans le plan de l'échantillon doivent être égales. En pratique, on emploiera par exemple un coin photométrique sur l'une des voies — la plus intense — pour réduire son intensité au niveau de l'autre voie ;
- la différence entre les chemins optiques suivis par chacune des ondes doit être inférieure à la longueur de cohérence de la lumière. Ici, les ondes sont celles associées à des impulsions d'une durée d'environ 150 fs, et d'après la relation :

$$\ell_c = \tau \cdot c \quad (IV.17)$$

où c est la vitesse de la lumière, la longueur de cohérence ℓ_c est égale à $45 \mu m$. Les chemins optiques L_1 et L_2 de chacune des ondes Σ_1 et Σ_2 devront donc être égaux à $45 \mu m$ près.

- enfin, les impulsions qui interfèrent devront être superposées spatialement dans l'échantillon sur une longueur que l'on estime typiquement au tiers — au moins — de l'épaisseur du gel. En deçà de cette longueur d'interaction, l'efficacité de diffraction du réseau photoinduit n'est pas suffisante.

Par voie de conséquence, l'angle $(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ entre les directions de propagation des ondes doit être inférieur à une valeur limite. Si on se place dans le cas simple où $|\theta_1| = |\theta_2| = \theta$ — c'est à dire où les deux faisceaux arrivent symétriquement par rapport à la normale à l'échantillon — alors on doit avoir :

$$\theta \leq \theta_\ell \quad (IV.18)$$

où θ_ℓ est l'angle limite défini par la relation [Huignard] :

$$\sin \theta_\ell = \frac{3\ell_c}{\ell} \quad (IV.19)$$

Pour un gel d'épaisseur ℓ égale à $0,8 mm$, cette condition s'écrit :

$$\theta \leq \theta_\ell = 9^\circ 43' \quad (IV.20)$$

et l'angle maximal que font entre elles les deux voies d'écriture doit être de quelque $19^\circ 26'$.

b) Expérience

La figure IV.3 donne une représentation schématique du montage expérimental nécessaire à la gravure holographique d'un réseau de diffraction. Les deux ondes Σ_1 et Σ_2 sont issues de la même source derrière laquelle on a interposé une lame semi-réfléchissante. Une ligne à retard est placée sur l'une des deux voies pour régler la différence de marche optique entre Σ_1 et Σ_2 . Les deux trains d'impulsions attaquent la lentille de focalisation ($f = 100 \text{ mm}$) de manière symétrique, de telle sorte qu'ils atteignent l'échantillon sous le même angle d'incidence, d'environ 7° . Le gel a en pratique été placé en avant du plan focal image de la lentille afin d'obtenir une surface notable pour le réseau d'indice photo-induit : les taches de focalisation ont un diamètre d'environ $700 \mu\text{m}$.

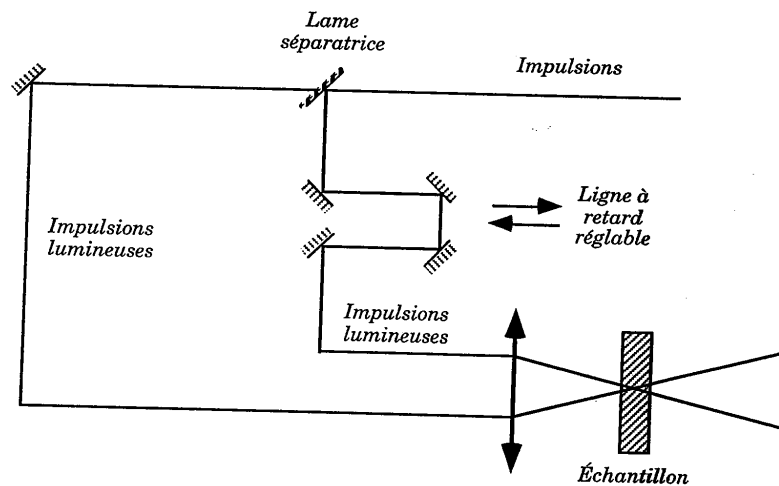


Figure IV.3. : Schéma de principe du dispositif expérimental

Ainsi, le recouvrement des faisceaux et l'éclairement produit sont suffisants à l'obtention d'une biréfringence et d'une efficacité de diffraction satisfaisantes. Dans ce cas, le pas des franges, défini par :

$$\Lambda = \frac{\Lambda_x \Lambda_z}{\sqrt{\Lambda_x^2 + \Lambda_z^2}} = \frac{\lambda}{2 \left| \sin \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \right|} \quad (\text{IV.21})$$

devient, avec $\theta = \theta_1 = -\theta_2$:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{\lambda_0}{2 n_0 \sin \theta}, \quad (IV.22)$$

où λ_0 est la longueur d'onde des radiations dans le vide et n_0 l'indice de réfraction du milieu à cette longueur d'onde. On obtient ici :

$$\Lambda = 1,7 \mu m. \quad (IV.23)$$

En pratique, le réglage du retard optique d'une voie sur l'autre est effectué selon la technique classique de pompe et de sonde. A la place du xérogel dopé est placé un milieu témoin doté de la propriété d'absorption saturable, de même épaisseur que l'échantillon (ce peut être un gel dopé par des molécules de vert de malachite, ou bien une cuve remplie d'une solution de ce même colorant, ou encore de *disulfure de carbone* CS_2). L'une des radiations (Σ_1 , par exemple) tient lieu de signal de pompe et sature l'absorption du milieu témoin. L'autre radiation, Σ_2 , fortement atténuée par une densité neutre, joue le rôle de sonde. Elle n'est transmise qu'à la condition qu'elle atteigne le milieu en même temps que la radiation de pompe — ou très légèrement plus tard, le temps que l'absorption du milieu, saturée par Σ_1 , redevienne linéaire. Le retard de la sonde sur la pompe est modifié grâce à la ligne à retard. La coïncidence spatiale et surtout temporelle des deux faisceaux est réalisée lorsque la transmission des impulsions de sonde est maximale. On peut alors remplacer l'absorbant saturable par le xérogel, et ôter la densité neutre — sans oublier de compenser, par la ligne à retard, le chemin optique supplémentaire qu'elle avait introduit. C'est là une manière assez fine de régler le retard relatif des deux radiations.

Pour la gravure d'un réseau de diffraction par voie holographique, nous avons encore employé un gel mixte de silice et de zircone dopé par des molécules de *rhodamine 640*. *Durant l'enregistrement, nous avons pu mettre en évidence la nature holographique de ce réseau en masquant l'un des deux faisceaux d'écriture : même pendant cette obturation, l'image de ce faisceau — son hologramme, en fait — est demeuré visible en arrière de l'échantillon.*

Cependant, essentiellement parce que l'énergie disponible était insuffisante, le réseau d'indice photo-induit n'a conduit qu'à une faible efficacité de diffraction. Ainsi, l'observation directe du réseau créé à l'aide d'une source lumineuse de lecture — un laser continu He-Ne émettant à $632,8 \text{ nm}$ — n'a pas été possible.

Notons qu'en pratique, à la faible efficacité de diffraction vient s'ajouter une difficulté supplémentaire, qui lui est subséquente : une sélectivité angulaire très stricte. On montre en effet ^{[Huignard], [Kogelnik 69]} que pour des valeurs peu élevées de η , la sélectivité angulaire $\Delta\theta_0$ sur l'angle d'incidence s'écrit :

$$\Delta\theta_0 \approx \frac{n_0 \cos \theta_B \Lambda}{\ell} = \frac{\lambda_0 \cos \theta_B}{2 \sin \theta_0 \ell} \quad (\text{IV.24})$$

Donnons quelques ordres de grandeurs. Compte-tenu de la loi de Snell-Descartes de la réfraction à la surface du gel :

$$\sin \theta_0 = n_0 \sin \theta_B, \quad (\text{IV.25})$$

et dans les conditions expérimentales suivantes :

$$\begin{aligned} \theta_0 &= 7^\circ \\ \theta_B &= 4,66^\circ \\ \ell &= 98 \text{ mm} \\ \lambda_0 &= 620 \text{ nm} \\ n_0 &= 1,5 \end{aligned}$$

l'expression (IV.24) donne, pour la sélectivité angulaire, la valeur numérique

$$\Delta\theta_0 = 11'' \text{ d'arc.} \quad (\text{IV.26})$$

Cette forte sélectivité angulaire rend dès lors nécessaire un très fin contrôle de l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau de lecture, et l'emploi d'une platine de rotation très précise. Cependant, la sélectivité angulaire cesserait d'être une difficulté majeure si l'efficacité de diffraction du réseau était supérieure. Aussi espérons-nous à l'avenir réitérer cette manipulation en disposant d'une plus forte énergie - ou encore d'un échantillon permettant de beaucoup plus importantes biréfringences. Une autre possibilité serait bien sûr de réduire la surface du réseau photoinduit.

Devant ces difficultés, nous nous sommes tournés vers d'autres méthodes de gravure. La technique d'inscription d'un réseau par enregistrement holographique nous semble néanmoins prometteuse. En effet, l'enregistrement holographique est non seulement la méthode la plus élégante, mais encore la plus souple, car elle permet, en jouant sur l'angle d'incidence des faisceaux sur le gel, de choisir le pas du réseau d'indice. C'est donc cette direction que nous creuserons à l'avenir pour l'enregistrement de réseaux de diffraction.

3.3. Gravure du réseau de diffraction à l'aide d'une lentille cylindrique

L'emploi d'une lentille cylindrique pour graver une série de traits sur un xérogel dopé nous a semblé une alternative intéressante à l'enregistrement holographique. Le principe en est simple (*figure IV.4*) : il s'agit de focaliser, à intervalles réguliers sur la surface de l'échantillon, l'image que forme une lentille cylindrique des impulsions d'écriture — qui transforme, comme on le sait, un faisceau sphérique en un faisceau linéaire. La durée d'exposition du gel sera bien sûr d'autant plus longue que l'on désirera obtenir une forte anisotropie locale. Ici encore, la question de la taille du réseau est cruciale.

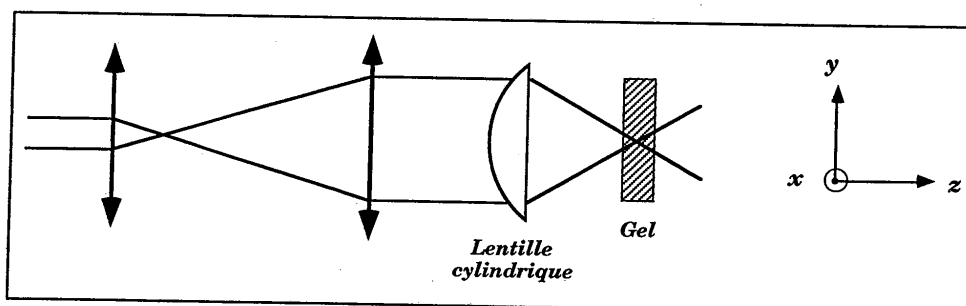


Figure IV.4. : Principe de l'inscription d'un réseau de diffraction à l'aide d'une lentille cylindrique.

On peut estimer la taille D' du faisceau au point focal de la lentille cylindrique en utilisant la *relation approchée* (IV.27), valide dans le cadre de l'optique des faisceaux gaussiens [Saleh 91b] :

$$D' = 2W'_0 \approx \frac{4 \lambda f}{\pi D} = \frac{2 \lambda f}{\pi W_0}, \quad (IV.27)$$

où D est la taille du faisceau au niveau de la lentille (W_0 et W'_0 sont les rayons des waists correspondants), f la distance focale de la lentille, et λ la longueur d'onde des impulsions.

Expérimentalement, nous avons projeté le faisceau incident, agrandi par un afocal à une taille d'environ 10 mm, sur une lentille cylindrique de focale égale à 100 mm. La taille du faisceau focalisé sur l'échantillon était donc d'environ 8 μm dans la direction transversale ($y'y$). La lentille cylindrique n'ayant pas de pouvoir focalisant dans l'autre direction transversale ($x'x$), la surface théorique d'un des traits du réseau est d'environ 80 000 μm^2 , soit 0,08 mm^2 . Cette surface est à comparer aux quelque 8000 μm^2 de la tache de focalisation, lorsque l'on illumine l'échantillon "point par point". La réponse caractéristique de l'effet mémoire n'étant pas linéaire en intensité lumineuse incidente, il faudrait se reporter au graphe $\Delta n = f(I)$ du gel étudié pour évaluer l'efficacité de diffraction inducible par cette méthode. La comparaison des surfaces insolées, d'une méthode à l'autre, permet toutefois d'estimer que cette efficacité potentielle est très nettement inférieure à l'efficacité maximale de 15 % que l'on peut espérer en régime de Bragg.

Par ailleurs, en pratique, il est extrêmement difficile de faire exactement coïncider l'échantillon avec le plan focal de la lentille. En outre, l'élargissement du faisceau par diffusion, même dans un échantillon de bonne qualité optique, est assez notable à cette échelle. Aussi l'épaisseur réelle des traits du réseau, mesurée à l'aide d'une caméra CCD, a-t-elle plutôt été estimée à une centaine de microns. L'efficacité espérée du réseau sera encore réduite d'un facteur dû à la différence entre les surfaces réelle (près d'1 mm^2) et idéale (0,08 mm^2) qu'il occupe.

Le réseau de diffraction obtenu par cette méthode a été photographié sous microscope à lumière polarisée (figure IV.5). On constate immédiatement que cette première tentative est entachée de certains défauts de nature à l'empêcher de diffracter la lumière sous incidence de Bragg, ce qui s'est effectivement avéré à l'expérience : les traits ne sont pas équidistants et n'ont pas tous la même largeur. Si ce second défaut peut assez aisément être corrigé — il provient vraisemblablement d'une durée d'exposition inégale selon le trait considéré —, le premier est lié au déplacement mécanique de l'échantillon, insuffisamment précis

pour cette expérience. D'un trait à l'autre, le gel a été déplacé à l'aide d'une platine de translation munie d'une vis micrométrique. Ce matériel, quoique de bonne qualité, n'est néanmoins pas à l'abri d'un "jeu", inhérent au mécanisme et qui, à cette échelle, nuit à la régularité du pas du réseau. Ce défaut pourrait être réduit, en utilisant une platine entraînée par un moteur pas-à-pas contrôlé électroniquement.

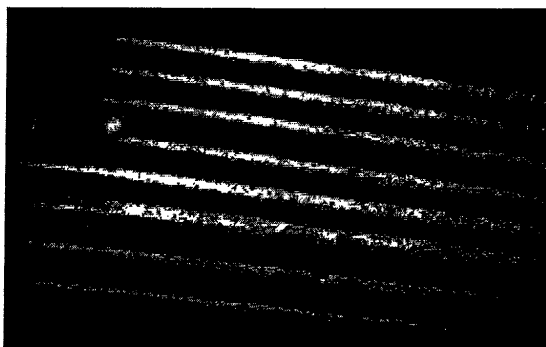


Figure IV.5. : Image par microscopie en lumière polarisée d'un réseau de diffraction inscrit au moyen d'une lentille cylindrique.

En définitive, la méthode de gravure qui s'est avérée la plus facile à mettre en œuvre est la plus simple, proche finalement de la technique employée pour l'inscription d'une image. En termes d'efficacité de diffraction, nous allons voir que cette méthode s'est même révélée d'une remarquable efficacité.

3.4. Gravure du réseau de diffraction "point par point"

En réalité, cette méthode consiste à balayer la surface du gel à travers un masque, en l'occurrence un réseau commercial fonctionnant en transmission. Le terme "point par point" signifie ici que l'on s'est longuement attardé sur chaque point de la surface balayée, en imprimant à l'échantillon un déplacement transversal horizontal et vertical très lent. De cette manière, on espère atteindre une biréfringence notable sur l'ensemble des parties insolées de l'échantillon.

Le masque utilisé est un réseau en transmission métallique, déposé sur un substrat de verre, dont la période spatiale est de $20\ \mu\text{m}$. Il a été plaqué contre l'échantillon — un gel mixte de silice et de zircone dopé par des molécules de rhodamine 640 —, sur la face avant de ce dernier (figure IV.6). Le faisceau a par ailleurs été légèrement défocalisé, pour ne pas endommager le masque.

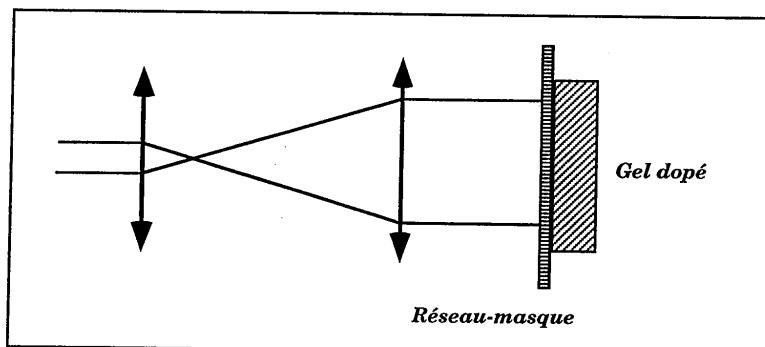


Figure IV.6. : Schéma de principe de l'inscription d'un réseau de diffraction par masquage.

La figure IV.7 montre le réseau d'indice inscrit dans le gel. Il s'agit d'une photographie prise à l'aide d'un microscope en lumière polarisée. On peut voir que, pour ce premier essai, seuls quelques traits ont été gravés — on aurait pu en inscrire un plus grand nombre, mais l'opération aurait requis une très longue exposition. Nous verrons néanmoins que ce petit réseau est amplement suffisant pour faire la démonstration des capacités des xérogels dopés en ce domaine. On

observera que la périodicité des traits du réseau est excellente par cette méthode, ce qui constitue la condition *sine qua non* d'une efficace diffraction de la lumière.

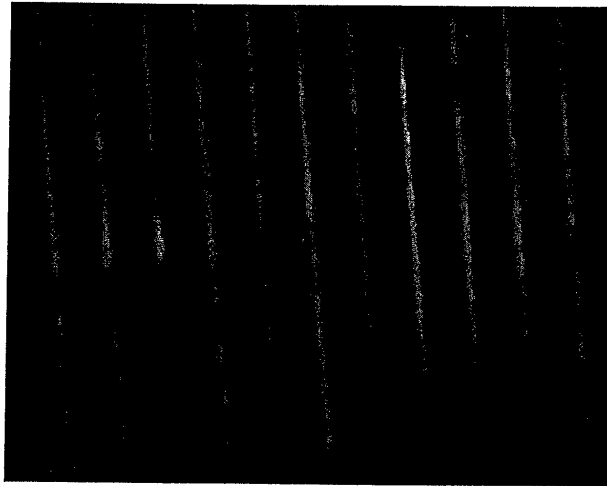


Figure IV.7. : Image par microscopie en lumière polarisée d'un réseau de diffraction obtenu par masquage.

La diffraction est observée à l'aide d'un faisceau de sonde continu et peu puissant (5 mW) issu d'un laser He-Ne. La figure IV.8 reproduit la figure de diffraction obtenue lorsque ce faisceau attaque le réseau en dehors de l'incidence de Bragg — c'est à dire lorsque l'efficacité de diffraction n'est pas essentiellement rassemblée sur un seul ordre. Nous avons ainsi pu observer jusqu'à 7 ordres de diffraction de part et d'autre de l'ordre 0 — soit quinze ordres en tout.

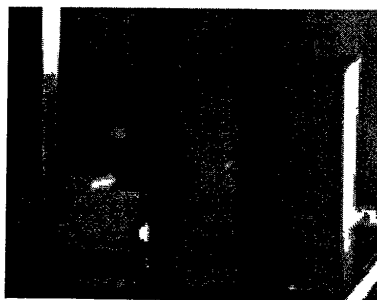


Figure IV.8. : Diffraction de la lumière issue d'un laser continu He-Ne à l'aide du réseau représenté en fig. IV.7. (sous incidence de Bragg).

L'efficacité de diffraction du réseau a été estimée sous incidence de Bragg θ_B , de manière à ce que la plus grande partie possible de la radiation *diffractée* le soit dans l'ordre 1. A l'aide d'un microwattmètre, nous avons alors mesuré l'intensité de chaque ordre. Voici quelques-unes des valeurs obtenues :

A l'ordre 0	:	$I_0 \approx 510 \mu W$
A l'ordre 1	:	$I_1 \approx 4,5 \mu W$
A l'ordre -1	:	$I_{-1} \approx 3,5 \mu W$
A l'ordre 2	:	$I_2 \approx 1,2 \mu W$
A l'ordre 3	:	$I_3 \approx 0,45 \mu W$

Si l'on définit l'efficacité de diffraction du réseau pour un ordre k par :

$$\eta_k = \frac{I_k}{\sum_{i \neq k} I_i}, \quad (IV.28)$$

alors l'efficacité de diffraction de notre réseau dans l'ordre 1 est approximativement égale à :

$$\eta_1 \approx 0,8 \%. \quad (IV.29)$$

Ce résultat nous semble extrêmement encourageant, et ce, d'autant plus qu'il ne s'agissait là que d'une toute première tentative. On peut supposer sans trop s'avancer que l'efficacité ne peut qu'augmenter si l'on améliore les conditions expérimentales. Les modifications à apporter sont multiples, mais simples : tout d'abord, bien sûr, inscrire un réseau plus grand et plus régulier encore, en déplaçant l'échantillon non plus manuellement — ce qui est à la fois fastidieux et source d'irrégularité dans l'éclairement — mais à l'aide de moteurs pas-à-pas entraînant deux platines de translation. Cette amélioration ne pourrait par ailleurs qu'élever la valeur de la biréfringence induite dans les zones insolées, puisqu'ainsi, on pourrait sans peine soumettre l'échantillon à un très long éclairement. En outre, cette biréfringence, on le sait, pourrait être supérieure à la longueur d'onde de sonde, soit par le choix d'un autre dopant, soit encore par l'optimisation des caractéristiques intrinsèques de l'échantillon (épaisseur et concentration).

En bref, il nous semble parfaitement accessible d'améliorer notablement la valeur du rendement de diffraction, le but poursuivi — montrer les capacités des xérogels dopés pour l'inscription de réseaux de diffraction — ayant été atteint par cette première méthode. Notons d'ailleurs que les efficacités mesurées pour des réseaux gravés dans d'autres matériaux ne sont pas très éloignées de cette valeur. Ainsi, récemment [Krug 93], [Bell 94], des chercheurs de l'*Institut für neue Materialien de Saarbrücken (Allemagne)* ont publié leurs résultats. Leur réseau, holographique, est implanté dans un gel mixte (organique-inorganique) dopé par des cristallites d'argent constituant une couche photochromique. Pour un pas d'une dizaine de microns, ce réseau diffracte un faisceau de longueur d'onde 514 nm avec une efficacité de $0,34\%$.

4. Perspectives

Ces premiers résultats ne peuvent que nous encourager à continuer dans la voie des applications de l'effet mémoire. En effet, ni l'inscription d'une image digitalisée, ni celle d'un réseau de diffraction n'ont encore fait l'objet, de notre part, d'études systématiques et poussées. Dans un cas comme dans l'autre, ce ne sont là que des résultats préliminaires et pourtant ils sont déjà très intéressants : la rémanence temporelle du logo enregistré, l'efficacité de diffraction du réseau induit laissent penser que les xérogels dopés peuvent espérer prendre une place dans la course au traitement tout-optique de l'information.

Aussi, outre la confirmation et l'approfondissement de ces deux premières réussites, avons-nous en tête d'autres applications. La première consiste sans doute en l'inscription de guides d'ondes, étape incontournable de l'obtention de systèmes intégrés tout-optiques. Une fois ce pas franchi, nous pouvons espérer aller vers des dispositifs plus complexes.

La nécessité de disposer d'une source d'impulsions femtoseconde peut certes sembler un obstacle au développement d'applications pratiques de l'effet mémoire, d'autant plus qu'une composante "brève" (ici, nanoseconde) s'avère indispensable à l'alignement moléculaire, ce qui impose pratiquement l'emploi d'un laser amplifié à colorants tel que le nôtre.

Toutefois, et quelle que soit l'application envisagée, les matériaux préparés par voie sol-gel ont pour eux d'évidentes qualités, à commencer par le faible coût de leur synthèse — faible en comparaison de ceux qu'engage la croissance de cristaux, par exemple. Mais aussi, le procédé sol-gel offre, nous l'avons vu, une grande souplesse et nous connaissons maintenant les paramètres sur lesquels il nous faut jouer pour modifier les caractéristiques optiques du matériau final. Cette souplesse de la chimie des gels est sans doute leur meilleur atout et les études menées conjointement avec nos collègues physico-chimistes de l'École Polytechnique donnent à penser qu'il sera possible, dans un avenir proche — en choisissant les conditions expérimentales de la synthèse, le dopant, la composition de la matrice, et d'autres paramètres encore — de contrôler avec une bonne précision la biréfringence inductible par effet Kerr optique et sa rémanence temporelle. Ces avancées ne peuvent que rejaillir sur les applications pratiques de ces matériaux.

Cinquième Partie

Extension à des dopants inorganiques magnétiques

1. L'intérêt des dopants magnétiques

Contrairement à d'autres mécanismes physiques, l'effet mémoire tel qu'il a été décrit jusqu'ici ne permet pas l'obtention d'une biréfringence optique uniforme sur des échantillons entiers de surface étendue, car il nécessite des champs électriques locaux colossaux qui ne sont accessibles qu'en focalisant le faisceau excitateur. D'autre part, l'anisotropie n'est induite qu'*après* la synthèse du xérogel, à partir d'échantillons initialement isotropes. Pour un grand nombre d'applications potentielles, il est bien souvent intéressant de pouvoir provoquer une forte anisotropie au sein de matériaux *durant leur synthèse*. Une des méthodes les plus couramment employées à cet effet est la technique dite de "poling", appliquée par exemple aux polymères organiques dopés. Elle consiste à appliquer à l'échantillon en formation un champ électrique intense, uniforme et continu, qui a pour effet d'orienter les moments dipolaires des molécules dopantes optiquement actives. Dès que la température du matériau redescend en dessous de sa température de transition vitreuse T_g , les orientations moléculaires sont figées et l'on obtient un échantillon uniformément anisotrope et biréfringent. En pratique, de nombreuses équipes emploient l'effet Corona — qui permet d'obtenir de très forts champs électriques par effet de pointe — pour orienter les dipôles moléculaires au sein des matrices polymériques. On peut encore affiner ces techniques, et fabriquer des échantillons dont seules certaines parties sont rendues anisotropes pendant la synthèse. Il suffit pour cela d'employer des électrodes de forme judicieusement choisie. Il est possible, de cette manière, d'obtenir des dispositifs optiques intégrés, tels que des guides d'ondes, des multiplexeurs, et bien d'autres encore.

Mais là n'est pas le seul intérêt de ces techniques. Il existe en effet une différence physique fondamentale entre ces dernières et l'effet mémoire. Pour bien la comprendre, il faut faire la distinction entre *orientation* — pour laquelle les moments dipolaires de toutes les espèces dopantes pointent dans une même direction privilégiée — et *alignement* — pour lequel les moments dipolaires sont soit parallèles, soit antiparallèles à cette direction. Dans le cas de l'effet Kerr optique, dont relève l'effet mémoire, le champ excitateur est un champ électromagnétique polarisé linéairement, dont la direction de polarisation change de sens quelque 10^{15} fois par seconde. De ce fait, ce champ *aligne* les moments dipolaires moléculaires selon deux directions opposées et équiprobables, et la partie de l'échantillon rendue anisotrope demeure centrosymétrique. En revanche, un champ excitateur statique — comme le champ électrique employé dans les

techniques de "poling" — oriente ces moments dipolaires le long d'une même direction et dans le même sens, et induit une *non-centrosymétrie* locale au sein du matériau.

Or, la synthèse de milieux non-centrosymétriques présente un très grand intérêt pour l'optique non-linéaire, car elle ouvre notamment le champ aux effets du second ordre par rapport au champ électrique excitateur, tels que la génération de second harmonique.

Mathématiquement, cette non-centrosymétrie se traduit par le fait que les éléments du tenseur de polarisabilité du second ordre $\chi_{ijk}^{(2)}$ ne sont pas tous nuls. Si l'on soumet le matériau à un faisceau laser dont le champ électrique est représenté par :

$$\tilde{E}(t) = E e^{-i\omega t} + c.c., \quad (V.1)$$

une polarisation non-linéaire est alors induite, qui s'écrit [Boyd 92] :

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)} EE^* + (\chi^{(2)} E^2 e^{-2i\omega t} + c.c.), \quad (V.2)$$

expression dans laquelle on voit apparaître un terme en 2ω , où ω est la fréquence angulaire fondamentale, c'est à dire la fréquence angulaire du champ électrique excitateur. La génération de second harmonique a été le tout premier phénomène optique non-linéaire expérimentalement mis en évidence, dès l'apparition des premiers lasers au début des années soixante [Franken 61]. Un des critères permettant de définir la qualité d'un matériau comme doubleur de fréquence est bien sûr donné par son efficacité quantique de conversion, c'est à dire le rapport du nombre de photons de fréquence angulaire 2ω au nombre de photons incidents de fréquence angulaire ω . Les meilleures efficacités de conversion sont fournies par des cristaux inorganiques tels que le KDP, mais de nombreuses recherches sont en cours depuis plusieurs années pour améliorer les efficacités de conversion de matériaux moins onéreux, notamment des polymères dopés par des molécules organiques. Parmi ces derniers, pourraient par exemple prendre place des échantillons fabriqués par procédé sol-gel et rendus non-centrosymétriques.

Malheureusement, à la différence de ce que les polymères organiques permettent, il n'est pas possible de soumettre un gel massif en formation à un

champ électrique statique. Cela aurait pour effet l'ionisation du sol réactionnel et empêcherait la gélification. Ainsi est-il impossible d'obtenir des matériaux massifs non-centrosymétriques par orientation des moments dipolaires des molécules dopantes au moment de la synthèse. Aussi avons nous imaginé de contourner cette difficulté en changeant la nature du champ orienteur, c'est à dire en soumettant les dopants à un *champ magnétique statique*, et non plus électrique. Un tel champ n'a aucune incidence sur le déroulement de la réaction, et tend à orienter dans sa direction les *moments dipolaires magnétiques* des dopants. La seule difficulté consiste à trouver des espèces dopantes dont les propriétés magnétiques soient suffisamment fortes pour répondre aux champs magnétiques statiques usuels, ce qui n'est pas le cas des molécules organiques précédemment étudiées. C'est ainsi que nous nous sommes tournés vers les liquides magnétiques, ou *ferrofluides*, et notamment vers un ferrofluide d'oxyde de fer, la *maghémite* $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$.

2. Les ferrofluides

2.1. Généralités

Les ferrofluides sont des fluides magnétiques, c'est à dire des suspensions colloïdales de petits grains d'un matériau magnétique. Ces grains magnétiques sont extrêmement petits, de sorte qu'ils se comportent comme des molécules du liquide qui les porte. Chaque grain agit cependant comme un petit aimant permanent, mais la particularité des ferrofluides est que chacun de ces dipôles magnétiques a un comportement magnétique indépendant de ses voisins. De ce fait, les ferrofluides présentent des propriétés magnétiques macroscopiques tout à fait remarquables. Mais revenons sur leur structure.

Pour fabriquer un ferrofluide, il faut résoudre un problème essentiel, celui de sa stabilité [Bacri 87a]. En effet, une solution obtenue par mélange d'un solvant liquide et de microcristaux magnétiques, par exemple de fer ou de cobalt, n'est en général pas stable : les grains magnétiques finissent par se déposer au fond de la solution. Différentes forces physiques s'exercent sur les grains magnétiques, auxquelles s'ajoutent des interactions entre ces derniers et les molécules du fluide porteur. Tout d'abord, la masse volumique des cristaux magnétiques étant très largement supérieure à celle du solvant, ils ont naturellement tendance à sédimenter sous l'effet de la simple gravité. On remédie à ce problème en limitant, on l'a dit, la dimension des grains magnétiques. Typiquement, les grains employés ont une taille de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, de telle sorte que le mouvement brownien, c'est à dire les chocs successifs entre grains et molécules liquides sous l'effet de l'agitation thermique, les maintienne en suspension. La solution alors obtenue est un colloïde, un ensemble homogène tel que, lorsque l'on soumettra le ferrofluide à un champ magnétique, ce sera la solution entière qui sera entraînée, et non pas les seuls grains magnétiques.

Cependant, les particules magnétiques sont également soumises à des interactions attractives, de nature magnétique, comme pour deux aimants mis en présence l'un de l'autre, mais aussi de nature électrostatique. Des forces de Van der Waals s'instaurent en effet entre leurs dipôles électriques, et l'on sait que ces forces dépendent essentiellement de la distance entre les dipôles : plus les grains sont proches les uns des autres, plus les forces de Van der Waals qu'ils subissent sont

fortes. Or, pour des distances entre grains de l'ordre du diamètre moyen de ces grains, soit 10 nanomètres, les énergies d'interaction mises en jeu sont du même ordre de grandeur que l'agitation thermique, et le mouvement brownien ne suffit donc plus à séparer les particules. Aussi les grains s'agrègent-ils et finissent-ils par sédimenter. Pour empêcher cette coagulation, il faut contrebalancer les forces de Van der Waals par une interaction répulsive. Deux méthodes ont été mises au point à cet effet. Dans la première (*figure V.1a*), on enrobe les grains d'une couche de molécules polymériques relativement "élastiques", qui se repoussent entre elles. On empêche ainsi mécaniquement les grains magnétiques de trop s'approcher les uns des autres. On obtient ainsi un ferrofluide dit **surfacté**. L'autre approche (*figure V.1b*) est électrostatique. Elle consiste à affecter une charge électrique à chaque grain afin d'induire des forces de répulsion entre charges. Le ferrofluide résultant est dit **ionique**.

La première de ces méthodes, qui consiste donc à stabiliser mécaniquement le colloïde, est historiquement très ancienne. C'est par exemple elle qui permet la fabrication de l'encre de Chine, qui n'est autre qu'une suspension colloïdale aqueuse de particules de carbone — à base de noir de fumée — stabilisée par des protéines animales (de la gélatine, ou du blanc d'œuf). Ces protéines, molécules polymériques, ont un comportement analogue à celui des molécules de savon, ce sont ce que l'on appelle des **surfactants**. Elles sont composées d'une chaîne carbonée dont une des extrémités est attirée par le grain magnétique, et l'autre, la "tête", présente une forte affinité pour le fluide ambiant — dans le cas de l'encre de Chine, il s'agit d'une tête hydrophile. Ces molécules forment une sorte de matelas élastique autour de chaque grain et empêchent de ce fait l'agrégation mutuelle des particules magnétiques. Notons que le rôle joué par ces molécules est très courant dans la nature, et a fait l'objet de très nombreuses études. Il intervient notamment dans la formation des micelles ou des membranes biologiques, ou encore dans celle des couches de Langmuir-Blodgett.

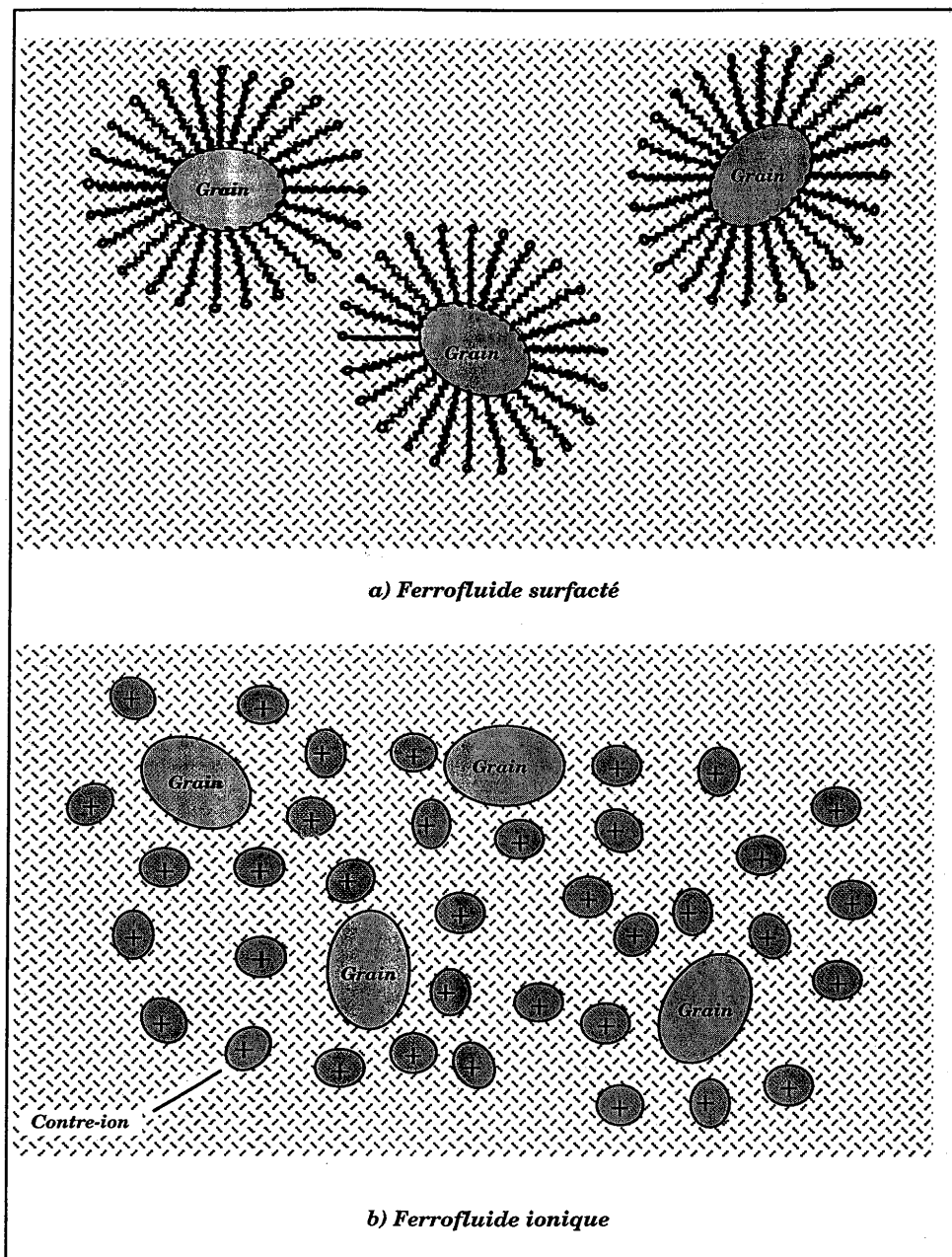


Figure V.1. : Constitution d'un ferrofluide : (a) surfacté, (b) ionique.

La seconde méthode de stabilisation a été mise au point par René Massart [Massart 81], du Laboratoire de physico-chimie inorganique, à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris). Elle est à la fois plus souple et plus économique à mettre en œuvre que la fabrication de ferrofluides surfactés. Son principe est le suivant : il s'agit de contrôler les interactions entre grains magnétiques en jouant sur la charge que porte leur surface. On obtient ainsi un *ferrofluide ionique*. Plus précisément, pour compenser les forces d'attraction de Van der Waals, on impose une force répulsive de type coulombien entre grains en donnant à chacun d'entre eux, au cours de sa synthèse, une charge électrique de surface de même signe. Les particules magnétiques deviennent ainsi des ions. Toutefois, la charge globale de la solution devant rester neutre, il faut y introduire des contre-ions de charge opposée à celle affectée aux grains magnétiques. Un des avantages de ce procédé est, on l'a dit, sa souplesse. Les contre-ions jouent en effet aussi le rôle d'écrans électrostatiques entre les grains magnétiques ionisés. Ainsi, plus les contre-ions seront nombreux, moins la répulsion entre grains sera efficace. On peut donc, en dosant la quantité de contre-ions présents, jouer sur la fermeté du "matelas" — ionique, cette fois-ci — que l'on interpose entre les grains magnétiques.

2.2. Les ferrofluides de *maghémite*

Les ferrofluides que nous avons employés, et encagés dans des matrices de xérogel, appartiennent à la seconde catégorie, celle des ferrofluides ioniques. Plus précisément, les grains magnétiques appartiennent ici au système oxydo-réducteur $Fe^{II}-Fe^{III}$: il s'agit de microcristaux de *maghémite* $\gamma-Fe_2O_3$. Ces grains sont obtenus par précipitation, en milieu basique, d'un mélange de sels ferreux (contenant l'ion Fe^{2+}) et ferriques (à base d'ions Fe^{3+}). Le rapport des concentrations initiales d'ions ferreux et ferriques détermine la taille finale des grains magnétiques obtenus par précipitation.

Après séchage, ces grains sont mis en solution et ionisés par complexation, dans notre cas par des ions citrate. Ainsi les particules magnétiques sont-elles ici anioniques, c'est à dire chargées négativement. Leur solvant privilégié est l'eau, mais on peut stabiliser des solutions organiques colloïdales de tels grains par l'adjonction d'un surfactant commercial (l'*EMCOL CC59*) contenant des contre-ions

cationiques — puisque les grains sont anioniques — faiblement polaires. En l'occurrence, ces contre-ions sont ici des amines quaternaires et permettent de stabiliser des suspensions de *maghémite* dans un mélange d'eau et d'isopropanol.

Les grains présents dans ce ferrofluides ont une structure magnétique **monodomaine**. Rappelons [Kittel 53] qu'un matériau magnétique se subdivise généralement en domaines, régions dans lesquelles l'aimantation M (l'équivalent magnétique de la polarisation P) a une même direction, différente de celle des domaines voisins. Dans notre cas, les grains magnétiques, très petits, sont constitués d'un seul domaine, ce qui signifie que les moments magnétiques des atomes constituant le grain sont tous parallèles entre eux. Par contre, les particules magnétiques sont **polydisperses**, ce qui signifie qu'elles n'ont pas toutes la même dimension. En pratique, on considèrera qu'elles suivent une distribution continue de tailles.

Chaque grain magnétique est un microcristal de *maghémite*. La *maghémite* est un oxyde ferrimagnétique, qui possède la même structure que la *magnétite* Fe_3O_4 . La structure générale de ce type d'oxydes magnétiques, appelés **ferrites**, a été tout particulièrement étudiée par le physicien français Louis Néel [Néel 48].

La formule chimique d'une ferrite [Kittel 53 bis], [Smit 61] est $MOFe_2O_3$, où M est un cation divalent tel que Zn , Cd , Fe , Ni , Cu , Co ou Mg . La *maghémite*, comme la *magnétite*, est une ferrite cubique, de même structure que le cristal de $MgAl_2O_4$, encore appelé spinelle (*figure V.2*). On y dénombre huit sites tétraédriques et seize sites octaédriques occupés au sein d'une maille cubique. Lorsque les sites tétraédriques sont occupés par des ions métalliques trivalents, tandis que les sites octaédriques sont occupés pour moitié par des ions bivalents, pour moitié par des ions trivalents — comme c'est le cas de la *maghémite* et de la *magnétite* —, on parle de structure de **spinelle inverse**.

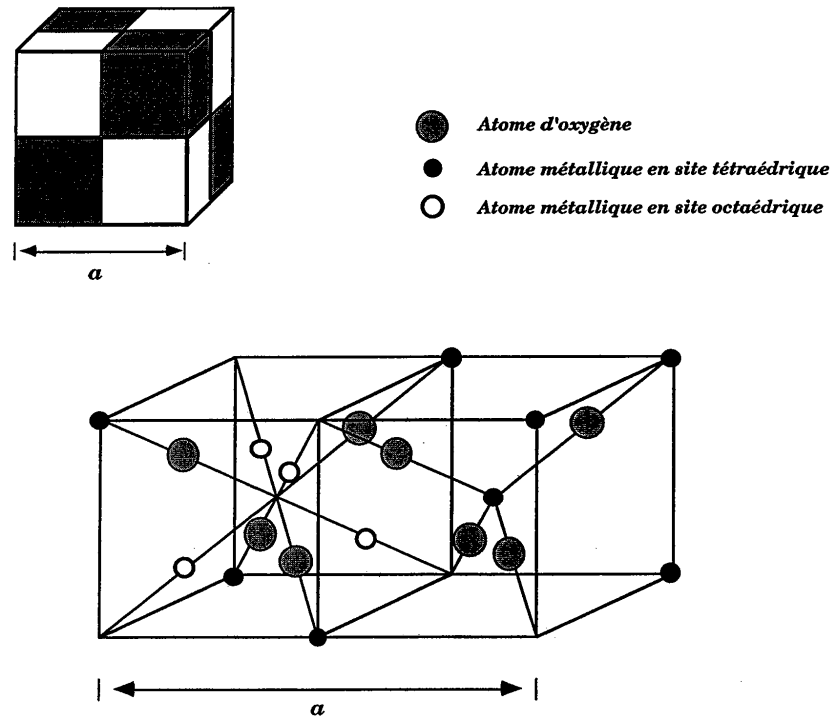


Figure V.2. : Maille élémentaire du réseau spinelle.

C'est pour décrire l'ordre des spins ferromagnétiques apparaissant dans les ferrites (*figure V.3*) que le terme **ferrimagnétisme** a été inventé. Par extension, ce terme est appliqué aux corps qui possèdent une aimantation spontanée à température nulle et dans lesquels certains ions ont un moment (spin) antiparallèle à celui des autres ions.

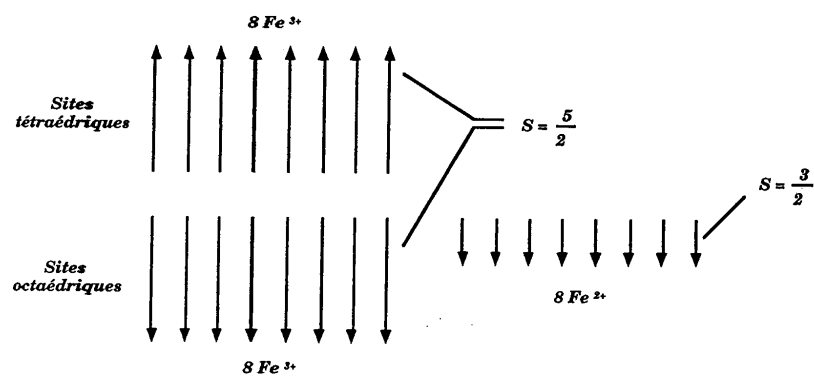


Figure V.3. : Structure magnétique de la maghémite.

3. L'orientation du ferrofluide par un champ magnétique statique

3.1. Expression de la biréfringence induite

Afin d'obtenir, dès la synthèse, des échantillons uniformément anisotropes, des xérogels de silice ont été fabriqués, dopés par une solution de ferrofluide soumise en permanence à un champ magnétique statique [Chaput 93]. Pour ce faire, le sol réactionnel, dans lequel avait été versée la suspension colloïdale de grains de *maghémite*, a été placé dans l'entrefer d'un aimant permanent. Dans la suspension, chaque grain est, on le sait, un minuscule cristal magnétique, d'une taille moyenne de l'ordre de 10 nanomètres, et se comporte comme un micro-aimant permanent, dont le moment magnétique est déterminé par la taille du grain et par les propriétés d'aimantation de la *maghémite*.

Initialement, les moments magnétiques des grains présents dans la suspension sont distribués de manière aléatoire — de la même façon que les moments dipolaires des molécules organiques dans les xérogels étudiés précédemment. Sous l'action d'un champ magnétique externe, ces moments magnétiques tendent à s'aligner dans la direction du champ et une aimantation non nulle apparaît, jusqu'à atteindre un niveau de saturation. Optiquement, cette anisotropie se traduit par une biréfringence, due à l'anisotropie du tenseur de susceptibilité diélectrique linéaire liant la polarisabilité du milieu au champ électrique d'une onde lumineuse de sonde.

Chaque grain peut produire une biréfringence élémentaire δn_0 dont l'origine peut être diverse. Nous la supposons ici essentiellement due à l'orientation des nanoparticules sous l'effet du champ magnétique appliqué. Nous reviendrons plus loin sur cette hypothèse.

Pour des grains de diamètre D_0 , et dans l'hypothèse où aucune interaction magnétique n'existe entre grains — ce qui est en général le cas dans les fluides magnétiques étudiés —, la biréfringence atteinte lorsque le ferrofluide est soumis à un champ magnétique H est donnée par l'équation classique du paramagnétisme de Langevin [Langevin 05], et s'écrit :

$$\Delta n = \delta n_0 \Phi(D_0) \left(1 - \frac{3}{p \operatorname{th}(p)} + \frac{3}{p^2} \right) \quad (V.3)$$

où p est un paramètre traduisant le rapport de l'énergie apportée par le champ magnétique exciteur à l'énergie d'agitation thermique, selon l'expression :

$$p = \frac{\mu H}{kT} \quad , \quad (V.4)$$

dans laquelle k désigne la constante de Boltzmann, T la température absolue, et μ le moment magnétique permanent d'un grain de diamètre D_0 . Ce moment magnétique se calcule simplement, selon :

$$\mu(D_0) = \mu_0 m_s \frac{\pi D_0^3}{6} \quad , \quad (V.5)$$

μ_0 étant la perméabilité du vide, et m_s l'aimantation volumique à saturation de la *maghémite*. Le moment magnétique permanent d'un grain est donc simplement proportionnel à son volume.

Dans l'équation de Langevin (V.3) écrite ci-dessus, le terme entre parenthèses est un développement limité au second ordre de la moyenne $\langle \cos^2(\theta) \rangle$, calculée sur l'ensemble des particules magnétiques, où θ désigne l'angle que fait le moment magnétique d'un grain avec une direction fixe, celle du champ H , par exemple. D'autre part, le terme $\Phi(D_0)$ désigne la fraction volumique du fluide occupée par les grains de diamètre D_0 . Dans un modèle simple, la biréfringence optique élémentaire δn_0 est proportionnelle à :

$$\frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{n_0} \quad , \quad (V.6)$$

où $\alpha_{//}$ et $\alpha_{\perp}$ désignent les polarisabilités diélectriques volumiques des grains, dans les directions respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction du champ magnétique, tandis que n_0 est l'indice de réfraction du solvant.

Notons que, pour des champs magnétiques élevés (supérieurs à 10^4 A/m), l'orientation des grains le long de la direction du champ est quasi-parfaite, et la

moyenne $\langle \cos^2(\theta) \rangle$ s'approche de 1. On peut d'ailleurs reprendre ici la notion de paramètre d'ordre déjà introduite dans ce mémoire, et noter que ce cas correspond à un paramètre d'ordre S tendant vers la valeur unité. Optiquement, la biréfringence atteint alors une valeur de saturation Δn_s qui s'exprime selon :

$$\Delta n_s(D_0) = \delta n_0 \Phi(D_0) \quad . \quad (V.7)$$

La figure V.4 montre l'allure théorique — caractéristique de l'équation de Langevin — de l'évolution de la biréfringence optique en fonction de l'intensité du champ appliqué.

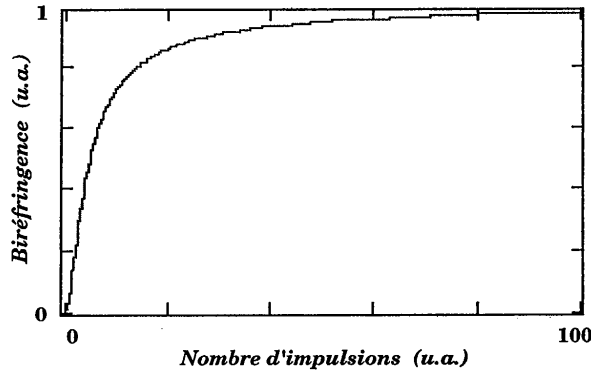


Figure V.4 : Courbe de Langevin, introduite par le physicien dans le cadre de sa théorie du paramagnétisme.

Les équations écrites ci-dessus peuvent être généralisées au cas réel d'une suspension **polydisperse** de grains magnétiques, définie par sa distribution de tailles $P(D)$, où D désigne le diamètre d'une particule sphérique courante. Habituellement [Bacri 87b], cette distribution est assez proche d'une distribution log-normale, qui s'écrit :

$$P(D) = P(D_{mp}) \exp \left[- \frac{1}{2 \sigma^2} \ln^2 \left(\frac{D}{D_{mp}} \right) \right] \quad , \quad (V.8)$$

où D_{mp} est le diamètre le plus probable d'une particule du fluide, et σ l'écart-type de la répartition $\ln(D)$. Le facteur de normalisation $P(D_{mp})$ s'exprime en fonction de D_{mp} et de σ selon :

$$P(D_{mp}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D_{mp} \sigma} \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2}\right), \quad (V.9)$$

Dès lors, la biréfringence optique induite au sein du fluide magnétique par le champ statique H s'écrit :

$$\Delta n = \int_D \Delta n(D) P(D) dD, \quad (V.10)$$

où, pour chaque valeur de la variable courante D , la biréfringence $\Delta n(D)$ obéit à la relation de Langevin (V.3) rappelée plus haut.

3.2. Observations expérimentales

Les caractéristiques physico-chimiques du ferrofluide de *maghémite* que nous avons employé nous étaient connues par des mesures effectuées au Laboratoire d'Acoustique et d'Optique de la Matière Condensée de l'Université Pierre et Marie Curie [Bacri 86],[Bacri 87b]. Notamment, la valeur la plus probable D_{mp} de la distribution en taille des grains a été trouvée égale à 9,4 nm. Quant à la biréfringence optique élémentaire apportée par chaque particule magnétique, δn_0 , elle a été estimée à 0,09.

La matrice hôte est ici une matrice de silice synthétisée par procédé sol-gel à hydrolyse rapide, à partir du *tétraéthoxysilane* TEOS comme alkoxyde précurseur du réseau de silice. L'alkoxyde et le ferrofluide sont mélangés dans le sol, en présence d'alcool et d'eau. La réaction est catalysée par l'acidité de la solution ($pH=3$). Initialement, la fraction volumique Φ du ferrofluide dans le sol est de $1,4 \cdot 10^{-2}$. Cette fraction volumique est définie, dans le cas général d'une distribution quelconque des tailles des grains magnétiques, par :

$$\Phi = \int_D \Phi(D) P(D) dD. \quad (V.11)$$

Dans le xérogel, la dilution du ferrofluide réduit la valeur de la fraction volumique qui ne vaut plus que $2,9 \cdot 10^{-3}$, malgré le rétreint que subit la matrice.

Deux échantillons ont été synthétisés. L'un l'a été de manière habituelle, selon le processus précédemment décrit. La synthèse de l'autre, en revanche, s'est entièrement déroulée dans l'entrefer d'un aimant. Le champ magnétique statique H produit par cet aimant est de 10^6 A/m, très supérieur aux valeurs usuellement requises pour que la biréfringence atteigne son niveau de saturation **en solution**. La détection de la biréfringence se fait de la même façon que lors des études précédentes sur les xérogels dopés par des molécules organiques. L'échantillon synthétisé sans champ magnétique, placé entre polariseur et analyseur croisés, ne montre aucune biréfringence optique. Par contre, le gel fabriqué sous champ magnétique présente un coefficient de transmission Kerr d'environ 13,5 % à la longueur d'onde de lecture ($\lambda = 632,8$ nm). Comme pour les gels dopés par des molécules organiques, l'utilisation d'un compensateur de Soleil-Bravais a confirmé que la direction privilégiée d'anisotropie induite était bien celle du champ magnétique appliqué. Connaissant l'épaisseur mécanique de l'échantillon ($e = 0,6$ mm), on a pu calculer la biréfringence induite :

$$\Delta n \approx 1,25 \cdot 10^{-4}. \quad (V.12)$$

Or, la valeur théorique de la biréfringence à saturation, calculée à partir de l'équation (V.7) et des valeurs expérimentalement mesurées de Φ et de δn_0 , est de :

$$\Delta n_s = 2,6 \cdot 10^{-4}. \quad (V.13)$$

Ce maximum théorique est donc près de deux fois supérieur à la valeur effectivement mesurée. Cela signifie que seule une partie — non négligeable, néanmoins — des grains magnétiques a été orientée dans le gel **et a conservé cette orientation**. En effet, le rôle du gel est bien ici le même que celui qu'il joue dans l'effet mémoire. Les grains sont tenus par la matrice qui, pour une large part, les empêche de relaxer thermiquement. Nous pensons que des liaisons hydrogène peuvent d'ailleurs s'établir entre les pores du gel et les contre-ions qui entourent les grains.

La tenue de l'orientation a par ailleurs été corroborée par des mesures de la biréfringence rémanente deux mois après la synthèse. Il est à noter que Δn avait décru jusqu'à 65% de Δn_{sat} pour un échantillon qu'on avait laissé sous l'influence du champ magnétique pendant ces deux mois, tandis qu'elle était descendue à 40% de Δn_{sat} pour un échantillon laissé hors champ magnétique. Par contre, l'application

d'un fort champ magnétique sur un gel dopé synthétisé sous champ n'a aucune influence sur la valeur de la biréfringence, les grains de *maghémite* étant bloqués par leur matrice hôte.

Les observations expérimentales viennent donc confirmer que l'on peut obtenir, dans des matrices de gel, des milieux largement anisotropes, donc non-centrosymétriques, et qui le demeurent. Ces premiers résultats ouvrent un vaste champ d'applications potentielles en optique non-linéaire. Nous espérons, dans un avenir proche, mettre en évidence la génération d'un signal de second harmonique à la traversée de tels échantillons.

4. L'alignement du ferrofluide sous champ électromagnétique

Après avoir montré l'intérêt des ferrofluides pour leur facilité à s'orienter sous l'action d'un champ magnétique statique, il était bien sûr tentant de les soumettre à des impulsions lumineuses ultra-brèves. Allait-on observer un effet mémoire dans des matrices dopées par un ferrofluide de *maghémite* ? Et si oui, par quel mécanisme ? Par ailleurs, on pouvait se demander ce qu'il en serait de l'action conjointe d'un champ magnétique statique et d'impulsions lumineuses. Les observations décrites ci-après nous ont permis d'apporter certaines réponses à ces questions.

4.1. Effet des seules impulsions lumineuses

Le schéma expérimental retenu ici est très exactement celui précédemment décrit lors de l'étude des interactions entre molécules organiques et matrice de gel. Les caractéristiques des impulsions d'écriture n'ont pas varié : une longueur d'onde de 620 nm et une durée de quelque 150 fs pour une énergie moyenne d'au plus quelques dizaines de microjoules par impulsion.

L'échantillon étudié est un xerogel dopé par un ferrofluide de *maghémite* non orienté à la synthèse. Il est donc initialement isotrope. Comme nous l'espérions, une biréfringence optique apparaît cependant lorsque l'échantillon est soumis aux impulsions d'excitation, ainsi que le montre la *figure V.5*. On reconnaît là la "signature" de l'effet mémoire telle que nous l'avons mise en évidence précédemment. Des valeurs de Δn_{sat} d'environ $1,8 \cdot 10^{-5}$ ont typiquement pu être mesurées à $632,8\text{ nm}$. Les cinétiques de relaxation de l'anisotropie induite, quant à elles, sont tout à fait similaires à celles enregistrées sur des dopants organiques.

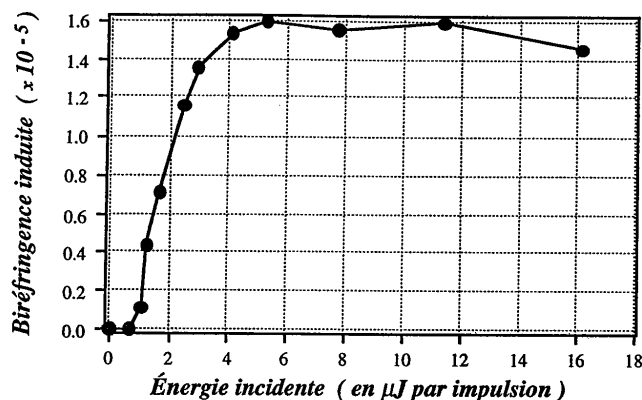


Figure V.5. : Réponse d'un gel dopé par un ferrofluide de maghémite à l'application d'un train d'impulsions lumineuses ultra-brèves. On notera l'analogie avec le comportement de dopants organiques.

La première question qui s'est alors posée était celle du mécanisme d'apparition de cette biréfringence. Si alignement sous l'action des impulsions lumineuses il y a, lequel des champs de l'onde électromagnétique en est responsable ? Le champ électrique $\vec{E}$ — et l'on retrouve alors l'effet Kerr optique — ou bien le champ magnétique $\vec{H}$ — mettant à profit la polarisabilité magnétique du ferrofluide ? Les impulsions lumineuses étant polarisées rectilignement, la question a pu, là encore, être tranchée par un compensateur de Soleil-Bravais : l'alignement préférentiel induit par ces impulsions se fait clairement le long de la direction de polarisation de la lumière, c'est-à-dire selon la direction du champ électrique. Ainsi retrouve-t-on les résultats déjà observés sur des dopants organiques, et il semble vraisemblable que le mécanisme physique qui en est responsable soit le même.

Un calcul élémentaire permet *a posteriori* de justifier cette observation : si les particules de ferrofluides présentent bien une forte polarisabilité magnétique, elles offrent également une polarisabilité diélectrique non négligeable. Compte-tenu des ordres de grandeur des moments — diélectrique et magnétique — mis en jeu et des intensités des champs optiques appliqués, on a généralement :

$$a E^2 \gg m H^2, \quad (\text{V.14})$$

aussi n'est-il pas autrement surprenant que l'effet du champ électrique optique l'emporte largement sur celui du champ magnétique associé.

Ces observations semblent cependant sérieusement limiter l'intérêt des ferrofluides de *maghémite* — à tout le moins en termes d'effet mémoire, sans toutefois oublier les perspectives qu'ils offrent pour la synthèse de matériaux non-centrosymétriques. Le mécanisme qui préside à la naissance d'une anisotropie orientationnelle semble en effet le même que celui avancé pour des molécules organiques, mais les valeurs de biréfringence optique atteintes sont nettement inférieures à celles que ces dernières autorisent. Il nous a néanmoins semblé possible de tirer profit à la fois des propriétés diélectriques de ces particules et de leurs propriétés magnétiques — celles qui donnent naissance à l'effet mémoire et celles qui permettent la synthèse de matériaux non-centrosymétriques. À cet effet, nous nous sommes intéressés à la réponse d'échantillons simultanément soumis à des impulsions lumineuses d'écriture et à un champ magnétique statique.

4.2. Effet d'un champ magnétique statique superposé aux impulsions lumineuses

Pour cette étude, nous avons choisi une configuration expérimentale proche de celle employée jusqu'à présent. Les chemins lumineux de pompe comme de sonde sont les mêmes que précédemment. La principale modification apportée au montage (*figure V.6*) est que le gel dopé est placé dans l'entrefer d'un aimant permanent. Nous avons bien sûr pris garde de n'employer, pour le système de fixation et de translation de l'échantillon, aucun matériau magnétique susceptible de fausser les expérimentations : un dispositif à base de bois et de plexiglas a été construit à cet effet. Le champ magnétique statique exercé par l'aimant est parallèle au plan de l'échantillon, lui-même placé orthogonalement aux faisceaux lumineux. Ce champ $\vec{H}_{stat}$ appartient donc au même plan que les champs $\vec{E}_{opt}$ et $\vec{H}_{opt}$ de l'onde électromagnétique d'excitation. La lame demi-onde placée sur la voie de pompe permet de modifier la direction de polarisation de la lumière par rapport à la direction du champ magnétique statique $\vec{H}_{stat}$.

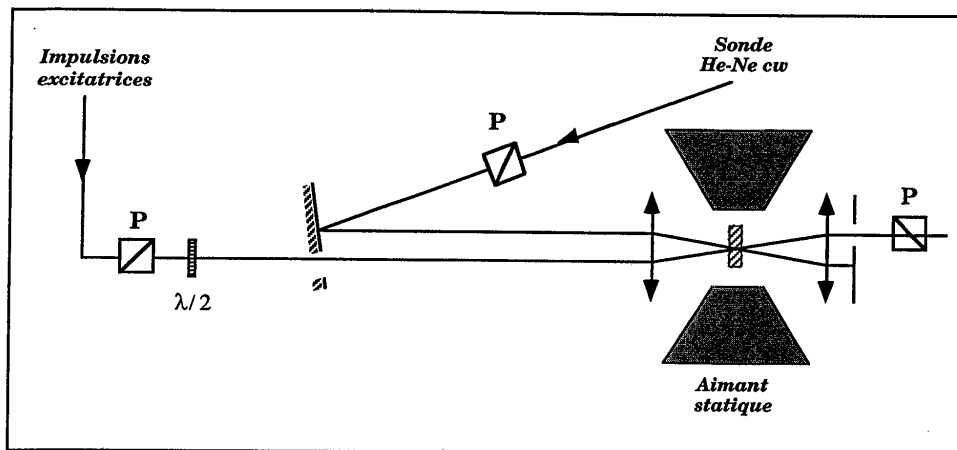


Figure V.6. : Effet d'un champ magnétique statique superposé aux impulsions lumineuses : schéma de principe du montage expérimental.

Plus précisément, nous nous sommes, pour cette étude, limités à deux cas de figure :

- ① celui où les champs magnétiques $\vec{H}_{opt}$ et $\vec{H}_{stat}$ sont parallèles et horizontaux (le champ électrique optique $\vec{E}_{opt}$, qui définit l'état de polarisation lumineuse, étant donc vertical),
- ② celui où $\vec{H}_{opt}$ est perpendiculaire à $\vec{H}_{stat}$, c'est à dire vertical : l'onde lumineuse excitatrice est alors polarisée horizontalement.

L'échantillon est là encore un gel dopé par un ferrofluide de *maghémite* non orienté à la synthèse, et est donc initialement isotrope. Dans les deux cas de figure, la superposition du champ magnétique aux impulsions lumineuses permet d'atteindre une biréfringence plus élevée que sous l'action des seules impulsions lumineuses. La figure V.7 reproduit la réponse de l'échantillon aux premières impulsions lumineuses. Dans le cas ① comme dans le cas ②, on observe que l'accroissement de la biréfringence optique est très nettement plus rapide lorsque le champ magnétique $\vec{H}_{stat}$ est superposé aux impulsions.

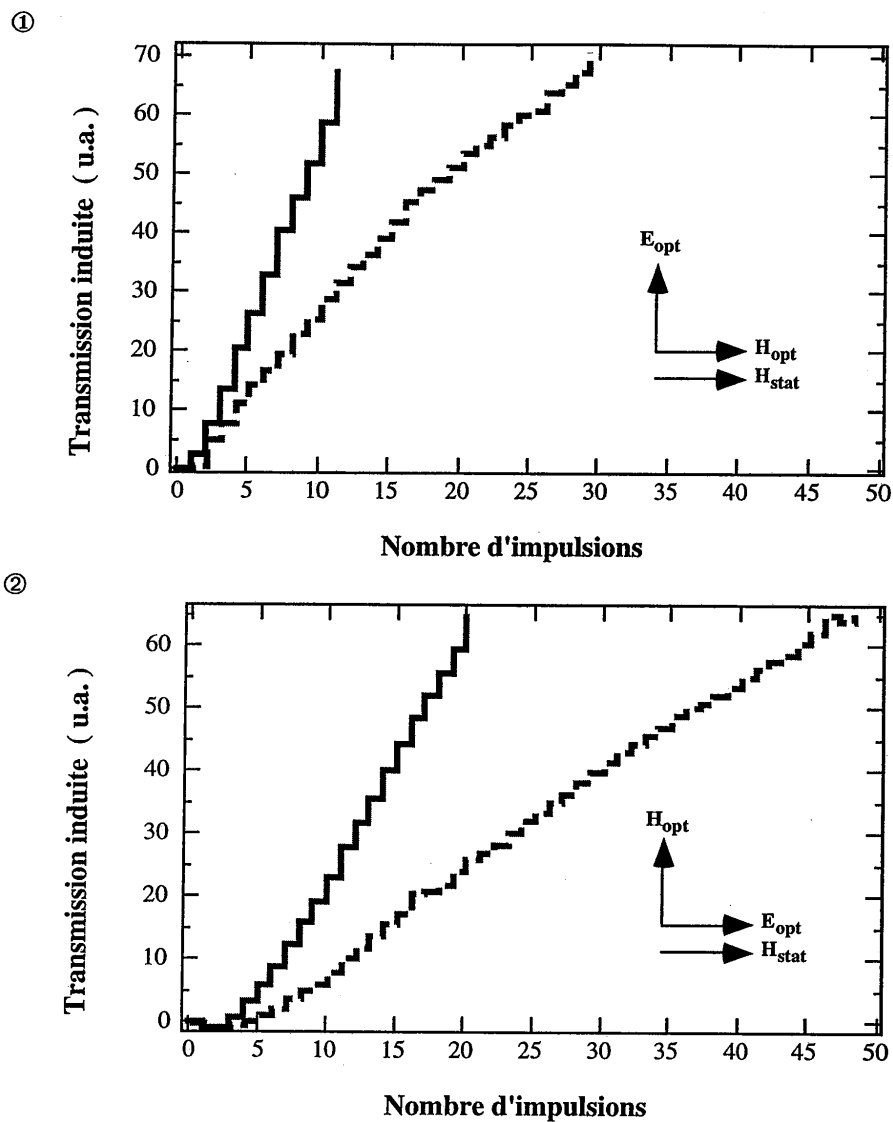


Figure V.7. : Effet d'un champ magnétique statique superposé aux impulsions lumineuses : observations expérimentales dans les deux cas de figure. En traits pointillés, l'effet des impulsions lumineuses seules, en traits pleins, l'effet des impulsions et du champ magnétique statique.

Par ailleurs, nous avons pu vérifier à l'aide d'un compensateur de Soleil-Bravais que, quelle que soit la configuration, l'anisotropie orientationnelle est

imposée par la direction du champ électrique optique. ***Le champ magnétique joue donc clairement un rôle, mais pas celui d'orienter les dipôles magnétiques dans sa propre direction.*** Le champ électromagnétique demeure prépondérant et $\vec{H}_{stat}$ n'a ici qu'une action corrective. Nous pensons que le champ magnétique pourrait faciliter la libération d'un plus grand nombre d'agrégats initialement bloqués par la matrice, en leur communiquant une énergie d'excitation supérieure. Cette explication demeure toutefois conjecturale. De nouvelles expériences devraient nous permettre, dans l'avenir, de mieux comprendre ce phénomène.

La réponse des échantillons à l'application d'un champ magnétique statique ou d'impulsions lumineuses ultra-brèves dépend toutefois beaucoup de la structure du ferrofluide — et notamment de sa structure magnétique — et aussi de la nature des interactions qu'il entretient avec la matrice hôte. Aussi est-il essentiel de mieux comprendre cette structure, et de distinguer les phénomènes physiques à l'origine de la biréfringence observée. Les propriétés magnétiques du dopant constituent ici un atout supplémentaire, car elles sont susceptibles de produire, au sein du matériau, d'importants *effets magnéto-optiques*, qui s'avèrent, nous allons le voir, un puissant outil d'étude de la structure des milieux magnétiques.

5. Structure magnétique des échantillons dopés

5.1. Introduction

Nous l'avons vu, la biréfringence quasi-permanente mesurée au sein d'échantillons synthétisés sous champ statique a été, dans un premier temps, attribuée à la seule orientation des nanoparticules magnétiques de maghémite. La comparaison des valeurs de Δn mesurées à celles prédites par un calcul simple — basé sur le modèle du paramagnétisme de Langevin — n'infirme pas cette hypothèse, les ordres de grandeur étant les mêmes.

Pourtant, ce n'est pas là la seule origine possible de cette biréfringence : elle peut également découler de la structure magnétique interne des particules, c'est à dire de l'arrangement des spins, dipôles magnétiques élémentaires, au sein de chaque grain.

Les deux contributions possibles — orientationnelle et magnétique — coexistent vraisemblablement, mais dans quelle mesure ? Il semble important de bien cerner la part que prend chacune d'entre elles dans la biréfringence mesurée et, par là même, de sonder la structure magnétique des échantillons étudiés. Dans une plus large perspective, d'ailleurs, cette connaissance devrait nous permettre une meilleure compréhension de la réponse de nos gels à des impulsions lumineuses puissantes — de même qu'à l'action simultanée de ces impulsions et d'un champ magnétique statique.

5.2. Origines physiques de la biréfringence

De manière générale, dans un milieu magnétique biréfringent constitué de particules, on peut écrire [Ferré 95] :

$$\Delta n = \Delta n_{part} + \Delta n_{mag} , \quad (V.20)$$

où Δn_{part} est une contribution due à la structure macroscopique des particules, et Δn_{mag} une contribution due à la structure magnétique microscopique des grains

élémentaires. Chacune de ces deux contributions peut, à son tour, avoir différentes origines, que nous allons brièvement détailler.

a) Anisotropie magnétique

Les propriétés magnétiques d'un matériau cristallin dépendent, d'une part de l'orientation, en son sein, de l'aimantation M — induite ou spontanée — par rapport à ses axes cristallographiques, d'autre part de sa forme géométrique. Trois types d'interactions sont à l'origine de l'anisotropie magnétique :

- une interaction spin-orbite, dite **magnétocristalline**, très localisée, qui lie l'aimantation au réseau cristallin.
- une interaction dipolaire entre moments magnétiques, dont la portée est plus longue (elle est inversement proportionnelle au cube de la distance entre moments), fortement dépendante de la **forme** de la particule magnétique,
- une interaction **magnéto-strictive**, enfin, due à un couplage magnéto-élastique induisant une déformation mécanique du matériau. Dans le cadre de cette étude, on peut ignorer cette troisième contribution car la susceptibilité magnétique χ_m des grains est négligeable aux fréquences optiques.

On peut rendre compte de l'anisotropie magnétique en introduisant un terme à l'expression de l'énergie libre F , fonction thermodynamique descriptive du système, terme que l'on peut scinder en deux parties, correspondant respectivement aux anisotropies magnétocristalline et de forme. Cette description permet de rechercher mathématiquement la *direction de facile aimantation* du matériau.

Anisotropie magnéto-cristalline

Si l'on développe l'énergie libre magnéto-cristalline volumique du matériau sur la base des angles d'Euler liés à un grain, on obtient :

$$\begin{aligned} F_{mc} &= K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \\ &= \frac{1}{4} K_1 [\sin^2(2\phi) \sin^4 \theta + \sin^2(2\theta)] \end{aligned} \quad (V.21)$$

où les α_i sont les cosinus directeurs de l'aimantation, que l'on peut exprimer en fonction des angles θ et ϕ respectivement repérés par rapport aux axes cristallographiques a et c (figure V.8). K_1 est la constante d'anisotropie magnéto-cristalline. Dans le cas des particules de *maghémite* $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cette constante vaut :

$$K_1 \approx -2,5 \cdot 10^5 \text{ erg.cm}^{-3} . \quad (\text{V.22})$$

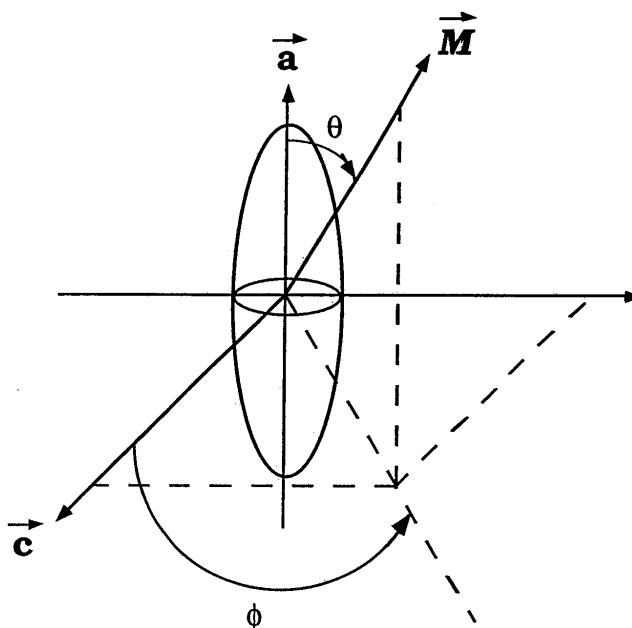


Figure V.8. : Les angles d'Euler intervenant dans la détermination de la direction de plus facile aimantation.

On peut, à partir de cette expression, déterminer la **direction de facile aimantation** du matériau en l'absence de champ extérieur, c'est à dire la direction prise par les moments dipolaires magnétiques du cristal. Pour des raisons de simplicité, on ne prend pas en compte, dans ce calcul, l'énergie démagnétisante liée à l'anisotropie de forme — que l'on explicitera plus loin. La direction de facile aimantation, repérée par les angles θ et ϕ , est bien sûr celle qui minimise la valeur de l'énergie libre du système. Elle vérifie donc :

$$\begin{cases} \frac{\partial F_{mc}}{\partial \theta} = \frac{1}{4} K_1 [4 \sin^2(2\phi) \sin^4 \theta \cos \theta + 4 \sin(2\theta) \cos(2\theta)] = 0 \\ \frac{\partial F_{mc}}{\partial \phi} = \frac{1}{4} K_1 [\sin^4 \theta \sin(2\phi) \cos(2\phi)] = 0 \end{cases} \quad (V.23)$$

D'après la seconde équation, la direction de facile aimantation est donnée par :

$$\phi_{fa} = \frac{\pi}{4} + k \frac{\pi}{2}, \quad k \in \mathbb{N}. \quad (V.24)$$

En reportant la valeur $\phi = \frac{\pi}{4}$ dans la première équation, on obtient alors pour θ :

$$\cos^2 \theta_{fa} = \frac{1}{3} \Rightarrow \theta_{fa} = 54^\circ 44'. \quad (V.25)$$

La direction définie par les deux angles $\{\frac{\pi}{4}, 54^\circ 44'\}$ correspond à l'une des quatre diagonales principales de la maille cristalline cubique de la *maghémite*. Ainsi, les quatre axes ternaires du cube définis par les indices cristallographiques (111) sont des directions de facile aimantation pour les spins magnétiques de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Anisotropie de forme

Cette contribution est intimement liée à la forme des grains magnétiques. Elle fait intervenir la notion de **champ démagnétisant**, analogue magnétique du champ de dépolérisation intervenant dans les propriétés diélectriques de la matière. A la surface d'un grain, les "charges" magnétiques rayonnent donc un champ démagnétisant $H_d(r)$ et l'énergie libre traduisant les interactions dipolaires entre moments magnétiques s'écrit :

$$F_{dip} = -\frac{1}{2} \int_V H_d(r) M(r) dr. \quad (V.26)$$

M est l'aimantation du matériau. Pour une particule de forme ellipsoïdale, ce qui est en général le cas pour les grains en suspension dans un ferrofluide, le champ démagnétisant est uniforme et vaut :

$$H_d(r) = -4\pi \overline{\overline{D}} M, \quad (V.27)$$

où $\overline{\overline{D}}$ est le tenseur de démagnétisation, dont les composantes dépendent de la forme géométrique du grain. L'énergie libre tirant son origine de l'anisotropie de forme devient donc :

$$F_{dip} = -2\pi M \overline{\overline{D}} M. \quad (V.28)$$

Pour des grains ellipsoïdaux, l'énergie libre F_{dip} dépend de l'orientation des moments dipolaires magnétiques présents dans le grain par rapport au grand axe de l'ellipsoïde. Si l'on repère cette orientation par un angle θ , F_{dip} est alors proportionnelle à $M^2 \sin^2 \theta$, et on peut définir une constante d'anisotropie K_2 , de forme, cette fois-ci, avec :

$$K_2 \propto M \sin^2 \theta. \quad (V.29)$$

Bilan des biréfringences d'origine magnétique

En termes de biréfringence, les deux contributions précédentes à l'anisotropie magnétique sont du second ordre en aimantation, et on peut donc écrire [Ferré 95] :

$$\Delta n_{mag} = \alpha_{so} M^2 + \beta_{ss} M^2 \quad (V.30)$$

Le premier terme, magnéto-cristallin, provient du couplage spin-orbite entre l'aimantation et le réseau cristallin. Le coefficient α_{so} est un coefficient presque isotrope pour un matériau de structure cubique. Le second terme, né du couplage spin-spin, est lié à la forme du grain, et le coefficient β_{ss} , lui, est anisotrope.

Dans le ferrofluide de *maghémite*, l'anisotropie de forme est en compétition avec l'anisotropie magnéto-cristalline. La contribution prépondérante gouverne la direction de plus facile aimantation, et aussi l'amplitude de la biréfringence d'origine magnétique Δn_{mag} .

b) Anisotropie de structure macroscopique

Cette anisotropie peut naître de la structure cristallographique du matériau magnétique, mais aussi, là encore, de la forme des grains qui forment le ferrofluide. On écrira donc :

$$\Delta n_{part} = \Delta n_{cristal} + \Delta n_{forme} \quad (V.31)$$

Dans notre cas, le cristal de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est de classe cristallographique cubique centrée, donc *a priori* isotrope. Toutefois, la structure de spinelle inverse de ce cristal, avec une distribution asymétrique des sites octaédriques et tétraédriques induit une légère anisotropie cristalline $\Delta n_{cristal}$.

L'effet de forme est cependant prépondérant dans ce type de matériaux. Cet effet provient de la tendance qu'ont les spins à s'aligner le long du grand axe de l'ellipsoïde que forme, en première approximation, chaque grain magnétique, afin de minimiser le champ démagnétisant — et ce, en entraînant avec eux le grain. Même pour des grains très légèrement ellipsoïdaux, quasi-sphériques — comme le sont les nanoparticules de maghémite dans le ferrofluide étudié —, cette anisotropie de forme peut être assez importante.

La question demeure : quelle est l'origine de la contribution prépondérante à la biréfringence observée ? Deux séries d'expériences, complémentaires, ont été entreprises dans le but de répondre à cette question. D'abord, des mesures de **biréfringence** et de **dichroïsme linéaires**. Ensuite des mesures d'effets magnéto-optiques : du premier ordre par rapport à l'aimantation du milieu, tels que la **rotation Faraday** et le **dichroïsme circulaire magnétique**, ou du second ordre en aimantation, tels que la **biréfringence linéaire magnétique** et le **dichroïsme linéaire magnétique**. Mais rappelons ce que sont ces effets magnéto-optiques.

5.3. Les effets magnéto-optiques

a) Introduction

La découverte des effets magnéto-optiques remonte au milieu du XIX^{ème} siècle [Faraday 1846], [Kerr 1877]. Ils traduisent l'interaction de la lumière avec des milieux naturellement aimantés ou bien soumis à l'influence d'un champ magnétique. Ce couplage tend à affecter l'état de polarisation de la lumière. Ainsi, au contact de tels milieux, une onde polarisée rectilignement donnera naissance à des ondes — transmise ou réfléchie — elliptiques (figure V.9).

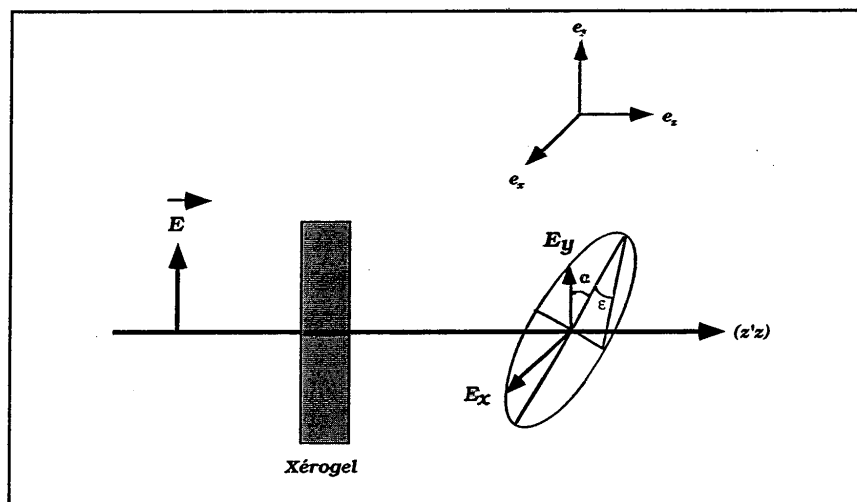


Figure V.9. : Transformation de l'état de polarisation de la lumière à la traversée d'un milieu aimanté.

On peut décrire de manière générale ces phénomènes en introduisant deux paramètres, tels qu'ils apparaissent sur la figure V.9 :

- α , angle de rotation du grand-axe de l'ellipse (représentative de l'état de polarisation de la lumière après couplage avec la matière) par rapport à la direction initiale de polarisation linéaire,

• ε , ellipticité de cette ellipse. Pour de faibles valeurs de ε , on peut la confondre avec l'angle sous lequel le demi petit-axe est vu du sommet de l'ellipse.

Pour la plupart des matériaux, ε est effectivement faible et peut être confondu avec un angle. On introduit alors, pour décrire les effets magnéto-optiques, l'angle complexe $\theta = \alpha + i\varepsilon$.

Suivant l'orientation relative de l'aimantation du matériau (ou du champ magnétique appliqué) et de la direction de propagation de la lumière incidente, les effets magnéto-optiques sont proportionnels à l'aimantation et au champ appliqué ou à leur carré. Plus précisément, lorsque la lumière se propage colinéairement au champ appliqué ou à l'aimantation du matériau — *configuration de Faraday* —, ces effets sont du 1^{er} ordre (linéaires). Au contraire, si la direction de propagation de la lumière est orthogonale à l'aimantation — *configuration de Voigt* —, ils sont du 2^{ème} ordre (quadratiques).

b) Description mathématique

Nous ne détaillerons ici que les bases des effets magnéto-optiques **linéaires**. Rappelons que, dans un milieu matériel non chargé, polarisable, aimanté et conducteur, les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \vec{H} &= 0 \\ \operatorname{div} \vec{D} &= 0 \end{aligned} \tag{V.32}$$

où $\vec{H}$ et $\vec{E}$ sont respectivement les champs magnétique et électrique totaux auxquels la matière est localement soumise, $\vec{B}$ l'induction magnétique et $\vec{D}$ le vecteur déplacement électrique. Si l'on suppose la réponse du milieu à l'excitation électromagnétique linéaire (c'est à dire pour des champs suffisamment faibles), on peut ajouter aux équations de Maxwell les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
\vec{J} &= \sigma \vec{E} \\
\vec{P} &= \alpha \vec{E} \\
\vec{M} &= \chi \vec{H}
\end{aligned}
\tag{V.33}$$

auxquelles on peut adjoindre les équations constitutives du milieu :

$$\begin{aligned}
\vec{D} &= \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = (\epsilon_0 + \alpha) \vec{E} \\
\vec{B} &= \mu \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H}
\end{aligned}
\tag{V.34}$$

où $\vec{J}$, $\vec{P}$ et $\vec{M}$ sont respectivement le courant électrique, la polarisation et l'aimantation induits au sein du matériau, tandis que ϵ , μ , σ , α et χ sont les tenseurs de permittivité diélectrique, perméabilité magnétique, conductivité, polarisabilité et susceptibilité magnétique du milieu.

Si l'on considère alors une onde électromagnétique progressive — supposée plane — se propageant suivant z :

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{i(\omega t - qz)}, \tag{V.35}$$

on montre, à partir des équations de Maxwell et des relations constitutives de la matière que la propagation de la lumière est régie par :

$$\epsilon \vec{E} = \tilde{n}^2 \vec{E}, \tag{V.36}$$

où le tenseur de permittivité diélectrique s'écrit

$$\epsilon = 1 + \frac{\alpha}{\epsilon_0} - i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}, \tag{V.37}$$

et où $\tilde{n} = n - i\kappa$ est l'indice complexe du matériau lié au vecteur d'onde complexe q par la relation :

$$q = \tilde{n} \frac{\omega}{c}. \tag{V.38}$$

c) Configuration polaire

La configuration dite *polaire*, employée pour l'étude des effets magnéto-optiques du premier ordre, est celle pour laquelle l'aimantation des milieux étudiés (ou la direction du champ magnétique appliqué) est colinéaire à la direction de propagation de la lumière qui vient sonder l'état de polarisation de la matière (figure V.10). En présence d'une aimantation $\vec{M}$ suivant cet axe ($z'z$), le tenseur de permittivité diélectrique du matériau initialement isotrope devient :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (V.39)$$

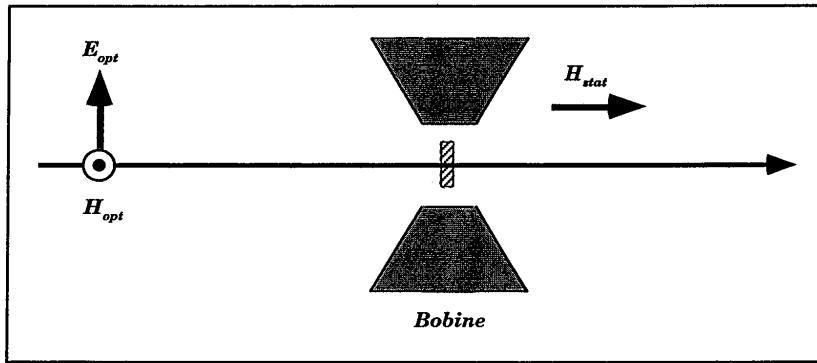


Figure V.10. : Configuration polaire..

Par raison de symétrie, les composantes du tenseur de permittivité diélectrique sont liées par les relations suivantes, dites relations d'Onsager :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(M) &= \varepsilon_{ji}(-M) \\ \varepsilon_{ij}(M) &= \varepsilon_{ij}^*(M) \end{aligned} \quad (V.40)$$

Dans notre cas, il vient :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx}(M) &= \varepsilon_{xx}(-M) \\ \varepsilon_{xy}(M) &= -\varepsilon_{xy}(-M)\end{aligned}\tag{V.41}$$

ce qui signifie que ε_{xx} est une fonction paire de M , tandis que ε_{xy} est imaginaire pur. Si l'on développe les composantes du tenseur ε en puissances de M , on peut montrer qu'en première approximation, et compte-tenu de ces conditions de symétrie :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx}(M) &\approx M^2 \\ |\varepsilon_{xy}(M)| &\approx M\end{aligned}\tag{V.42}$$

Par ailleurs, en configuration polaire, le développement de l'équation de propagation de la lumière rappelée plus haut s'écrit :

$$\begin{cases} \varepsilon_{xx} E_x + \varepsilon_{xy} E_y = \tilde{n}^2 E_x \\ -\varepsilon_{xy} E_x + \varepsilon_{xx} E_y = \tilde{n}^2 E_y \end{cases}\tag{V.43}$$

La résolution de ce système simple mène à deux modes propres de propagation du champ électromagnétique, associés à deux valeurs propres qui ne sont autres que les indices complexes du milieu correspondants :

$$\begin{aligned}E_y &= +i E_x & \tilde{n}_+^2 &= \varepsilon_{xx} + i \varepsilon_{xy} \\ E_y &= -i E_x & \tilde{n}_-^2 &= \varepsilon_{xx} - i \varepsilon_{xy}\end{aligned}\quad \text{et}\tag{V.44}$$

Les indices complexes $\tilde{n}_+$ et $\tilde{n}_-$ sont les indices propres du milieu, traduisant la transformation de l'onde polarisée rectilignement en ondes polarisées circulairement droite (σ_+) et gauche (σ_-). A partir de ces solutions de l'équation de propagation, on peut maintenant décrire les divers effets magnéto-optiques. Nous nous limiterons à la *rotation Faraday* et au *dichroïsme circulaire magnétique*.

d) Rotation Faraday

La *rotation Faraday* est l'équivalent magnéto-optique de la biréfringence optique observée entre deux directions de polarisations linéaires orthogonales. Plus

précisément, dans la configuration décrite ci-dessus, où la lumière se propage colinéairement à l'aimantation du milieu, il apparaît une biréfringence circulaire

$$\tilde{n}_+ - \tilde{n}_- = (n_+ - n_-) - i(\kappa_+ - \kappa_-), \quad (V.45)$$

à l'origine de la modification de l'état de polarisation de la lumière qui traverse le milieu. Après propagation le long d'une épaisseur l de matière, l'onde électromagnétique initialement linéaire subit une altération de son état de polarisation que l'on peut décrire comme une rotation complexe d'angle $\theta_F = \alpha_F + i\varepsilon_F$, où :

$$\begin{aligned} \alpha_F &= \frac{\pi}{\lambda} l (n_+ - n_-) \\ \varepsilon_F &= \frac{\pi}{\lambda} l (\kappa_+ - \kappa_-) \end{aligned} \quad (V.46)$$

Il apparaît donc que l'elliptisation de la polarisation lumineuse résulte de la partie imaginaire de l'indice complexe du milieu (le coefficient d'extinction κ), c'est-à-dire de l'absorption du matériau. La partie réelle de l'indice provoque, quant à elle, la rotation de l'axe de l'ellipse de polarisation par rapport à la direction initiale de polarisation rectiligne de la lumière.

L'angle complexe θ_F peut s'exprimer simplement en fonction des composantes du tenseur diélectrique. En effet,

$$\tilde{n}_+ - \tilde{n}_- \approx i \frac{\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \quad \text{si} \quad |\tilde{n}_+ + \tilde{n}_-| \gg |\tilde{n}_+ - \tilde{n}_-|, \quad (V.47)$$

cette dernière condition étant en règle générale remplie. On en déduit directement l'expression de θ_F selon :

$$\theta_F \approx i \frac{\pi}{\lambda} l \frac{\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}}. \quad (V.48)$$

Comme nous l'avons déduit des conditions de symétrie du système, ε_{xy} est imaginaire pur et proportionnel en première approximation à l'aimantation M , tandis que ε_{xx} est une fonction paire de M , proportionnelle au premier ordre au carré de M . Il apparaît donc que :

$$\theta_F \propto M. \quad (V.49)$$

Les calculs développés ci-dessus n'ont cependant pris en compte que le seul cas d'une aimantation spontanée M dans le milieu. En fait, en présence d'un champ magnétique extérieur lui-aussi colinéaire à la direction de propagation de la lumière, le tenseur diélectrique et les relations d'Onsager prennent la même forme, et il apparaît une rotation additionnelle proportionnelle elle-aussi au champ magnétique appliqué.

e) Dichroïsme circulaire magnétique (ellipticité Faraday)

Si l'on s'intéresse maintenant aux intensités lumineuses des ondes électromagnétiques qui traversent le milieu et non plus à leur état de polarisation, les effets magnéto-optiques du premier ordre se traduisent par une différence entre les absorptions que subissent des ondes polarisées circulairement gauche et droite. Cette différence d'absorption est un phénomène appelé *dichroïsme circulaire magnétique*, ou *ellipticité Faraday*, et n'est autre que l'équivalent, dans les milieux magnétiques, du dichroïsme optique (de même que la rotation Faraday est celui de la biréfringence optique).

Si l'on repart d'une onde électromagnétique incidente se propageant selon $(z'z)$, monochromatique, polarisée rectilignement et supposée plane, pour simplifier :

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}_0 e^{i(\omega t - qz)} \\ &= \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \tilde{n} \frac{\omega}{c} z)} \\ &= \vec{E}_0 e^{i(\omega t - n \frac{\omega}{c} z)} e^{-\kappa \frac{\omega}{c} z}\end{aligned}\tag{V.50}$$

où le terme exponentiel complexe est un terme de propagation, tandis que le terme exponentiel réel traduit l'absorption de l'énergie lumineuse par le milieu. Après un parcours z dans le matériau, l'intensité lumineuse restante s'écrit :

$$I = I_0 e^{-\kappa \frac{\omega}{c} z},\tag{V.51}$$

où I_0 est l'intensité incidente.

On peut cependant écrire les intensités lumineuses respectives des radiations polarisées circulairement droite et gauche produites par effet magnéto-optique à partir de la radiation rectiligne incidente. Après la traversée d'une épaisseur z de milieu magnétique, il vient :

$$\begin{aligned} I_+ &= I_0 e^{-\kappa \frac{\omega}{c} z + \Delta\kappa \frac{\omega}{2c} z} \\ I_- &= I_0 e^{-\kappa \frac{\omega}{c} z - \Delta\kappa \frac{\omega}{2c} z} \end{aligned} \quad (V.52)$$

où κ est le coefficient d'extinction moyen du matériau et $\Delta\kappa$ le dichroïsme circulaire magnétique $\kappa_+ - \kappa_-$. Ce dichroïsme tire son origine de la différence entre les vitesses de propagation des radiations polarisées circulairement droite et gauche dans le milieu. Ces radiations sont également absorbées différemment par le matériau magnétique, et il en résulte une différence d'intensités lumineuses après la traversée d'une épaisseur l de matière, qui s'écrit :

$$I_+ - I_- = I_0 e^{-\kappa \frac{\omega}{c} l} \left(e^{\Delta\kappa \frac{\omega}{2c} l} - e^{-\Delta\kappa \frac{\omega}{2c} l} \right). \quad (V.53)$$

En pratique, on préfère normaliser cette différence par la somme $I_+ + I_-$ et exprimer le dichroïsme circulaire magnétique comme un rapport sans dimension traduisant le *contraste* entre les radiations polarisées circulairement droite et gauche :

$$\frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = \frac{e^{\Delta\kappa \frac{\omega}{2c} l} - e^{-\Delta\kappa \frac{\omega}{2c} l}}{e^{\Delta\kappa \frac{\omega}{2c} l} + e^{-\Delta\kappa \frac{\omega}{2c} l}} = th \left(\Delta\kappa \frac{\omega}{2c} l \right). \quad (V.54)$$

Pour de faibles épaisseurs de matière, et de faibles dichroïsmes $\Delta\kappa$,

$$\Delta\kappa \frac{\omega}{2c} l \ll 1 \quad (V.55)$$

et si l'on note T le coefficient moyen de transmission en intensité du milieu, ce contraste peut s'écrire simplement :

$$\frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \approx \frac{\Delta T}{2T} \approx \Delta\kappa \frac{\omega}{2c} l = \varepsilon_F. \quad (V.56)$$

On voit donc que dans le cadre de cette approximation, le dichroïsme circulaire magnétique est simplement proportionnel à l'ellipticité que le milieu imprime à l'état de polarisation de la lumière initialement rectiligne. Il dépend donc bien sûr aussi linéairement de l'aimantation du matériau.

f) Effets magnéto-optiques du second ordre

En *configuration de Voigt* (le champ magnétique appliqué pendant la mesure est perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière de sonde), on peut observer les effets magnéto-optiques du second ordre que sont la *biréfringence linéaire magnétique* et le *dichroïsme linéaire magnétique*. À la différence des effets du premier ordre, ils affectent l'état de polarisation d'une onde électromagnétique polarisée rectilignement.

La description mathématique de ces effets est assez complexe, et ne sera pas détaillée ici. On retiendra essentiellement que la biréfringence et le dichroïsme linéaire magnétiques sont **proportionnels au carré de l'aimantation**, comme nous l'avons vu plus haut dans l'expression de Δn_{mag} , et donc des fonctions paires de M , à la différence des effets du premier ordre, qui sont impairs en M .

5.4. Étude expérimentale

a) Dispositif de mesure

Les mesures expérimentales ont été réalisées avec l'aide précieuse de l'équipe de Jacques Ferré, au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université d'Orsay. Nous avons, pour ce faire, utilisé un dispositif performant [Grolier 94], mis au point par les chercheurs de ce laboratoire (figure V.11).

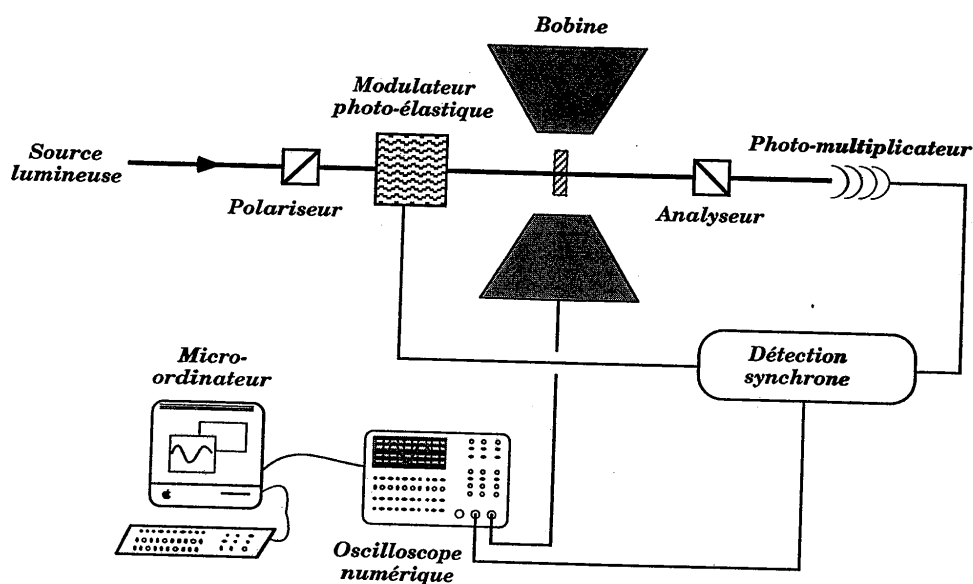


Figure V.11. : Dispositif expérimental d'étude des effets magnéto-optiques.

Les effets que nous cherchons à mettre en évidence naissent d'une réponse de la matière différente selon l'état de polarisation de la lumière qui la sonde. Aussi ces mesures sont-elles basées sur l'emploi d'un modulateur photo-élastique qui permet de modifier à très haute cadence cet état de polarisation. Ce modulateur est constitué d'une lame transparente de silice excitée, à sa fréquence de résonance

(50 kHz) par un transducteur piézo-électrique, ce qui permet d'y induire une biréfringence linéaire variable.

Comme source lumineuse de sonde, ont principalement été employés deux lasers à gaz He-Ne, l'un émettant à la longueur d'onde 632,8 nm, l'autre à 543,5 nm. Cependant, pour certaines mesures spectroscopiques, une lampe blanche (lampe à arc au gaz xénon) a également été utilisée, devant laquelle ont été interposés divers filtres passe-bande.

La détection lumineuse après interaction avec la matière se fait à l'aide d'un photomultiplicateur associé à un système de détection synchrone. Les fluctuations d'intensité de la source lumineuse sont compensées "en temps réel" via une boucle de rétro-action qui ajuste la tension appliquée aux dynodes du photomultiplicateur. À la sortie du dispositif de détection synchrone, les signaux sont envoyés à un oscilloscope numérique à mémoire, puis transférés vers un micro-ordinateur. Le programme de traitement et de visualisation de ces données a été écrit par l'équipe de Jacques Ferré.

Les champs magnétiques requis pour l'obtention d'effets magnéto-optiques notables sont ici induits par des bobines refroidies à l'azote liquide. Plus précisément, quatre enroulements distincts peuvent être associés en série suivant plusieurs configurations, ce qui permet de jouer sur les champs maximaux inductibles, et donc sur la résolution (en fonction de H) des effets mesurés. Les intensités des champs magnétiques engendrés par cet appareillage atteignent quelques milliers d'oersteds (soit quelques millions d'ampères par mètre). Ce dispositif est conçu pour permettre plusieurs configurations d'étude. Pour l'étude des effets magnéto-optiques du premier ordre, on travaille, on l'a dit, en configuration polaire, pour laquelle le champ $\vec{H}$ appliqué est colinéaire à la direction de propagation de l'onde électro-magnétique de sonde (figure V.10). Pour l'étude des effets magnéto-optiques du second ordre, le champ appliqué est orthogonal à la direction de propagation du faisceau de sonde.

La taille du faisceau de sonde, dans le plan de l'échantillon est d'environ 500 μm de diamètre. Les mesures effectuées sont donc bien entendu de nature

macroscopique. Selon l'effet mis en évidence, la partie optique du montage diffère quelque peu.

Pour les mesures de rotation Faraday, l'échantillon et le modulateur photo-élastique sont placés entre un polariseur et un analyseur dont les axes sont à 45 degrés l'un de l'autre (*figure V.11*). Le signal lumineux enregistré par le photomultiplicateur est, dans cette configuration, proportionnel à l'angle de rotation de la polarisation lumineuse induit par l'aimantation de l'échantillon : il est égal à $2\alpha_F$ dans l'hypothèse où cet angle est faible. Les axes principaux du modulateur photo-élastique sont, quant à eux, orientés à 45 degrés de l'axe du polariseur, et l'on ajuste la profondeur de modulation de telle sorte que l'amplitude du signal détecté soit proportionnelle à l'angle de rotation Faraday. La détection de la rotation Faraday s'effectue à 2ω , ω étant la fréquence angulaire de modulation.

Les mesures de dichroïsme circulaire magnétique ou DCM (mesures d'ellipticité de l'état de polarisation lumineuse) peuvent s'effectuer dans cette même configuration, mais à la fréquence de détection ω , cette fois-ci. Cependant, on préfère adopter une solution mettant à profit la proportionnalité, évoquée plus haut, existant entre le DCM et l'ellipticité ε_F . Le montage employé est semblable à celui de la *figure V.11*, à ceci près que l'on ôte l'analyseur. Cette méthode permet de travailler avec un flux lumineux plus intense, justement grâce à l'absence d'analyseur. L'étalonnage de l'ellipticité mesurée est réalisé en interposant une lame cristalline quart d'onde (à la longueur d'onde de sonde) suivie d'un polariseur. La rotation de ce dernier d'un angle quelconque est, dans l'approximation des ellipticités faibles, équivalent à une modification du même angle de l'ellipticité de la lumière.

Pour les mesures de *biréfringence* et de *dichroïsme linéaires*, l'échantillon est placé sur une monture en rotation par rapport à l'axe optique, afin de détecter l'existence d'éventuels axes d'anisotropie.

b) Échantillons étudiés

Trois types d'échantillons ont été ici envisagés : tout d'abord, des échantillons synthétisés en l'absence de tout champ magnétique statique (*figure V.12.a*), dans lesquels la dispersion du ferrofluide s'est faite de manière isotrope. Puis, pour comparaison, des échantillons pour lesquels la gélification s'est entièrement déroulée dans l'entrefer d'un aimant permanent, sous l'action d'un champ magnétique statique d'amplitude $1,5 \text{ kG}$. Parmi ces derniers, les uns ont été fabriqués sous champ parallèle à la surface de l'échantillon (*figure V.12.b*), les autres sous champ perpendiculaire à cette surface (*figure V.12.c*).

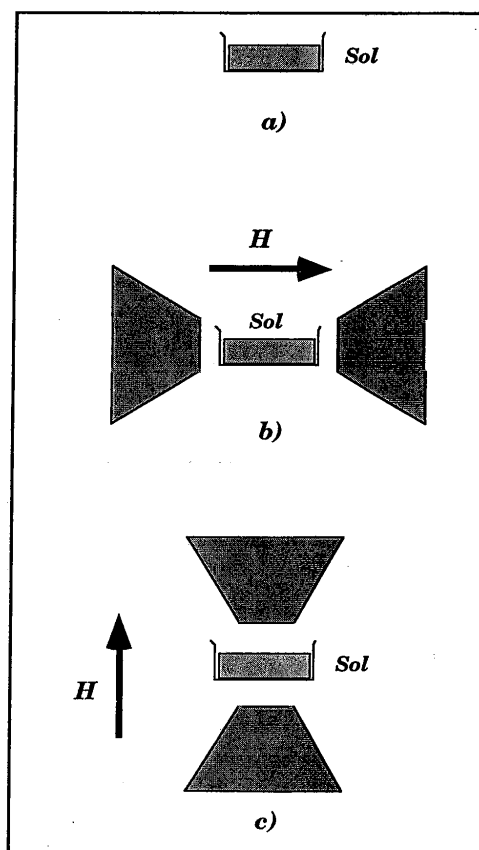


Figure V.12. : Les trois types d'échantillons synthétisés
(a) sans champ statique appliqué, (b) sous champ parallèle à la surface de l'échantillon, (c) sous champ perpendiculaire à la surface de l'échantillon

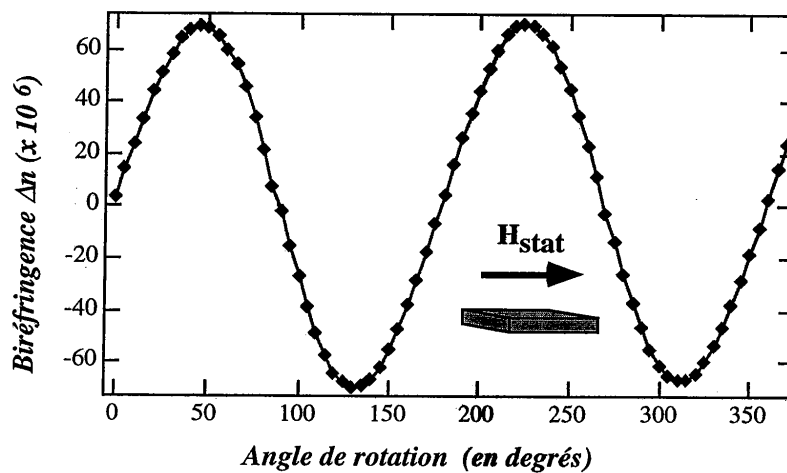
Toutes les mesures rapportées ci-dessous ont été normalisées par l'épaisseur des échantillons et par leur concentration en ferrofluide. On a pu ainsi, pour chacune des trois séries de xérogels dopés, observer des résultats d'une grande reproductibilité, ce qui montre qu'il n'y a pas d'agrégation des particules magnétiques, même au sein du gel, où elles sont plus confinées que dans le ferrofluide.

Enfin, les dispositifs de mesure employés au laboratoire de Jacques Ferré étant très sensibles aux irrégularités de surface des échantillons, ces derniers ont dû être soigneusement polis à l'atelier d'optique de l'IOTA.

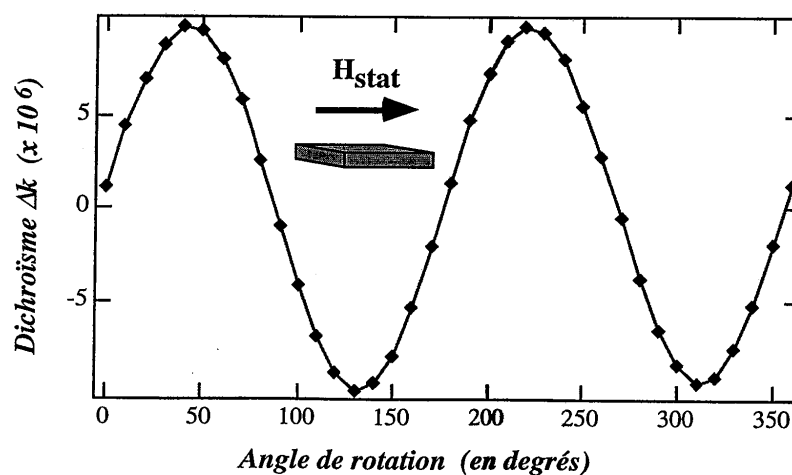
c) Dichroïsme et biréfringence linéaires

La figure V.13 présente la biréfringence Δn et le dichroïsme Δk typiquement mesurés sur chacune des séries d'échantillons, lorsque l'on fait tourner l'échantillon autour de l'axe optique. La lumière incidente est polarisée rectilignement, et est issue d'un laser hélium-néon continu émettant à 543,5 nm.

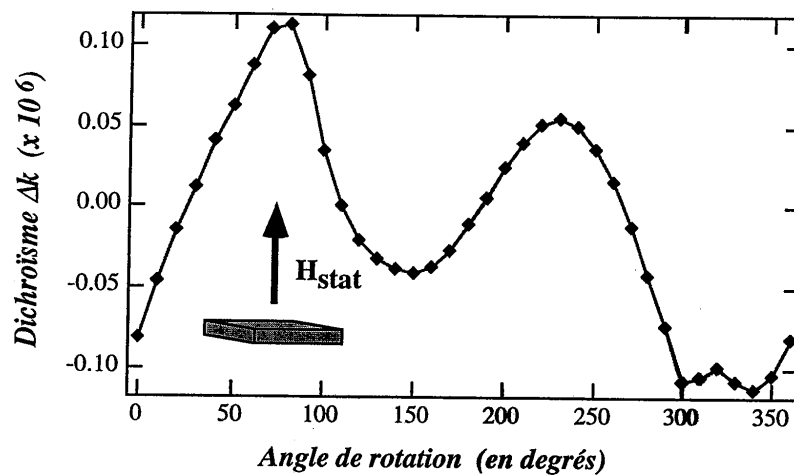
(a)



(b)



(c)



(d)

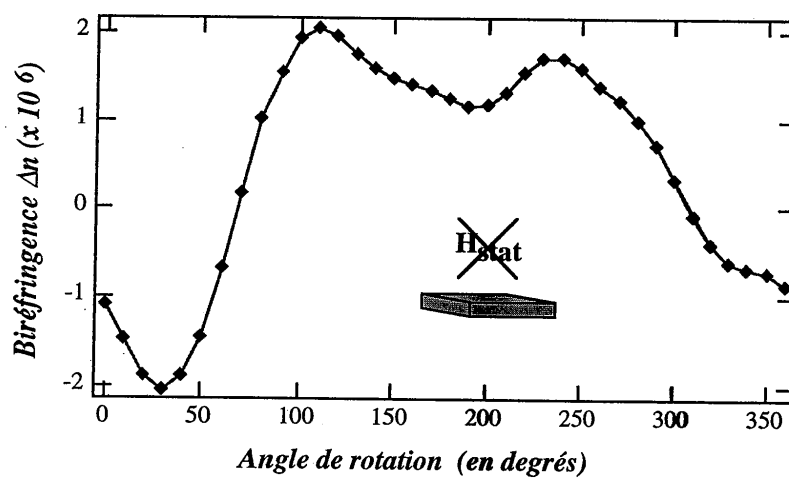


Figure V.13. : Dichroïsme et biréfringence linéaires mesurés à 543,5 nm sur trois échantillons dopés par le même ferrofluide et respectivement synthétisés sous champ parallèle à la surface du gel (a et b), sous champ perpendiculaire (c) et sans champ (d). Pour le deuxième échantillon, Δn , peu distincte du bruit de mesure, n'a pas été représentée. C'est également le cas de Δk pour le troisième échantillon.

Pour l'échantillon synthétisé sous champ parallèle à sa surface, on observe nettement une réponse périodique, avec une périodicité de 180° . C'est la confirmation que l'on a ainsi induit dans l'échantillon un axe d'anisotropie privilégié, qui suit la direction du champ magnétique appliqué lors de la synthèse. On relève typiquement, à $543,5 \text{ nm}$, des biréfringences Δn de quelques 10^{-4} , et des dichroïsmes de quelques 10^{-5} .

Les réponses relevées sur les deux autres types d'échantillons (synthétisés hors champ et sous champ orthogonal à la surface) sont au contraire très faibles, apériodiques, et sont essentiellement à attribuer aux irrégularités de surface et d'épaisseur des gels. Il n'y a donc pas, pour ces deux séries, d'axe d'anisotropie privilégié dans le plan de l'échantillon.

Ces mesures viennent confirmer, de manière plus systématique, les observations déjà effectuées lors de nos premières manipulations sur ces xérogels, et rapportées au chapitre V.3. L'application d'un champ magnétique statique lors de la synthèse du gel induit une nette anisotropie dans la direction de ce champ. Pour en préciser l'origine principale, penchons-nous maintenant sur les réponses magnéto-optiques du second ordre, et notamment celles des échantillons synthétisés sous champ magnétique statique.

d) Dichroïsme et biréfringence linéaires magnétiques

Les ordres de grandeur des dichroïsme et biréfringence linéaires magnétiques (DLM et BLM) relevés sur nos échantillons sont beaucoup plus faibles que ceux des dichroïsme et biréfringence linéaires d'origine non magnétique. Typiquement, on mesure des valeurs de DLM de quelques 10^{-8} et des BLM d'environ 10^{-7} . À titre d'exemple, nous avons représenté en figure V.14, le dichroïsme linéaire magnétique (DLM) relevé sur les échantillons synthétisés sous champ, dans les deux cas de figure. Les réponses sont du même ordre, très légèrement supérieure pour l'échantillon fabriqué sous champ orthogonal à sa surface. Cette faible différence entre les deux cas montre que c'est le terme isotrope en $\alpha_{so} M^2$ qui est prépondérant sur le terme anisotrope de forme en $\beta_{ss} M^2$.

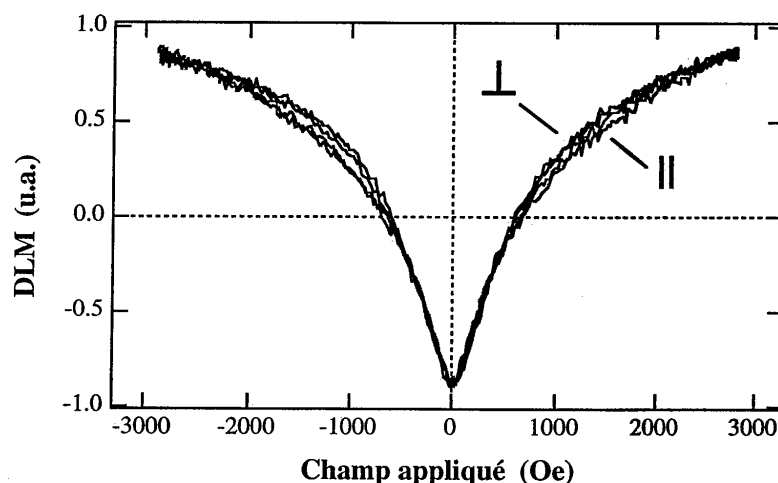


Figure V.14 : Comparaison des dichroïsmes linéaires magnétiques à 543,5 nm de deux échantillons préparés sous champ magnétique statique, respectivement parallèle (||) et perpendiculaire (⊥) à la surface du gel. Le champ appliqué lors de la mesure est, lui, parallèle à la surface des échantillons.

Plusieurs premières conclusions peuvent être tirées de ces confrontations. Tout d'abord, on constate que les réponses magnéto-optiques du second ordre de nos échantillons sont d'au moins de deux ordres de grandeur inférieures à leurs réponses linéaires non magnétiques. Cela confirme ce qui n'était jusqu'à présent qu'une conjecture, à savoir que l'anisotropie observée est essentiellement due à la

structure macroscopique des grains — *et qu'il s'agit donc d'une anisotropie d'orientation des dopants eux-mêmes, comme pour les dopants organiques* — plutôt qu'à leur structure magnétique interne. Or, nous savons que, pour la maghémite, de classe cristallographique cubique, l'anisotropie provient plus vraisemblablement de la forme des grains que du réseau cristallin. Dans ce cas, le terme anisotrope de la réponse en DLM de nos gels, qui est très sensible à la forme des nanoparticules, devrait l'emporter sur le terme isotrope, ***sauf si la proportion de particules qui s'orientent le long du champ appliqué est assez faible***. Cela viendrait corroborer également l'hypothèse faite au chapitre V.3., lorsqu'il a été observé que la biréfringence mesurée était inférieure à celle prévue par le modèle de Langevin.

Nous retrouvons donc ici l'idée que toutes les nanoparticules de maghémite ne s'orienteraient pas sous l'influence du champ statique lors de la synthèse. Les mesures magnéto-optiques du premier ordre vont confirmer cette vision.

e) Réponses magnéto-optiques du premier ordre

Nous nous limiterons ici au dichroïsme circulaire magnétique (proportionnel à l'ellipticité Faraday), car les expérimentations de rotation Faraday sont extrêmement bruitées par une forte composante due à la matrice de silice, dont il est difficile de s'affranchir.

La *figure V.15* montre les ellipticités Faraday relevées à 543,5 nm pour les trois types d'échantillons ainsi que pour le ferrofluide placé dans une cuve transparente. On retrouve le fait que cette réponse est impaire en champ magnétique (ou en aimantation) et que les pentes à l'origine soient plus abruptes que celles des réponses du second ordre — le signal est proportionnel à M , et non à M^2 . Le champ magnétique appliqué durant les mesures est ici colinéaire à la direction de propagation de la lumière, donc perpendiculaire au plan de l'échantillon. On constate que les spins s'alignent plus volontiers le long de ce champ dans l'échantillon lui-même synthétisé sous champ orthogonal à sa surface (cas le plus favorable), et plus difficilement dans l'échantillon synthétisé sous champ parallèle (cas le plus défavorable). La réponse de l'échantillon synthétisé hors champ est, elle, intermédiaire. Cela signifie que, lors de la synthèse sous champ magnétique statique, les spins s'alignent le long de ce champ en suivant la rotation des nanoparticules elles-mêmes.

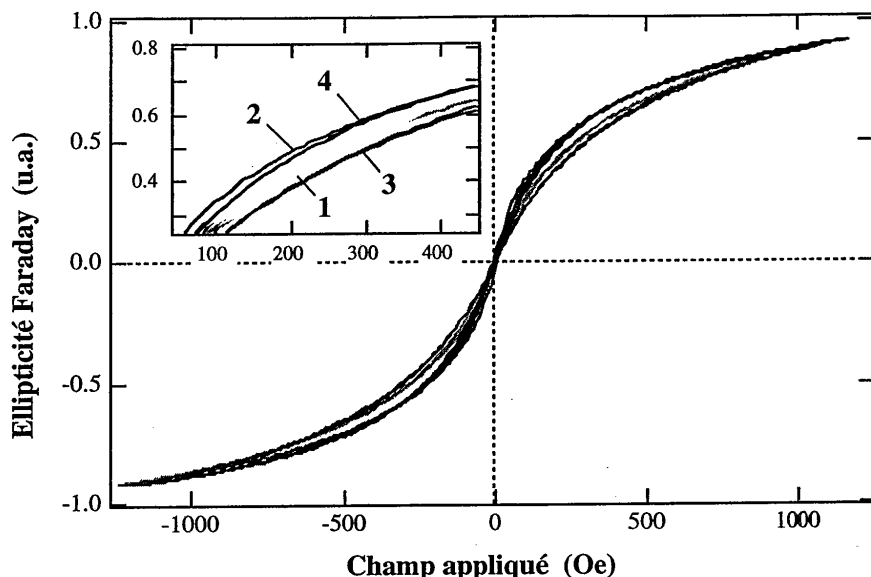


Figure V.15. : Ellipticités Faraday mesurées, à 543,5 nm, pour chacun des trois types d'échantillons — synthétisés hors champ (1), sous champ perpendiculaire (2) et sous champ parallèle (3) — ainsi que pour le ferrofluide seul (4).

Mais on peut aller plus loin. Si les spins sont alignés le long de l'axe du champ, ils peuvent en revanche prendre indistinctement deux directions d'équilibre antiparallèles. Le passage de l'une à l'autre peut se faire, au prix du franchissement d'une barrière de potentiel d'anisotropie, en un temps typique qui s'écrit :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\text{anisotropie}}}{k_B T}\right) \quad (\text{V.57})$$

où τ_0 est un temps caractéristique de rotation des spins dans le matériau, de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-8} s. Le rapport de l'énergie d'anisotropie à l'énergie d'agitation thermique gouverne donc le passage d'un état de spin à l'autre, mais on voit clairement que ce passage se fera d'autant plus aisément que la seconde est supérieure à la première. Or, l'énergie d'anisotropie augmente avec le volume de la particule [Ferré 95], et donc les spins s'orientent plus librement pour les petits grains magnétiques que pour les gros. L'anisotropie peut donc plus facilement être "gelée"

pour ces derniers, puisque τ atteint alors des valeurs considérables — des semaines, voire des mois ou des années.

Ainsi, lors de la synthèse des échantillons sous champ, seules les plus grosses particules participent à la biréfringence effectivement mesurée, car on a pu les orienter. On rejoint l'idée formulée plus haut, selon laquelle ce n'est qu'une partie des grains qui s'oriente et participe au signal mesuré. La présence de particules qui demeurent gelées dans leur orientation est d'ailleurs confirmée par l'existence d'un hystérésis — faible, toutefois — sur les courbes d'aimantation (figure V.16).

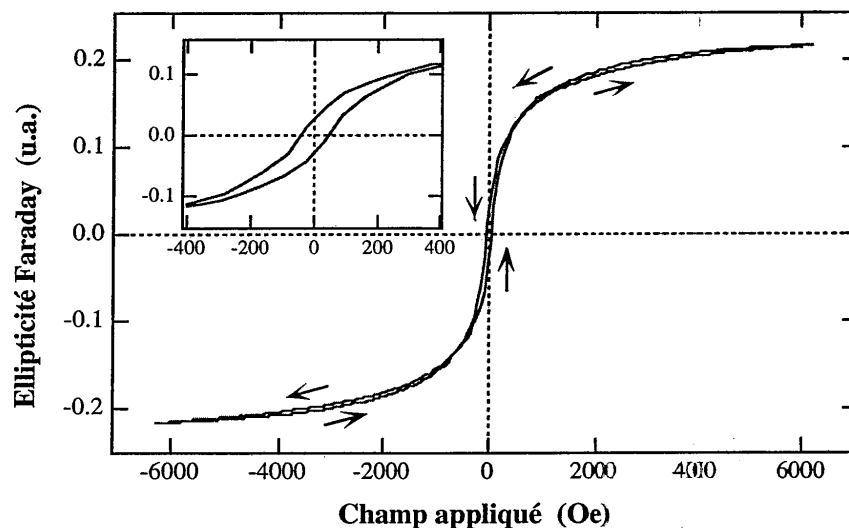


Figure V.16. : On note l'apparition d'un hystérésis lors des mesures d'ellipticité Faraday d'échantillons préparés sous champ statique (ici, l'exemple d'un gel synthétisé sous champ perpendiculaire à sa surface). Cet hystérésis confirme l'existence de particules de ferrofluide dont l'orientation est gelée.

5.5. Conclusions

Ainsi, l'ambiguïté est levée sur l'origine physique des biréfringences mesurées au sein d'échantillons fabriqués sous champ magnétique : il s'agit, pour une part essentielle, d'une anisotropie d'orientation des particules magnétiques. Les mesures décrites ci-dessus en ont apporté la preuve. Mais au delà de cette satisfaction

intellectuelle, elles nous indiquent également le chemin à suivre pour aller vers des biréfringences plus fortes. Il semble bien, en effet, qu'il faille pour cela privilégier des tailles de particules plus élevées en moyenne. Le gain pourrait être très important, puisque la probabilité de geler les grains magnétiques croît exponentiellement avec l'énergie d'anisotropie, elle-même proportionnelle au volume de ces grains.

Parallèlement, on aura tout intérêt à également aller vers des champs magnétiques appliqués plus forts, car nous sommes encore loin des valeurs d'aimantation à saturation données par la littérature pour un tel ferrofluide. De nouvelles expériences sont prévues dans un avenir proche, qui suivront ces deux voies.

Parallèlement, et de manière plus fondamentale, la compréhension que nous avons acquise du comportement du ferrofluide en présence d'un champ statique nous offre une base solide pour l'étude de ce comportement, cette fois-ci en présence d'impulsions électromagnétiques puissantes — voire en présence d'impulsions *et* d'un champ statique. Nous savons qu'il est vraisemblable qu'à l'instar des dopants organiques, les particules magnétiques s'alignent sous l'influence du champ électrique des impulsions. Mais les résultats expérimentaux du chapitre V.4. nous ont mené à nous interroger sur le rôle physique précis joué par un champ magnétique statique auxiliaire dans l'anisotropie induite. Ici encore, la réponse s'appuiera sur la connaissance de la structure du ferrofluide que nous ont donnée les expériences rapportées au cours de ce chapitre.

Conclusions et perspectives

Tout au long de ce mémoire, nous avons étudié les mécanismes de l'effet Kerr optique lorsqu'il s'applique à des espèces encagées dans les pores d'une matrice solide préparée par procédé sol-gel et soumises à un train d'impulsions lumineuses brèves et intenses. La force des interactions liant les dopants et leur matrice hôte est alors telle que l'alignement moléculaire — et la biréfringence — photo-induits présentent une exceptionnelle rémanence. On peut alors parler d'effet mémoire optique.

Des investigations expérimentales ont été menées, selon trois axes principaux, afin de mieux comprendre les mécanismes qui régissent cet effet.

Il a d'abord été montré qu'au sein d'une matrice déterminée, le choix de l'espèce dopante revêt un caractère primordial. Les molécules organiques extrêmement polarisables, à forte délocalisation électronique, et peu absorbantes à la longueur d'onde d'excitation, sont ainsi particulièrement propices à l'obtention d'une forte biréfringence induite. La présence de nombreux points d'ancrage pour l'établissement de liaisons hydrogène avec la matrice favorise par ailleurs la rémanence élevée de cette biréfringence. Pour des applications potentielles, enfin, il l'accroissement de la biréfringence inductible ne doit pas se faire au détriment de la transmission linéaire du milieu. La transmission totale traduit ce compromis, que l'on peut atteindre en choisissant avec soin, et l'épaisseur de matériau traversée par les impulsions, et la concentration en espèces dopantes.

De même, à dopant organique donné, on a pu établir que la nature et surtout la structure de la matrice hôte jouent, quant à elles, un rôle non moins important. Les matrices étudiées sont faites à la fois de silice et de zircone, ce dernier oxyde leur conférant d'excellentes qualités mécaniques. Nous avons pu montrer que le taux d'atomes de zirconium présents dans la matrice doit néanmoins demeurer le plus bas possible, ce qui a pour effet de ralentir la synthèse sol-gel. Dans ces conditions, les pores sont plus petits et les points d'ancrage pour des liaisons hydrogène plus nombreux, toutes qualités qui favorisent l'apparition de l'effet mémoire. Mieux, si l'on greffe les molécules dopantes à la matrice, au lieu de simplement les y disperser, on améliore encore la qualité de l'alignement moléculaire photo-induit.

La nature des impulsions lumineuses excitatrices, enfin, exerce une influence déterminante sur la naissance de l'effet. Il a notamment été établi ici que la structure temporelle de ces impulsions — constituées de deux composantes, l'une femtoseconde, l'autre nanoseconde — y joue un rôle central. Si la première de ces composantes libère les molécules entravées par la matrice, la seconde les aligne le long de sa direction de polarisation. L'une et l'autre sont donc indispensables à l'effet mémoire.

Ce comportement, ainsi que le rôle des liaisons hydrogènes dans la persistance de l'effet, peut être décrit mathématiquement, en faisant notamment appel à la notion de diffusion moléculaire rotationnelle. Ce processus, décrit par l'équation de Smoluchowski développée sur la base des polynômes de Legendre, a pu être modélisé. Les calculs numériques permettent de retrouver la plupart des observations expérimentales de l'effet mémoire.

Décrit, puis modélisé, l'effet mémoire peut également donner lieu à des applications pratiques. Nous avons fait la démonstration expérimentale de deux d'entre elles, l'inscription d'une image — toujours visible, plus de deux ans après son enregistrement — et la gravure d'un réseau de diffraction.

L'étude de l'effet a enfin été élargie à des matrices dopées par des entités inorganiques, et plus particulièrement par des ferrofluides, suspensions colloïdales de nanoparticules magnétiques. Ces matériaux aussi donnent lieu à l'effet mémoire lorsqu'ils sont soumis aux mêmes impulsions lumineuses que les molécules organiques étudiées précédemment. La superposition d'un champ magnétique statique à ces impulsions a en outre pour effet notable d'exalter la biréfringence induite. De plus, ces dopants présentent la particularité de pouvoir être orientés sous champ magnétique statique lors de la synthèse même du gel dans lesquels ils sont dispersés. Cette dernière propriété permet ainsi l'obtention de matériaux composites non-centrosymétriques, aux fortes non-linéarités du second ordre potentielles. Afin de mieux expliquer le comportement de ces dopants, enfin, nous avons entrepris d'analyser leur structure interne, et sondé notamment leurs propriétés magnéto-optiques.

Les perspectives de cette recherche sont nombreuses, tant en termes d'amélioration de l'alignement moléculaire que de description théorique de l'effet, ou encore d'applications pratiques.

Outre la recherche d'espèces dopantes toujours plus polarisables, les études que nous avons menées sur le greffage des molécules sur la matrice n'en sont encore qu'à leur début. La nature, la longueur du séparateur chimique qui relie les dopants à la surface interne des pores devraient, en l'espèce, constituer des paramètres essentiels de l'efficacité du greffage pour l'effet mémoire.

La résolution temporelle de la composante purement orientationnelle de la réponse des molécules à une impulsion lumineuse devrait pouvoir être réalisée à l'aide d'une caméra à balayage de fente. Cette manipulation donnerait en outre directement accès à certains des paramètres physiques du modèle que nous avons développé. L'utilisation de ce modèle pour la prédiction de l'alignement moléculaire photo-induit en serait alors facilitée.

L'étude des propriétés magnéto-optiques des nanoparticules de ferrofluide encagées dans une matrice de gel se poursuit. Elle devrait nous permettre de progresser dans la compréhension de leur comportement, tant sous l'influence d'impulsions lumineuses que sous celle d'un champ magnétique statique.

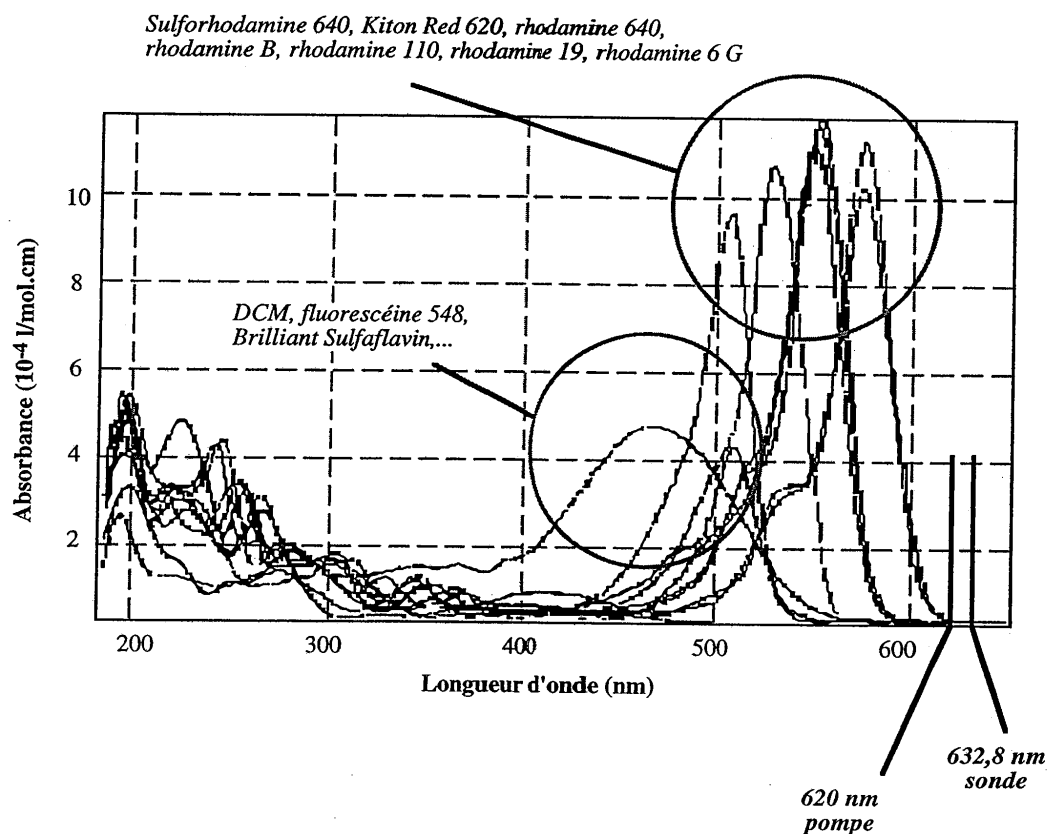
En termes d'applications, enfin, deux pistes devraient pouvoir, dans un avenir proche, être suivies. L'implantation de guides d'ondes effaçables et réinscriptibles au sein d'échantillons de gels dopés pourrait ouvrir la voie à des applications à l'optique planaire et guidée. Les dopants magnétiques, eux, semblent enfin particulièrement prometteurs pour la génération de second harmonique.

Annexe

Spectres d'absorption des espèces étudiées

Ont été réunis ci-dessous les spectres d'absorption des colorants que nous avons étudiés lorsqu'il sont encagés dans des gels de silice et de zircon. On remarquera que deux groupes se distinguent particulièrement, en fonction de la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale (λ_{max}). On retrouve ainsi la distinction faite, au cours de notre étude, entre dopants plus ou moins propices à l'effet mémoire.

Les longueurs d'onde de pompe (620 nm) et de sonde (632,8 nm) ont par ailleurs été figurées sur le graphe. On constate qu'elles figurent toutes deux loin, vers les grandes longueurs d'onde, des maxima d'absorption des colorants.



Références bibliographiques

Première Partie

- [Altshuler 87] G.B. Altshuler, V.A. Bakhanov, E.G. Dulneva, A.V. Erofeev, O.V. Mazurin, G.P. Roskova et T.S. Tsekhomskaya, "*Laser based on dye-activated silica gel*", Opt. Spectrosc. (USSR), **62**, 6 (1987), pp. 709-710 [Traduit de Opt. Spektrosp. **62** (1987), pp. 1201-1203].
- [Avnir 84] D. Avnir, D. Levy et R. Reisfeld, "*The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G*", J. Phys. Chem., **88** (1984), pp. 5956-5959.
- [Blaszczak 94] Zdzislaw Blaszcak et Maher Farhoud, "*Optical Kerr Effect in a Series of n-Alcohols*", J. Chem. Soc. Faraday Trans., **90** (1994), pp. 2455-2457.
- [Boilot 83] J.P. Boilot, Ph. Colomban et N. Blanchard, "*Formation of superionic gels and glasses by low temperature chemical polymerization*", Solid State Ionics, **9/10** (1983), pp. 639-644.
- [Boilot 95] Jean-Pierre Boilot, *Communication personnelle*.
- [Born & Wolf 59] Max Born et Emil Wolf, *Principles of Optics, Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, 1959, Pergamon Press, pp.695-696 (6ème édition corrigée, 1989).
- [Born & Wolf 59bis] Max Born et Emil Wolf, *Principles of Optics, Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, 1959, Pergamon Press, pp.691-694 (6ème édition corrigée, 1989).

- [Boyd 92] Robert W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 1992, Academic Press, pp.2 et sqq.
- [Canva 92] Michael Canva, Patrick Georges, Alain Brun, Frédéric Chaput et Jean-Pierre Boilot, "Xerogel matrix influence on malachite green absorption saturation relaxation", *SPIE Sol-Gel Optics II*, John. D. Mackenzie Ed., vol. 1758 (1993), pp. 538-544, The International Society for Optical Engineering, San Diego, 1992.
- [Canva 92a] Michael Canva, Gilles Le Saux, Patrick Georges, Alain Brun, Frédéric Chaput et Jean-Pierre Boilot, "All-optical gel memory", *Optics Letters*, 17 (1992), pp. 218-220.
- [Canva 92b] Michael Canva, Patrick Georges, Alain Brun, Frédéric Chaput et Jean-Pierre Boilot, "Xerogel matrix influence on malachite green absorption saturation relaxation", *SPIE Sol-Gel Optics II*, John. D. Mackenzie Ed., vol. 1758 (1993), pp. 538-544, The International Society for Optical Engineering, San Diego, 1992.
- [Canva 93] Michael Canva, Patrick Georges, Alain Brun, Frédéric Chaput et Jean-Pierre Boilot, "OPTOGELS : OPTically active xerOGELS", *SPIE Sol-Gel Optics II*, John. D. Mackenzie Ed., vol. 1758 (1993), pp. 529-537, The International Society for Optical Engineering, San Diego, 1992.
- [De Gennes 85] Pierre-Gilles de Gennes, "Continu et discontinu : l'exemple de la percolation", *Encyclopedia Universalis*, vol. "Les enjeux" (1985), pp. 313 et sqq.
- [Ebelmen 1845] Jacques-Joseph Ebelmen, "Sur une production artificielle de silice diaphane", *Comptes-Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 21 (1845), pp. 502-503.
- [Grassberger 91] Peter Grassberger, "La percolation ou la géométrie de la contagion", *La Recherche*, 22, 232 (1991), pp. 640-646.
- [Gromov 82] D.A. Gromov, K.M. Dyumaev, A.A. Manenkov, A.P. Maslyukov, G.A. Matyushin, V.S. Nechitailo et A.M. Prokhorov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.*, 46 (1982), p. 1956.

- [Gromov 85] D.A. Gromov, K.M. Dyumaev, A.A. Manenkov, A.P. Maslyukov, G.A. Matyushin, V.S. Nechitailo et A.M. Prokhorov, "*Efficient plastic-host dye lasers*", J. Opt. Soc. Am. B, **2**, 7 (1985), pp. 1028-1031.
- [Hench 86] L. Hench, "*Ultrastructure processing of advanced ceramics*", L. Hench Ed., 1986.
- [Huard 93] Serge Huard, *Polarisation de la lumière*, 1993, Masson, pp. 42 et sqq.
- [Huard 93 b] Serge Huard, *Polarisation de la lumière*, 1993, Masson, pp. 226-229.
- [Kielich 66] Stanislaw Kielich, "*Optically induced birefringence*", Acta Physica Polonica, **30** (1966), pp. 683-707.
- [Kistler 31] S.S. Kistler, "*Coherent expanded aerogels and jellies*", Nature, **127** (1931), p. 741.
- [Kobayashi 88] Y. Kobayashi, Y. Kurokawa, Y. Imai et S. Muto, "*A transparent alumina film doped with laser dye and its emission properties*", J. of Non-Crystal. Solids, **105** (1988), pp. 198-200.
- [Lalanne 94] J.R. Lalanne, A. Ducasse et S. Kielich, *Interaction laser molécule, Physique du laser et optique non linéaire moléculaire*, 1994, Polytechnica, pp.281-289.
- [Larrue 94] Denis Larrue, Jerzy Zarzycki, Michael Canva, Patrick Georges, Florian Bentivegna et Alain Brun, "*Impregnated ORMOSIL matrices for efficient solid state optical gain media*", Optics Communications, **110** (1994), pp. 125-130.
- [Mandelbrot 75] Benoît Mandelbrot, *Les objets fractals, Forme, hasard et dimension*, Flammarion, 1975 (3^{ème} édition, 1989).
- [Maréchal 89] Yves Maréchal, "*La liaison hydrogène*", La Recherche, **20** (1993), n° 209, pp. 480-489.

- [McMorrow 88] Dale McMorrow, William T. Lottshaw et Geraldine A. Kenney-Wallace, "Femtosecond optical Kerr studies on the origin of the nonlinear responses in simple liquids", *IEEE J. Quantum Electron.*, **24** (1988), pp. 443-454.
- [McMorrow 91] Dale McMorrow et William T. Lottshaw, "Dephasing and relaxation in coherently excited ensembles of intermolecular oscillators", *Chem. Phys. Lett.*, **178** (1991), pp. 69-74.
- [Moulton 86] P.F. Moulton, "Spectroscopic and laser characteristics of $Ti^{3+}:Al_2O_3$ ", *J. Opt. Soc. Am. B*, **3** (1986), pp. 125-133.
- [O'Connell 83] Robert M. O'Connell et Theodore T. Saito, "Plastics for high-power laser applications : a review", *Optical Engineering*, **22**, No. 4 (1983), pp. 393-399.
- [Pauling 36] Linus Pauling, "Note on the Interpretation of the Infra-red Absorption of Organic Compounds Containing Hydroxyl and Imino Groups", *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), pp. 94-98.
- [Prassas 81] Michel Prassas, "Synthèse des gels du système SiO_2-Na_2O et des gels monolithiques de silice. Etude de leur conversion en verre", Thèse de Docteur-Ingénieur, 1981, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, pp. 20 et sqq.
- [Reisfeld 89] R. Reisfeld, D. Brusilovsky, M. Eyal, E. Miron, Z. Burstein et J. Ivri, "A new solid state tunable laser in the visible", *Chem. Phys. Lett.*, **160** (1989), pp. 43-44.
- [Righini 93] Roberto Righini, "Ultrafast Optical Kerr Effect in Liquids and Solids", *Science*, **262** (1993), pp. 1386-1390.
- [Sakka 92] Sumio Sakka et Toshinobu Yoko, "Fibers from gels", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **147&148** (1992), pp. 394-403.
- [Salin 89] F. Salin, G. Le Saux, P. Georges, A. Brun, C. Bagnall et J. Zarzycki, "Efficient tunable solid-state laser near 630 nm using

- sulforhodamine 640-doped silica gel*", Optics Letters, **14** (1989), pp. 785-787.
- [Santa 94] I. Santa, P. Foggi, R. Righini et J.H. Williams, "Time-Resolved Optical Kerr Effect Measurements in Aqueous Ionic Solutions", J. Phys. Chem., **98** (1994), pp. 7692-7701.
- [Schäfer 66] Fritz P. Schäfer, Werner Schmidt et Jürgen Volze, "Organic dye solution laser", Appl. Phys. Lett., **9**, 8 (1966), pp. 306-309.
- [Schäfer 89] Fritz P. Schäfer, *Dye Lasers*, F.P. Schäfer Ed., Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, 1989, et références incluses.
- [Schmitt 84] H. Schmitt et G. Philipp, "New materials for contact lenses prepared from Si- and Ti-alkoxides by the sol-gel process", J. of Non-Crystal. Solids, **63** (1984), pp. 283-292.
- [Soffer 67] B.H. Soffer et B.B. McFarland, "Continuously tunable, narrow-band organic dye lasers", Appl. Phys. Lett., **10**, 10 (1967), pp. 266-267.
- [Tyson 91] D.G. Tyson et B.R. Jennings, "Measurement of the 'optical' Kerr effect induced by nanosecond laser pulses", J. Phys. D : Appl. Phys., **24** (1991), pp. 645-653.
- [Vacher 90] R. Vacher, E. Courtens et J. Pelous, "La structure fractale des aérogels", La Recherche, **21** (1990), pp. 426-435.
- [Yan 87] Yong-xin Yan et Keith A. Nelson, "Impulsive stimulated light scattering", J. Chem. Phys., **87** (1987), pp. 6240-6265.
- [Zarzycki 89] J. Zarzycki, "Sonogels - development and perspectives", Actes du Colloque "Ultrastructural processing of glasses and ceramics from gels", Tucson (Ariz., USA), 19-24 février 1989.

Deuxième Partie

- [Biot 1845] Jean-Baptiste Biot, "*Remarques de M. Biot relatives à la communication de M. Ebelmen*", *Comptes-Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, **21** (1845), pp. 503-505.
- [Dhinojwala 93] Ali Dhinojwala, George K. Wong et John M. Torkelson, "*Rotational Reorientation Dynamics of Nonlinear Optical Chromophores in Rubbery and Glassy Polymers : α -Relaxation Dynamics Probed by Second Harmonic Generation and Dielectric Relaxation*", *Macromolecules*, **26** (1993), pp. 5943-5953.
- [Dumont 95] Michel Dumont, Gwilherm Froc et Sophie Hosotte, "*Alignment and orientation of chromophores by optical pumping*", *Nonlinear Optics*, **9** (1995), pp. 327 et sqq.
- [Hampsch 89] Hilary L. Hampsch, Jian Yang, George K. Wong et John M. Torkelson, "*Second harmonic generation in doped glassy polymer films as a function of physical ageing and dopant size*", *Polymer Communications*, **30** (1989), pp. 40-43.
- [Kohlrausch 1847] R. Kohlrausch, *Annalen der Physik* (Leipzig), **12** (1847), p. 393.
- [Lévy 95] Yves Lévy, *Communication personnelle*.
- [Maréchal 94] Yves Maréchal, *Communication personnelle*.
- [Mortazavi 89] M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins et 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 (1989), pp. 733-741.

- [Peterlin 39] A. Peterlin et H.A. Stuart, "Über die Bestimmung der Grösse und Form, sowie der elektrischen, optischen und magnetischen Anisotropie von submikroskopischen Teilchen mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung", *Z. Physik*, **112** (1939), pp. 129-147.
- [Saleh 91] Bahaa E. A. Saleh et Malvin Carl Teich, *Fundamentals of Photonics*, 1991, John Wiley & Sons Ed., pp.170-171
- [Sekkat 93] Zouheir Sekkat et Michel Dumont, "Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecules angular mobility", *Synthetic Metal*, **54** (1993), pp. 373 et sqq.
- [Watson 94] Jennifer M. Watson, "Amplification paramétrique en régime femtoseconde. Application au développement de sources femtosecondes accordables dans le visible et à l'imagerie en milieu diffusant", Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de l'Université de Paris XI-Orsay (1994).
- [Williams 70] Graham Williams et David C. Watts, "Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function", *Trans. Faraday Soc.*, **66** (1970), pp. 80-85.

Troisième Partie

- [Benoît 51] H. Benoît, "Contribution à l'étude de l'effet Kerr présenté par les solutions diluées de macromolécules rigides", *Annales de Physique*, 12^{ème} série, tome 6 (1951), pp. 561-609.
- [Boyd 92] Robert W. Boyd, "*Nonlinear Optics*", 1992, Academic Press, pp. 178-190
- [Fokker 14] A.D. Fokker, "Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld", *Annalen der Physik*, 43 (1914), pp. 810-820.
- [Houkonnou 94] M.N. Houkonnou, A. Ronveaux et P. Navez, "Theory of the rotational Brownian motion of a linear molecule in 3D : I. Relaxation and steady-state regimes", *J. Phys. A : Math. Gen.*, 27 (1994), pp. 6635-6656.
- [Pernot 93] P. Pernot, R. Pansu, B. Levy et J. Faure, "Theoretical study of the diffusion of large molecules in micro-heterogeneous media. The Smoluchowski approach", *Chemical Physics*, 177 (1993), pp. 793-802.
- [Planck 17] Max Planck, *Sitzber. Preuß. Akad. Wiss.* (1917), p. 324.
- [Risken 84] Hannes Risken, "*The Fokker-Planck equation*", 1984, Springer-Verlag.
- [Singer 87] Kenneth D. Singer, Mark G. Kuzyk et John E. Sohn, "Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials : relationship between molecular and macroscopic properties", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 4, No. 6 (1987), pp. 968-976.

-
- [Smoluchowski 15] M. von Smoluchowski, "*Über Brownsche Molekularbewegung unter Einwirkung äußerer Kräfte und deren Zusammenhang mit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung*", *Annalen der Physik*, **48** (1915), pp. 1103-1112.
- [Wu 91] J.W. Wu, "*Birefringent and electro-optic effects in poled polymer films : steady-state and transient properties*", *J. Opt. Soc. Am. B*, **vol. 8**, No. 1 (1991), pp. 142-152.

Quatrième Partie

- [Bell 94] John Bell, "Sol-gel reclassifies materials for optics", OLE February 1994 (1994), pp. 20-22.
- [Canva 92] Michael Canva, "Etudes des propriétés optiques de molécules organiques encagées dans des matrices solides synthétisées par procédé sol-gel", Thèse de Doctorat en Sciences Physiques (1992), p. 172.
- [Huignard] Jean-Pierre Huignard, *Optoélectronique*, Cours de l'École Supérieure d'Optique.
- [Kogelnik 69] H. Kogelnik, "Coupled wave analysis of thick hologram gratings", Bell System Technical Journal, 48 (1969), pp. 2909 et sqq.
- [Krug 93] H. Krug et H. Schmidt, "Organic-inorganic nanocomposites for optical waveguides", Proceedings of the 1st European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials (1993), France, 8-10 novembre 1993, p. 127.
- [Saleh 91a] Bahaa E. A. Saleh et Malvin Carl Teich, *Fundamentals of Photonics*, 1991, John Wiley & Sons Ed., pp. 799 et sqq.
- [Saleh 91b] Bahaa E. A. Saleh et Malvin Carl Teich, *Fundamentals of Photonics*, 1991, John Wiley & Sons Ed., p. 95.

Cinquième Partie

- [Bacri 86] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil et R. Massart, "Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids", *J. Magn. Magn. Mater.*, **62** (1986), pp. 36-46.
- [Bacri 87a] Jean-Claude Bacri, Régine Perzynski et Dominique Salin, "Les liquides magnétiques", *La Recherche*, **18**, 192 (1987), pp. 1150-1159.
- [Bacri 87b] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil et R. Massart, "Ionic ferrofluid optical properties", *J. Magn. Magn. Mater.*, **65** (1987), pp. 285-288.
- [Boyd 92] Robert W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 1992, Academic Press, pp. 4 et sqq.
- [Chaput 93] Frédéric Chaput, Jean-Pierre Boilot, Michael Canva, Alain Brun, Régine Perzynski et Daniel Zins, "Permanent birefringence of ferrofluid particles trapped in a silica matrix", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **160** (1993), pp. 177-179.
- [Faraday 1846] M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **136** (1846), pp. 1 et sqq.
- [Ferré 95] Jacques Ferré, *Communication personnelle*.
- [Franken 61] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters et G. Weinreich, "Generation of optical harmonics", *Phys. Rev. Lett.*, **7** (1961), pp. 118-119.
- [Grolier 94] Valérie Grolier, "Propriétés magnétiques statiques et dynamiques des couches ultra-minces Co/Au : étude magnéto-optique", Thèse de Doctorat ès Sciences de l'Université d'Orsay (1994), pp. 19 et sqq.

- [Kerr 1877] John Kerr, "*On Rotation of the Plane of Polarization by Reflection from the Pole of a Magnet*", The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Sciences (Fifth Series), **3** (1877), pp. 321-343.
- [Kittel 53] Charles Kittel, *Physique de l'état solide*, 1983, Dunod, pp. 425 et sqq., version française de la 5^{ème} édition parue en 1976 sous le titre *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons (1^{ère} édition 1953).
- [Kittel 53 bis] Charles Kittel, *Physique de l'état solide*, 1983, Dunod, pp. 474 et sqq., version française de la 5^{ème} édition parue en 1976 sous le titre *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons (1^{ère} édition 1953).
- [Langevin 05] P. Langevin, "*Sur la théorie du magnétisme*", J. Phys. (4), **4** (1905), pp. 678-693.
- [Massart 81] René Massart, "*Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media*", IEEE Trans. Magn., **17** (1981), pp. 1247-1248.
- [Néel 48] Louis Néel, "*Propriétés magnétiques des ferrites : ferrimagnétisme et antiferromagnétisme*", Annales de Physique, **3** (1948), pp. 137-198.
- [Smit 61] J. Smit et H.P.J. Wijn, *Les Ferrites*, 1961, Bibliothèque technique Philips, pp. 151 et sqq.

Ренюи - Норман

Sujet: l'effet Kerr optique dans des gels inorganiques dopés, source d'un effet mémoire optique.

Resilience

Dans la course aux meilleures non-Portugaises-frances, les meilleurs couples actuels de cette catégorie, c'est-à-dire, le couple portugais-antillais, ont précédé les (es) précédents les précédents, le couple portugais-antillais.

Le rôle principal de magnétosphères magnétiques comme coplants naturel de les orbes et non plus seulement de les aligner — soit dans magnétiques statiques les la formation de gaz les magnétiques ainsi contenu présentant une irrégularité différentielle mais aussi une non convergence propre aux non linéaires optiques de second ordre.

Minis Clés : Optique non linéaire, Pincé de sol-gel, Effet Kerr optique, Alignement, Mécanisme optique, Diffraction ondulatoire, Colorants organiques, Porroïdes.

