

Processus à deux photons pour la microstructuration de polymères fonctionnalisés: application à l'élaboration de mémoires optiques et de microsystèmes stimulables.

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 25 mars 2010

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Strasbourg  
(Spécialité Physique)

par

Emel Sungur

Composition du jury

*Rapporteurs externes:* Keitaro Nakatani  
Olivier Soppera

*Examineur externe:* Atilla Aydinli  
*Examineur interne:* Alex Boeglin

*Directeur de thèse :* Kokou Dodzi Dorkenoo

*Membre invité:* Alain Fort

---

Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg



Processus à deux photons pour la microstructuration de polymères fonctionnalisés: application à l'élaboration de mémoires optiques et de microsystèmes stimulables.



## *Remerciements*

Ce travail a été encadré par Kokou Dodzi (Honorat) Dorkenoo au sein du Département d'Optique ultra-rapide et Nanophotonique (DON) de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), dans l'équipe dirigée par Alain Fort.

Je remercie mon directeur de thèse et notre responsable du département de m'avoir accueillie au sein de leur équipe et de m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances. Je tiens à leur adresser ma sincère reconnaissance pour leur gentillesse et leur compréhension dans les périodes difficiles que j'ai dû affronter, permettant ainsi la finalisation de ce projet.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Messieurs Keitaro Nakatani, Olivier Soppera, Atilla Aydinli et Alex Bøeglin pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner mon manuscrit et de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier les différents membres de mon équipe. Un grand merci à Alberto Barsella (mon "sushi partner") pour son amitié et son aide scientifique. Je remercie Hicham Ahrach pour son amitié et sa précieuse aide dans la préparation des échantillons et j'adresse mes remerciements à Loïc Mager pour son aide scientifique. Je remercie Gregory Taupier pour son accueil amical et son aide pour la mise en place des expériences. Je n'oublie pas ma collègue Laureen Mangot que je remercie beaucoup pour son amitié.

Je remercie énormément Olivier Crégut qui, par sa précieuse aide scientifique, a largement contribué à l'avancée de mes travaux.

Je remercie beaucoup Hervé Bulou de toute son aide dans les calculs théoriques et de m'avoir fait découvrir et apprécier un nouveau domaine.

Je remercie Stéphane Méry pour m'avoir fait bénéficier de ses connaissances. J'adresse un grand merci à Alex Bøeglin pour ses conseils. Un grand merci également à Jean-Pierre Vola pour son aide dans la mise en place des expériences. J'exprime également toute ma sympathie à Virginie Stortz et toutes les

personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer à l'IPCMS.

Je remercie Madame Min-Hui Li de l'Institut Curie pour sa collaboration.

Je remercie Mathieu Gallart et Christelle Brimont pour leurs amitiés et les bons moments passés ensemble.

Je tiens à remercier Michelangelo Romeo, non seulement pour son aide en programmation, mais surtout, et de tout cœur, pour son amitié, son soutien et sa grande gentillesse.

Un très grand merci à Nicolas Rivier pour avoir partagé mes joies et mes peines, pour les discussions fructueuses, ses conseils, sa grande gentillesse et son soutien chaleureux.

Je tiens à remercier Jeannine Drivon pour ses intentions délicates et sa grande gentillesse.

J'adresse mes remerciements à Kornelia, Burhan et Axel Acar, pour leur accueil et tous leur efforts pour me faire oublier l'éloignement de ma famille et de mon pays, sans oublier mes amis concitoyens, concitoyennes qui m'ont beaucoup aidé par leur présence.

Enfin, j'exprime mon immense gratitude envers mes deux familles pour leur énorme soutien et leur confiance sans faille, en particulier envers ma mère, pour son aide sans limite. En ce qui concerne mon père, j'ai envoyé le message dans l'univers intergalactique, sinon de manière plus terre à terre je le remercie pour sa philosophie réconfortante. J'adresse un énorme remerciement à ma tante Fatma et mon oncle Hasan pour tout leur soutien. Un grand merci également à Melis, Alper, Ipek et Gunhan pour leur écoute et leur soutien.

Et un merci tout particulier à mon mari, mon amour, pour son soutien et toute la patience dont il a fait preuve.

*"La moralité moderne veut que l'on accepte les normes de son époque. Qu'un homme cultivé puisse les accepter me semble la pire des immoralités."*

**Oscar Wilde**



<b>1</b>	<b>Optique nonlinéaire et photostructuration de matériaux organiques.</b>	<b>5</b>
1.1	Matériaux organiques et notions d'optique nonlinéaire. . . . .	7
1.1.1	Origine de la nonlinéarité optique. . . . .	8
1.1.2	À l'échelle de la molécule . . . . .	10
1.1.3	Du microscopique au macroscopique. . . . .	14
1.1.4	Influence de l'ordre sur la réponse nonlinéaire. . . . .	17
1.2	Technique de microscopie biphonique pour la photostructuration à deux photons de ma- tériaux organiques. . . . .	23
1.2.1	Propagation dans un milieu nonlinéaire . . . . .	24
1.2.2	Microscopie par ADP et confinement spatial. . . . .	29
1.2.3	Microscopie par génération de second harmonique. . . . .	37
<b>2</b>	<b>Processus fondamentaux et techniques expérimentales.</b>	<b>45</b>
2.1	Description de la photopolymérisation. . . . .	47
2.2	Photo-initiation par l'Irgacure 369. . . . .	49
2.3	Description de la photoisomérisation. . . . .	52
2.4	Photoisomérisation d'un dérivé d'azobenzène : étude par spectroscopie pompe-sonde de la molécule DR1. . . . .	53
2.4.1	Technique de spectroscopie pompe-sonde. . . . .	54
2.4.2	Source laser de l'expérience. . . . .	55

2.4.3	Génération des impulsions pompe. . . . .	56
2.4.4	Génération des impulsions sonde. . . . .	56
2.4.5	Configuration expérimentale. . . . .	57
2.4.6	Caractérisation des impulsions. . . . .	58
2.4.7	Signal mesuré et système de détection. . . . .	67
2.4.8	Résultats des tests pompe-sondes sur la molécule DR1. . . . .	68
<b>3</b>	<b>Système de stockage optique par microscopie à deux photons.</b>	<b>77</b>
3.1	Historique. . . . .	79
3.1.1	Contexte actuel : CD, DVD, Blu-Ray. . . . .	81
3.2	Introduction au stockage volumique d'information. . . . .	83
3.2.1	Stockage holographique. . . . .	83
3.2.2	Stockage bit par bit. . . . .	84
3.3	Stockage volumique dans des films organiques par la maîtrise de l'orientation des chromophores. . . . .	85
3.3.1	Réorientation des chromophores azoïques par photo-isomérisation. . . . .	85
3.3.2	Orientation thermo-assistée des chromophores insérées dans les matrices polymères. . . . .	88
3.4	Méthode de stockage d'information dans un film de DR1-co-PMMA par microscopie à deux photons. . . . .	89
3.4.1	Principe : désorientation photo-induite des chromophores initialement orientés. . . . .	89
3.4.2	Préparation des films. . . . .	90
3.4.3	Dispositif expérimental. . . . .	92
3.4.4	Écriture et lecture des données. . . . .	93
3.5	Résultats expérimentaux . . . . .	96
3.5.1	Mise en évidence des processus quadratiques et détermination des conditions expérimentales. . . . .	96
3.6	Stockage surfacique de grande capacité et stockage réinscriptible. . . . .	99
3.7	Stockage en niveaux de gris. . . . .	100
3.8	Lecture des données en réflexion. . . . .	104
3.9	Perspectives de stockage en volume. . . . .	106
3.10	Conclusion . . . . .	112

<b>4</b>	<b>Microsystèmes stimulables dans un élastomère nématique.</b>	<b>115</b>
4.1	Cristaux liquides, élastomères de cristaux liquides, concept de muscle artificiel . . . . .	117
4.2	Préparation de l'élastomère nématique : du cristal liquide à l'élastomère de cristaux liquides.	122
4.2.1	Alignement des mésogènes . . . . .	123
4.2.2	Obtention du film LCE . . . . .	124
4.2.3	Le dispositif expérimental . . . . .	125
4.3	Structuration par microscopie à deux photons versus un photon. . . . .	127
4.4	Etude de l'élastomère thermoactif. . . . .	130
4.4.1	Les propriétés de contraction/extension. . . . .	130
4.5	Réseaux de diffraction dans l'élastomère thermoactif : propriétés de diffraction et de polarisation. . . . .	140
4.5.1	Propriétés de diffraction. . . . .	141
4.5.2	Propriétés de polarisation. . . . .	143
4.6	Conclusion . . . . .	147
<b>A</b>	<b>Génération d'impulsions courtes.</b>	<b>151</b>
<b>B</b>	<b>Génération de second harmonique vers l'arrière.</b>	<b>159</b>
<b>C</b>	<b>Compléments pour la méthode de la dynamique moléculaire.</b>	<b>165</b>



## ***INTRODUCTION GENERALE***

Les composants optiques intégrés connaissent un grand essor dû aux besoins des télécommunications et grâce au développement de l'optoélectronique. À ce jour ces composants sont essentiellement constitués de matériaux inorganiques. Cependant des résultats très prometteurs sont à présent obtenus avec des composés organiques, ouvrant ainsi la voie dans un proche futur à une réelle compétition avec les dispositifs inorganiques. En outre, ces derniers possèdent de nombreux atouts comme leur faible coût de production, une mise en œuvre aisée, une énorme variété de structures possibles grâce aux capacités de l'ingénierie moléculaire.

Une des nécessités majeures de l'optique intégrée est le besoin de films minces diélectrique capables de guider la lumière, éventuellement de la moduler ou de réaliser des fonctions spécifiques. Les films de polymères, dopés ou fonctionnalisés par des molécules de colorants organiques possédant des propriétés optiques nonlinéaires (ONL), offrent de larges possibilités pour effectuer ces fonctions. Jusque dans les années 70, les travaux de recherche en ONL étaient essentiellement consacrés à l'étude des processus multiphotoniques dans des matériaux inorganiques comme le quartz, le dihydrogenophosphate de potassium (KDP) ou les semiconducteurs. C'est après que Davidov *et al.* [1] aient démontré le lien entre une forte hyperpolarisabilité moléculaire et l'existence d'un transfert de charge dans les molécules conjuguées que le domaine de l'optique nonlinéaire s'est élargi aux molécules organiques. Ces dernières se sont avérées particulièrement attrayantes pour la réalisation de circuits optiques intégrés [2], de composants optiques passifs ou actifs (comme les modulateurs électro-optiques [3], les commutateurs optiques [4], les microlentilles [5]), des supports de stockage de données [6] [7], des éléments microfluidiques (micro-valves, chips microfluidiques [8], etc...), ou encore des dispositifs utilisés dans le domaine de la biologie (microsystèmes de manipulation moléculaire [9], etc...).

Cette thèse est consacrée à la photostructuration de films polymériques en vue de la création de mémoires optiques et de microsystèmes stimulables s'inscrit donc dans ce contexte.

Pour microstructurer les échantillons nous avons développé un dispositif de microscopie biphotonique. Cette technique utilisant les processus d'optique nonlinéaire tels que l'absorption simultanée de deux photons (ADP) ou la génération de second harmonique (GSH), est caractérisée par le confinement du volume d'excitation à des dimensions pouvant être inférieures au microncube. De ce fait, cette technique a été largement utilisée ces dernières années pour la réalisation de microstructures tridimensionnelles

(3D) ou pour l'imagerie [10].

Dans un premier chapitre nous introduirons les bases d'optique nonlinéaire nécessaires à la compréhension des processus physiques intervenant dans la photostucturation des films polymériques. Nous nous focaliserons sur deux phénomènes, à savoir l'ADP et la GSH. Nous étudierons, dans ce contexte, la réponse de la matière à l'excitation lumineuse à l'échelle moléculaire pour ensuite décrire la réponse globale macroscopique. Puis nous verrons comment ces deux processus quadratiques en intensité d'excitation permettent d'obtenir une grande sélectivité spatiale. Nous expliquerons alors la technique de microscopie biphotonique, c'est-à-dire de microscopie par ADP ou par GSH, qui permet d'atteindre ce confinement du volume d'excitation.

Dans un second chapitre nous présenterons les mécanismes régissant les réactions de photopolymérisation et de photoisomérisation qui nous permettent de microstructurer les matériaux. Nous nous intéresserons à la photopolymérisation initiée par une dérivée de cétone (Irgacure 369), que nous avons utilisée en tant que photoinitiateur pour la réalisation des microsystèmes stimulables. Ensuite, grâce au dispositif "pompe-sonde" de spectroscopie résolue en temps, que nous avons développé au cours de cette thèse, nous approfondirons l'étude du phénomène de photoisomérisation en nous intéressant à la molécule que nous avons choisie pour la réalisation des mémoires optiques. Il s'agit d'un dérivé d'azobenzène, le Disperse Red 1 (DR1), molécule "modèle" à transfert de charge, largement utilisée en ONL organique. Après avoir décrit le dispositif de spectroscopie "pompe-sonde", nous présenterons les spectres d'absorption transitoire que nous avons obtenus. Nous tenterons alors de donner un schéma de réaction pour la photoisomérisation cis-trans de la molécule DR1.

Le troisième chapitre sera consacré à la réalisation des mémoires optiques dans une matrice de polymère fonctionnalisées par des chromophores ONL. Nous situerons tout d'abord ce moyen de stockage dans le contexte actuel du stockage optique où les médias les plus répandus (CD, DVD et Blu-Ray) utilisant moins de 0.01% de leur volume total atteignent leur limite physique. Nous présenterons ensuite notre technique de stockage volumique "bit par bit" dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) fonctionnalisé par les molécules DR1. Cette technique de stockage étant fondée sur le contrôle de l'orientation des chromophores, nous commencerons par décrire les différentes méthodes d'orientation des chromophores dans les matrices de polymères. Après avoir décrit l'obtention des films polymériques

orientés, nous verrons comment le phénomène d'ADP permet d'inscrire des données et comment ces données sont lues à travers le phénomène de GSH. Nous montrerons que grâce à l'utilisation des ces phénomènes quadratiques, pour les deux processus de l'écriture et de la lecture, nous sommes capables de stocker des données avec une grande densité surfacique. Nous verrons que cette méthode de stockage est totalement réinscriptible et nous démontrerons que cette technique permet non seulement de stocker des données sous forme de bits "0" et "1", mais également d'enregistrer des images en niveaux de gris. Finalement l'intérêt majeur du stockage de données dans les matériaux organiques étant d'obtenir un stockage de très grande capacité grâce au stockage en volume, nous présenterons les perspectives de celui-ci, en exposant les résultats préliminaires que nous avons obtenus.

Dans le dernier chapitre nous présenterons une application différente de la photostructuration, à savoir la réalisation d'éléments d'optique diffractive thermoactifs. Le matériau choisi est un élastomère de cristaux liquides (ECL) formé de réseaux polymères constitués de monomères cristaux liquides. Ils présentent l'avantage de posséder à la fois l'ordre des cristaux liquides et l'élasticité d'un élastomère. Ce type de matériau est couramment utilisé dans le domaine appelé "muscles artificiels" par référence à P. G. de Gennes [11]. L'appellation venant du fait qu'ils conviennent très bien à la réalisation de mouvements biomimétiques. Après une brève introduction sur les cristaux liquides et les ECLs, nous présenterons le mode d'élaboration de l'élastomère utilisé. Nous testerons ensuite la photostructuration du matériau à un photon par une source lumineuse UV ou à deux photons par ADP en focalisant un faisceau laser femtoseconde IR. Puis nous commencerons par étudier les propriétés de celui-ci, à savoir la contraction thermo-induite résultant de la baisse du paramètre d'ordre du matériau due à l'énergie fournie. Nous montrerons alors qu'il est possible de tirer profit de cette capacité de déformation pour réaliser des réseaux diffractifs thermoactifs. Nous étudierons les propriétés de diffraction de ces réseaux, sous l'effet de la température, ainsi que la polarisation de la lumière diffractée.



---

## Optique nonlinéaire et photostructuration de matériaux organiques.

---

***Résumé :** Nous rappelons les notions théoriques nécessaires à la compréhension de nos travaux, faisant appel aux processus d'optique nonlinéaire comme l'absorption à deux photons et la génération de second harmonique. Le dispositif expérimental nécessaire à la mise en place de ces processus, à savoir la microscopie biphotonique est également décrite.*



## 1.1 Matériaux organiques et notions d'optique non linéaire.

L'optique non linéaire (ONL) débute réellement dans les années 60 avec l'apparition des premiers lasers. En effet, le premier phénomène à être observé a été la génération de second harmonique (GSH) par Franken *et al* en 1961 [12], puis a suivi l'absorption à deux photons (ADP) observée par Kaiser et Garrett [13] en 1961 et Abelle en 1962 [14]. Bien que la théorie de l'ADP ait déjà été élaborée par Goepfer Mayer en 1931 [15], il a fallu attendre le développement de sources suffisamment puissantes pour les observations expérimentales. Une grande avancée du développement de l'optique non linéaire a été, dans les années 80, l'apparition des sources lasers impulsionnelles pouvant délivrer des impulsions ultrabrèves de quelques centaines ou dizaines de femtosecondes [16]. Ces lasers ont rendu possible le développement de la spectroscopie ultrarapide permettant de sonder la matière au niveau des temps caractéristiques des dynamiques moléculaires. Une autre avancée importante a été la combinaison des processus d'ADP et de GSH aux techniques de microscopie. En 1990 Denk *et al* créèrent le premier microscope par absorption à deux photons en combinant l'idée de l'ADP avec l'utilisation d'un microscope à balayage laser [17]. La microscopie par GSH est en réalité plus ancienne, datant des travaux de Hellwarth et Christensen, qui, en 1974, imagèrent le signal de GSH à partir du ZnSe polycristalin [18], tandis que la première utilisation en biologie a été réalisée par Freund *et al* en 1986 [19]. Très utiles pour l'imagerie biologique, ces techniques de microscopie sont également couramment utilisées pour la microstructuration de la matière grâce à la photopolymérisation.

Cet étude est fondée sur les propriétés ONL des matériaux organiques. À la suite de nombreuses études sur les relations entre structure moléculaire et propriétés non linéaires [20] [21] [22], les matériaux organiques se sont avérés être de bons candidats pour les applications de l'ONL intégrée. Dans ce chapitre nous présenterons quelques bases de l'optique non linéaire pour mieux comprendre les deux processus que nous avons principalement utilisés dans cette étude, à savoir l'ADP et la GSH. Nous étudierons la réponse de la matière à l'excitation lumineuse à l'échelle moléculaire pour ensuite décrire sa réponse globale. Nous verrons alors l'importance de la symétrie aussi bien au niveau microscopique qu'au niveau macroscopique. Après avoir présenté ces aspects fondamentaux, nous décrirons la technique de microscopie biphotonique qui nous permet de photostructurer les matériaux étudiés avec une grande sélectivité spatiale. Nous expliquerons comment cette technique tire profit de la dépendance quadratique en intensité d'illumination des processus d'ADP et de GSH pour atteindre le confinement spatial de l'excitation, nécessaire à nos

expériences de microstructuration.

### 1.1.1 Origine de la nonlinéarité optique.

Considérons le cas d'un diélectrique : les particules chargées sont fortement liées les unes aux autres. L'application d'un champ induit des déplacements élémentaires se traduisant par l'apparition de moments dipolaires électriques, donc d'une polarisation. Prenons l'exemple d'un faisceau laser constituant un champ électromagnétique oscillant à une fréquence  $\omega$ . Sous l'action du faisceau laser les dipôles induits vont osciller, mais l'amplitude du mouvement des particules ne peut être considérée linéaire qu'à la limite de petits déplacements. Quand le champ devient suffisamment important, la force de rappel devient significativement non linéaire de manière à contenir le mouvement des électrons au voisinage du cœur ionique. On voit alors que les dipôles oscillent à des fréquences  $\omega$ ,  $2\omega$ ,  $3\omega$  etc...

Le modèle de Drude-Lorentz fait une analogie avec la mécanique, en considérant que l'électron est attaché au cœur ionique par un ressort. Dans ce cas on peut écrire l'équation du mouvement pour un oscillateur :

$$-\frac{e}{m}E(t) = \ddot{x} + \omega_0^2 x + 2\tau\dot{x} + \nu x^2 + \mu x^3 + \dots \quad (1.1)$$

avec  $E(t)$  le champ électromagnétique,  $\omega_0$  la fréquence de résonance de l'électron,  $\tau$  le taux d'amortissement,  $m$  la masse,  $e$  la charge de l'électron et  $\nu x^2$ ,  $\mu x^3$  des termes anharmoniques d'ordre 2 et 3. Les effets non linéaires se traduisent par l'apparition des termes anharmoniques dans l'équation du mouvement. Celle-ci est difficile à résoudre, mais nous pouvons procéder par perturbation en faisant un développement de la solution en puissance de l'amplitude du champ. En considérant  $N$  oscillateurs anharmoniques par unité de volume la polarisation induite s'écrit :

$$P = Nex \quad (1.2)$$

où  $x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + \dots$ ,  $x^{(n)}$  est la solution proportionnelle à la  $n^{ime}$  puissance du champ.

Ceci mène à l'expression de la polarisation induite qui peut s'écrire sous la forme d'une série de puissances du champ :

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)}(t) E_j E_k E_l + \dots \quad (1.3)$$

avec  $\chi^{(n)}$  le tenseur susceptibilité d'ordre  $n$ .  $i,j,k,l$  sont les indices cartésiens suivant les axes macroscopiques du matériau.

$[\chi_{ij}^{(1)}(t)E_j(t)]$  correspond à la polarisation linéaire et  $[\chi_{ijk}^{(2)}(t)E_jE_k + \chi_{ijkl}^{(3)}(t)E_jE_kE_l + \dots]$  à la polarisation non linéaire.

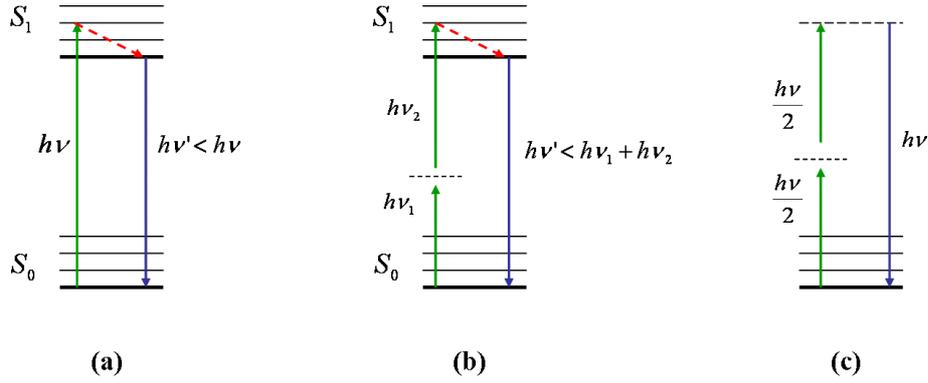
Dans cette étude nous serons concernés par les susceptibilités nonlinéaires d'ordre 2 et d'ordre 3. La susceptibilité d'ordre 2 gouverne des phénomènes qui sont fondamentalement des phénomènes de mixage, faisant intervenir la génération de somme de fréquences ou de différence de fréquences. Pour les applications possibles, on peut citer la génération de second harmonique, la rectification optique, l'effet Pockels et l'amplification paramétrique. La susceptibilité non linéaire d'ordre trois est à l'origine de la génération de troisième harmonique et des phénomènes de mixage qui lui sont liés. Elle est également liée à un autre phénomène particulièrement intéressant, l'absorption simultanée de deux photons. Les effets nonlinéaires d'ordre deux et trois sont les plus importants et les plus traités, cependant, des processus concernant des interactions d'ordre cinq, sept ou même plus ont déjà été observés [23].

## ADP et GSH

Dans le cas linéaire, un photon qui est absorbé par une molécule la fait passer de son état fondamental à un état excité. La molécule peut ensuite se désexciter, notamment en émettant un photon de fluorescence. Dans le cas où la densité de photons est suffisamment importante dans le milieu, cette molécule peut également absorber simultanément deux photons lorsque la somme des énergies des photons correspond à l'énergie de la transition de l'état fondamental vers l'état excité. Comme dans le cas linéaire, la molécule peut se désexciter en émettant un photon de fluorescence (figure 1.1). La première observation de l'ADP a été réalisée par Kaiser et Garrett qui détectèrent la fluorescence due à l'excitation à deux photons par un laser à rubis dans un cristal de  $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$  [13]. Abelle *et al*, observèrent peu de temps après, par ADP, la transition entre deux niveaux atomiques dans une vapeur de césium excité par un laser à rubis [14].

Franken *et al* furent les premiers à observer le doublage de fréquence en focalisant un laser à rubis (694 nm) dans un cristal de quartz [12]. Dans ce processus, deux photons ayant la même énergie peuvent interagir pour donner un photon à la fréquence double. L'onde harmonique est alors émise immédiatement après excitation, sans échange d'énergie avec le milieu. Il s'agit d'une diffusion élastique, cohérente,

contrairement au cas de l'émission suivant le phénomène d'absorption ( voir figure 1.1).



**FIG. 1.1** – Transitions de l'état fondamental  $S_0$  à l'état excité  $S_1$  par excitation à l'aide d'un ou deux photons : (a) absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  suivie de la relaxation et de l'émission d'un photon de fluorescence  $h\nu'$  ; (b) absorption simultanée de deux photons, relaxation et production d'un photon de fluorescence équivalent au cas (a) ; (c) génération de second harmonique : excitation à deux photons d'énergie  $h\nu/2$  provoquant l'émission d'un photon cohérent à la fréquence double  $h\nu$ .

### 1.1.2 À l'échelle de la molécule

La polarisation macroscopique qui traduit la réponse d'un milieu à un champ électromagnétique est obtenue en sommant sur les contributions individuelles, qui, dans un milieu moléculaire, correspondent aux moments dipolaires moléculaires. On peut écrire :

$$P_i = \frac{1}{V} \left( \sum \mu_I \right)_i \quad (1.4)$$

avec  $\mu_I$  correspondant au moment moléculaire et  $V$  au volume moléculaire. l'indice  $I$  se réfère au repère de la molécule, et l'indice  $i$  à celui du laboratoire.

À l'échelle microscopique, le moment dipolaire moléculaire induit par un champ électrique peut s'écrire de façon analogue à la polarisation macroscopique, en utilisant un développement en puissance du champ de la même manière que l'équation 1.3 [24] [25] :

$$\mu_I = \alpha_{IJEI} + \beta_{IJK}e_Je_K + \gamma_{IJKLE}e_Je_Ke_L + \dots \quad (1.5)$$

où  $e$  est le champ électrique local,  $\alpha$  le tenseur de polarisabilité linéaire,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les tenseurs de polarisabilité d'ordre deux et trois, appelés respectivement hyperpolarisabilité du premier ordre et hy-

perpolarisabilité du second ordre. les indices I,J,K,L correspondent au repère de la molécule.

Nous allons nous intéresser à l'hyperpolarisabilité du premier ordre et à l'hyperpolarisabilité du second ordre qui, similairement à leur correspondants macroscopiques, sont respectivement responsables de la GSH et de l'ADP, à l'échelle microscopique.

## Expression des hyperpolarisabilités moléculaires dans l'approche de "Sum Over States"

### Hyperpolarisabilité quadratique et cas de la GSH

On peut estimer les polarisabilités moléculaires par l'approche de "Sum-Over-States" selon une théorie perturbative introduite par Orr and Ward en 1971 pour la polarisation non linéaire d'un système isolé [26]. La méthode consiste en un calcul de l'état fondamental du système moléculaire par une théorie à N corps, la construction des états excités les plus bas et les moments dipolaires de transition par des calculs d'interaction de configuration [27] et l'introduction des fréquences et des moments dipolaires de transitions dans la formulation des hyperpolarisabilités.

Pour un processus de second ordre général, les éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité du premier ordre s'écrivent :

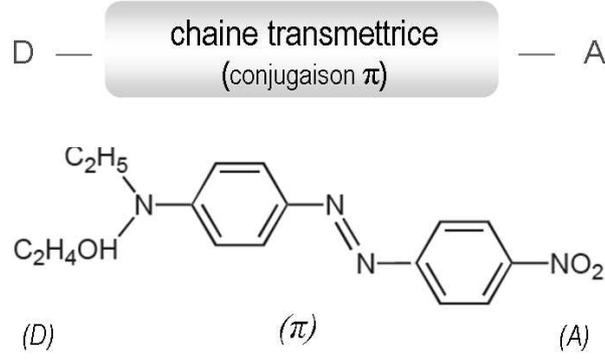
$$\begin{aligned} \beta_{ijk}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = & (-\hbar)^{-2} I_{1,2} \sum_{m \neq g} \sum_{n \neq g} \left( \frac{\langle g | \mu_i | n \rangle \langle n | \bar{\mu}_j | m \rangle \langle m | \mu_k | g \rangle}{(\Omega_{mg} - \omega_\sigma)(\Omega_{ng} - \omega_1)} \right. \\ & \left. + \frac{\langle g | \mu_j | n \rangle \langle n | \bar{\mu}_k | m \rangle \langle m | \mu_i | g \rangle}{(\Omega_{mg}^* + \omega_2)(\Omega_{ng}^* + \omega_\sigma)} + \frac{\langle g | \mu_j | n \rangle \langle n | \bar{\mu}_i | m \rangle \langle m | \mu_k | g \rangle}{(\Omega_{mg}^* - \omega_2)(\Omega_{ng} - \omega_1)} \right) \end{aligned} \quad (1.6)$$

où  $\langle n | \bar{\mu}_j | m \rangle = \langle n | \mu_j | m \rangle - \langle g | \mu_j | m \rangle \delta_{nm}$ ,  $\langle n | \mu_j | m \rangle$  est la composante j du dipôle de transition reliant les niveaux d'énergie  $|n\rangle$  et  $|m\rangle$  et  $\hbar\omega_{gn}$  est l'énergie entre l'état fondamental  $|g\rangle$  et l'état excité  $|n\rangle$ .  $I_{1,2}$  représente la moyenne de tous les termes générés en permutant  $\omega_1$  et  $\omega_2$  (rmq : pour chaque permutation de  $\omega_1, \omega_2$  une permutation de j,k est effectuée).  $\Omega_{mg} = \omega_n - i\Gamma_n/2$  où  $\Gamma_n$  est l'inverse du temps de vie radiatif de l'état  $|n\rangle$  et représente le facteur d'élargissement.

Dans le cas non-resonant quand l'élargissement peut être négligé l'équation 1.6 peut être écrite sous une forme plus compacte :

$$\beta_{ijk}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = 3(-\hbar)^{-2} I_{\sigma,1,2} \sum_{m \neq g} \sum_{n \neq g} \left( \frac{\langle g | \mu_i | n \rangle \langle n | \bar{\mu}_j | m \rangle \langle m | \mu_k | g \rangle}{(\omega_{mg} - \omega_\sigma)(\omega_{ng} - \omega_1)} \right) \quad (1.7)$$

Les molécules utilisées en ONL quadratique sont des molécules intégrant des groupes électroaccepteurs



**FIG. 1.2** – Exemple d'une molécule à transfert de charge : Disperse Red 1. L'azobenzène central joue le rôle de la chaîne transmettrice ( $\pi$ ), de part et d'autre sont situés le groupe donneur d'électrons ( $D$ ) et le groupe accepteur d'électrons ( $A$ )

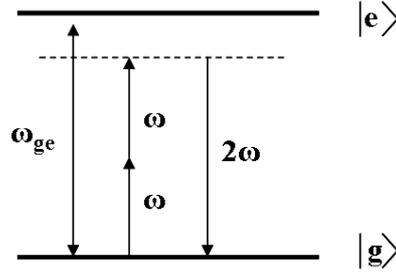
et électrodonneurs leur conférant un ordre polaire. On peut citer les chromophores dipolaires [21] ou octupolaires [28] comme étant les plus utilisées. Dans cette étude nous sommes intéressés aux molécules dipolaires à transfert de charge intramoléculaire appelées également molécules "push-pull". Ce sont des molécules où le groupe électroaccepteur et le groupe électrodonneur sont situés de chaque côté d'une chaîne transmettrice possédant des électrons délocalisés (doubles liaisons C=C ou N=N, triple liaisons C≡C, noyaux aromatiques) (voir figure 1.2). Pour ce type de molécules, Oudar *et al* ont proposé un modèle qui ne prend en compte que deux niveaux d'énergie pour le calcul des hyperpolarisabilités : le niveau fondamental et le premier état excité à transfert de charge [29]. Ceci apporte une simplification particulièrement utile. Les molécules à transfert de charge unidirectionnel, comme les molécules en forme de "bâtonnet" utilisées dans cette étude, rentrent tout à fait dans le cadre de cette approximation dite à deux niveaux. De plus, on peut considérer que les électrons  $\pi$  ne se délocalisent que selon un axe propre  $Z$  de la molécule. La composante  $\beta_{zzz}$  du tenseur hyperpolarisabilité quadratique est alors dominante [30] [31] [24]. Cette composante peut alors s'écrire selon la formule suivante :

$$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{\omega_{eg}^4}{(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)(\omega_{eg}^2 - \omega^2)} \frac{3}{2} \frac{\mu_{eg}^2 \Delta\mu}{(\hbar\omega_{eg})^2} \quad (1.8)$$

La variation  $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$  correspond à la différence de moment dipolaire permanent entre l'état  $|e\rangle$  et  $|g\rangle$ . On peut définir l'hyperpolarisabilité quadratique statique ( $\omega = 0$ ) qui représente la nonlinéarité quadratique intrinsèque de la molécule :

$$\beta_{zzz}(0; 0, 0) = \frac{3}{2} \frac{\mu_{eg}^2 \Delta\mu}{(\hbar\omega_{eg})^2} \quad (1.9)$$

On voit à travers ces équations que pour avoir un fort  $\beta$  il faut augmenter  $\mu_{eg}^2$  et  $\Delta\mu$  et/ou diminuer  $\hbar\omega_{eg}$ .



**FIG. 1.3** – Schéma à deux niveaux d'énergie pour la génération dans l'approche de "Sum Over States".

Une stratégie consiste à synthétiser des molécules à fort transfert de charge entre l'état fondamental et l'état excité, en plaçant à chaque extrémité de la chaîne transmettrice (conjuguée  $\pi$ ) des groupes fortement donneurs et fortement accepteurs d'électrons [30] [32] [33].

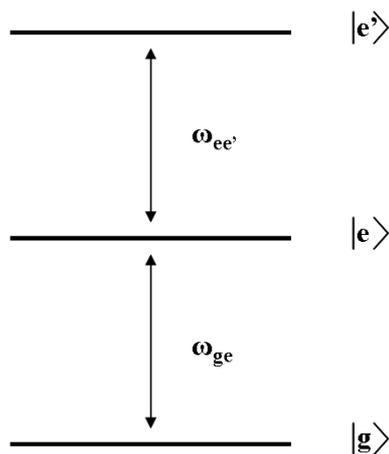
### Hyperpolarisabilité $\gamma$ et cas de l'ADP.

Comme dans le cas de GSH on peut évaluer  $\gamma_{zzzz}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$  avec l'approche perturbative de "Sum Over States", mais l'équivalent du modèle à deux niveaux est trop restrictif, il faut au moins considérer trois niveaux énergétiques [34] [35] [36] (voir figure 1.4) : un état fondamental  $|g\rangle$  qui est fortement couplé à un état excité  $|e\rangle$  qui est lui même fortement couplé à un état  $|e'\rangle$  regroupant quelques états excités accessibles par absorption à deux photons. Dans ce cas  $\gamma_{zzzz}$  comporte neuf termes, mais Dirk et *al* ont proposé un modèle simplifié à trois niveaux, présumant que le deuxième état excité est purement un état à deux photons. Le moment dipolaire de transition entre l'état  $|g\rangle$  et  $|e'\rangle$  est ignoré, ce qui réduit l'expression de  $\gamma_{zzzz}$  à trois termes [26] [34] :

$$\begin{aligned} \gamma_{zzzz} = & \frac{3\mu_{ge}^2 \Delta\mu_{ge}^2}{4\hbar^3(\omega_{ge} - \omega - i\Gamma_{ge})^2(\omega_{ge} - 2\omega - i\Gamma_{ge})} & (D) \\ & + \frac{3\mu_{ge}^2 \mu_{ee'}^2}{4\hbar^3(\omega_{ge} - \omega - i\Gamma_{ge})^2(\omega_{ee'} - 2\omega - i\Gamma_{ee'})} & (TP) \\ & - \frac{3\mu_{ge}^4}{4\hbar^3(\omega_{ge} - \omega - i\Gamma_{ge})^2(\omega_{ge} + \omega + i\Gamma_{ge})} & (N) \end{aligned} \quad (1.10)$$

avec  $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$  la différence de moment dipolaire permanent entre l'état  $|e\rangle$  et  $|g\rangle$  et  $\Gamma_{gi}$  la constante d'élargissement associée à l'état  $i$ .

Le premier terme de l'équation 1.10 est le terme dipolaire (D) qui apporte une contribution positive à l'hyperpolarisabilité cubique et qui s'annule pour des système symétriques, car pour ces systèmes la



**FIG. 1.4** – Schéma à trois niveaux d'énergie pour l'ADP dans l'approche de "Sum Over States".

différence des moments dipolaires permanent ( $\Delta\mu$ ) s'annule. Le dernier terme, qui est le terme négatif (N) et le second terme (TP) sont de signe opposé mais partagent le même facteur  $\mu_{ge}$  et sont donc en compétition. Cependant le terme négatif (N) est souvent négligeable dans la fenêtre de transparence des matériaux pour l'ADP. Les termes (D) et (N) ne prennent en compte que la contribution de l'état fondamental et celle du premier état excité, c'est le second terme (TP) qui prend en compte la participation des états excités supérieurs et qui apporte une contribution significative pour l'ADP, indépendamment de toute symétrie moléculaire. On peut donc dire que pour l'optimisation de l'ADP, le moyen principal serait d'augmenter les moments de transition  $\mu_{ge}$  et  $\mu_{ee'}$ . Ainsi, les molécules qui permettent un transfert de charge de l'extérieur d'un système  $\pi$ -conjugué vers le centre, ou vice versa, apparaissent comme de bonnes candidates. Il s'agit par exemple, de chromophores substitués aux extrémités par des groupes donneur-donneur, donneur-accepteur ou accepteur-accepteur [31] [37] [38] [39].

### 1.1.3 Du microscopique au macroscopique.

Comme décrit dans la section 1.1.1 le moment dipolaire induit dans une molécule est relié au champ électrique appliqué  $E(\omega)$  par une série de puissances du champ avec les susceptibilités comme coefficient multiplicateur. Quand les molécules se trouvent dans un environnement dense, le champ électrique dans un site donné diffère du champ macroscopique car il devient une superposition du champ appliqué et du champ électrique dû à la matière environnante. Ce champ dû à l'environnement peut se décliner sous quatre aspects :

- Le champ appliqué peut polariser la matière environnante qui à son tour agit sur la molécule.
- La matière environnante peut être une source de champ électrique même en absence de champ appliqué

s'il y a des fluctuations locales de charges.

- Si la molécule possède un moment dipolaire (ou de n'importe quel ordre) en son état fondamental, le champ associé à ce moment peut polariser la matière environnante et peut provoquer un champ de réaction qui peut agir sur la molécule.
- Le champ appliqué peut induire un moment dans la molécule qui peut polariser la matière environnante et peut provoquer un champ de réaction pouvant agir sur la molécule.

Il faut donc apporter une correction au champ local  $e(\omega)$  qui s'écrit alors sous la forme :

$$e(\omega) = E(\omega) + L_\omega P(\omega) = f^\omega E(\omega) \quad (1.11)$$

$P(\omega)$  est la polarisation,  $L_\omega$  est nommé facteur de dépolarisation et  $f^\omega$  facteur de champ local. En une première approximation, dans le cas des polymères, les interactions intermoléculaires sont considérées isotropes. Dans ce cas, les facteurs de champ local ont été déterminés par Onsager [40] :

$$f^0 = \frac{\epsilon_\omega(\epsilon_\infty + 2)}{\epsilon_\infty + 2\epsilon} \quad (1.12)$$

où  $\epsilon_\infty$  est la constante diélectrique du milieu aux hautes fréquences et  $\epsilon_\omega$  la constante diélectrique à la fréquence  $\omega$ . Pour les fréquences optiques on peut écrire  $\epsilon_\infty = \epsilon_\omega = n_\omega^2$  avec  $n_\omega$  l'indice de réfraction du milieu à la fréquence  $\omega$ . Dans ce cas, l'expression 1.12 se met sous la forme de l'équation de Lorentz-Lorentz :

$$f^\omega = \frac{n_\omega^2 + 2}{3} \quad (1.13)$$

Nous pouvons maintenant relier les susceptibilités  $\chi^n$  aux polarisabilités microscopiques.

Dans le cas linéaire, le champ local s'écrit :

$$e(\omega) = E(\omega) + L_\omega P^{(1)}(\omega) = f^\omega E(\omega) \quad (1.14)$$

avec, selon les équations 1.3, 1.5 et 1.4,

$$P^{(1)}(\omega) = \chi^{(1)}(-\omega : \omega)E(\omega) = \sum \alpha(-\omega : \omega)e(\omega) \quad (1.15)$$

On peut alors écrire :

$$\chi^{(1)}(-\omega : \omega)E(\omega) = f^\omega \sum \alpha(-\omega : \omega)e(\omega) \quad (1.16)$$

et

$$\sum \alpha(-\omega : \omega) e(\omega) = \frac{f^\omega - 1}{L_\omega f^\omega} \quad (1.17)$$

Si on considère maintenant le cas nonlinéaire avec la polarisation d'ordre deux, le champ local contient un terme nonlinéaire. On a :

$$e(\omega) = E(\omega) + L_\omega P^{(1)}(\omega) + L_\omega P^{(2)}(\omega) = f^\omega E(\omega) + L_\omega P^{(2)}(\omega) \quad (1.18)$$

avec

$$P^{(2)}(\omega) = \chi^{(2)}(-\omega_3 : \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) = \sum \beta(-\omega_3 : \omega_1, \omega_2) e(\omega_1) e(\omega_2) \quad (1.19)$$

Si on considère la polarisation totale,

$$\begin{aligned} P^{(tot)} &= \chi^{(1)}(-\omega : \omega) E(\omega) + \chi^{(2)}(-\omega_3 : \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) \\ &= \sum \alpha(-\omega : \omega) e(\omega) + \sum \beta(-\omega_3 : \omega_1, \omega_2) e(\omega_1) e(\omega_2) \end{aligned} \quad (1.20)$$

en introduisant les expressions 1.17 et 1.18 dans 1.20 et en négligeant les produits des termes de second ordre entre eux, on obtient l'expression de la susceptibilité d'ordre deux en fonction de l'hyperpolarisabilité du premier ordre :

$$\chi^{(2)}(-\omega_3 : \omega_1, \omega_2) = f^{\omega_3} f^{\omega_1} f^{\omega_2} \sum \beta(-\omega_3 : \omega_1, \omega_2) \quad (1.21)$$

Par un raisonnement analogue on obtient l'expression de la susceptibilité d'ordre trois :

$$\chi^{(3)}(-\omega_4 : \omega_1, \omega_2, \omega_3) = f^{\omega_4} f^{\omega_3} f^{\omega_1} f^{\omega_2} \sum \gamma(-\omega_4 : \omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (1.22)$$

En général, dans les milieux concernant notre travail (films de polymère organiques), les molécules dont les polarisabilités sont sommées se trouvent dans un environnement thermique, on peut alors exprimer la sommation comme une moyenne thermique. Les équations 1.21 et 1.22 peuvent alors se mettre sous la forme :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N f \langle \beta_{IJK} \rangle_{ijk} \quad (1.23)$$

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = N f \langle \gamma_{IJKL} \rangle_{ijkl} \quad (1.24)$$

avec N le nombre de molécules par unité de volume,  $\xi_{IJKL}$  est le  $ijkl$ 'ième composant de la moyenne orientationnelle de l'hyperpolarisabilité. Les indices I,J,K,L correspondent au repère de la molécule et les

indices  $i,j,k,l$  à celui du laboratoire. Dans le cas général de la susceptibilité d'ordre  $n$ , on écrit :

$$\chi_{ijk\dots}^{(n)} = N f_i^{\omega_{n+1}} f_j^{\omega_n} \dots f_{..}^{\omega_1} \langle \xi_{IJKL\dots} \rangle_{ijkl\dots} \quad (1.25)$$

La moyenne orientationnelle d'un tenseur  $T$  quelconque est définie de manière suivante :

$$\langle T_{IJK\dots} \rangle_{ijk\dots} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\psi T_{IJK\dots} a_{iI} a_{jJ} a_{kK} \dots G(\phi, \theta, \psi) \quad (1.26)$$

où  $G(\phi, \theta, \psi)$  est une fonction des angles d'Euler  $\phi, \theta, \psi$  correspondant à la fonction de distribution orientationnelle normalisée et  $a_{mM}$  sont les composantes de la matrice de rotation :

$$a = \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\phi \cos\psi - \sin\phi \sin\psi & \cos\theta \sin\phi \cos\psi + \cos\phi \sin\psi & -\sin\theta \cos\psi \\ \cos\theta \cos\phi \sin\psi + \sin\phi \cos\psi & -\cos\theta \sin\phi \sin\psi + \cos\phi \sin\psi & \sin\theta \sin\psi \\ \sin\theta \cos\phi & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

#### 1.1.4 Influence de l'ordre sur la réponse nonlinéaire.

Une grande partie des études effectuées sur les propriétés d'ONL des matériaux organiques à porté sur les cristaux moléculaires et polymériques où la position de chaque atome et la symétrie du cristal sont bien connues. Les molécules organiques ONL peuvent cependant être intégrées dans des matériaux caractérisés par un ordre intermédiaire entre un solide cristallin et un liquide complètement isotrope. Les films organiques ainsi formés présentent de fortes susceptibilités et offrent un grand potentiel pour les applications photoniques. Étant donné que les effets reliés à la susceptibilité d'ordre deux nécessitent un milieu noncentrosymétrique, pour profiter pleinement des propriétés optiques dans les expériences d'ONL quadratique, il faut briser la structure isotrope du film polymérique. Pour briser la symétrie, on peut appliquer un champ électrique extérieur qui aligne les chromophores ONL intégrés dans le matériau en interagissant avec leurs moments dipolaires. On appelle ce champ, le champ de "poling". Nous détaillerons cette technique d'orientation de films polymériques dans le chapitre 3. L'intégration des chromophores ONL dans les polymères peut se faire de différentes manières : par exemple, par simple adjonction physique des chromophores dans une matrice de polymère formant ainsi un système "host-guest", ou en les greffant de façon covalente à la chaîne principale des polymères sous la forme de chaînes latérales, ou encore en les incorporant directement dans la chaîne principale.

## Cristal organique.

En considérant un cristal organique, Zyss et Oudar ont montré que dans les situations où l'on néglige les interactions intermoléculaires, comme c'est le cas dans la plupart des matériaux organiques, on peut écrire la relation entre la susceptibilité nonlinéaire de seconde ordre et l'hyperpolarisabilité de la façon suivante [41] :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N f_i^{\omega_3} f_j^{\omega_2} f_k^{\omega_1} \sum_{I,J,K} \sum_{s=1}^n \cos(\theta_{Ii}^s) \cos(\theta_{Jj}^s) \cos(\theta_{Kk}^s) \beta_{IJK}(s) \quad (1.27)$$

où  $\theta_{Mm}^s$  correspondent aux angles entre le repère cristallographique et le repère moléculaire,  $s$  représente un site de la maille élémentaire.

Cette expression peut être généralisée pour un processus d'ordre  $n$  :

$$\chi_{ijk\dots}^{(n)} = N f_i^{\omega_{n+1}} f_j^{\omega_n} \dots f_{\dots}^{\omega_1} \sum_{I,J,K,\dots} \sum_{s=1}^n a_{Ii}^{(s)} a_{Jj}^{(s)} a_{Kk}^{(s)} \xi_{IJK\dots}(s) \quad (1.28)$$

où  $\xi_{IJK\dots}$  est l'hyperpolarisabilité d'ordre  $n$ .

## Matériaux organiques fonctionnalisés par des molécules ONL.

Pour un matériau noncristalin, les propriétés optiques nonlinéaires sont déterminées par la forme de la fonction de distribution orientationnelle  $G(\phi, \theta, \psi)$ . Considérons un matériau polymère initialement isotrope dopé avec des molécules ONL. Les molécules ONL que nous avons utilisées pour les applications nonlinéaires du second ordre, possèdent un axe de symétrie dipolaire avec une forte composante suivant le moment dipolaire de l'état fondamental (axe  $z$ ). Ceci crée alors une symétrie axiale. Dans ce cas  $G(\phi, \theta, \psi)$  devient indépendant de  $\psi$ . Si, en plus, on suppose que le matériau macroscopique est symétrique pour toute rotation en  $\phi$ , la fonction de distribution orientationnelle ne dépend que de  $\theta$  (angle entre l'axe moléculaire  $z$  et l'axe macroscopique  $Z$  (ou 3) qui correspond à la direction du champ de "poling"). La symétrie que nous venons de décrire représente le groupe  $\infty mm$  et consiste en un axe unique (axe 3) autour duquel il existe une symétrie d'ordre infini, par lequel passent une infinité de plans miroirs. Dans ce cas, les éléments non nuls et indépendants correspondant à la polarisabilité d'ordre deux sont  $\chi_{333}^2, \chi_{311}^2$  et  $\chi_{113}^2$ . Or, lorsque la conjecture de Kleinman\* s'applique, on a  $\chi_{311}^2 = \chi_{113}^2$  [42]. Il ne reste donc que deux composantes indépendantes.

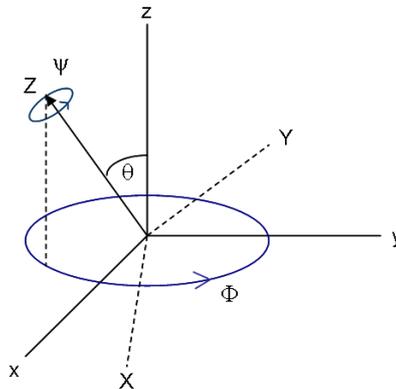
\* Conjecture de Kleinman [43] Dans le cas non résonant, où les fréquences des champs appliqués sont

très petites devant la fréquence de résonance, le milieu est sans perte et les conditions de permutation complètes s'appliquent, on a alors :

$$\begin{aligned}\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) &= \chi_{jki}^{(2)}(-\omega_1; -\omega_2, \omega_3) = \chi_{kij}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) \\ &= \chi_{ikj}^{(2)}(-\omega_3; \omega_2, \omega_1) = \chi_{jik}^{(2)}(-\omega_1; \omega_3, -\omega_2) \\ &= \chi_{kji}^{(2)}(-\omega_2; -\omega_1, \omega_3)\end{aligned}$$

De plus si la dispersion de  $\chi^{(2)}$  peut également être négligée, alors la symétrie de permutation devient indépendante de la fréquence.

La figure 1.5 représente les angles d'Euler décrivant l'orientation moléculaire.



**FIG. 1.5** – Les angles d'Euler décrivant l'orientation moléculaire dans le repère du laboratoire : la direction z est la direction du "poling" et la direction Z correspond à la direction du dipôle moléculaire.

Pour un système à l'équilibre thermique, la fonction de distribution est reliée à l'énergie libre de Helmholtz par l'équation de Boltzmann :

$$G(\theta) = \frac{\exp[A(\theta)/kT]}{\int_0^\pi \exp[-A(\theta)/kT] \sin \theta d\theta} \quad (1.29)$$

où T est la température, k la constante de Boltzmann et  $A(\theta)=U-TS$ . S est l'entropie du système (souvent négligée). U est l'énergie d'une molécule dans son environnement et dans le champ électrique externe. Dans l'approximation du champ moyen, elle est donnée par :

$$U(\theta) = U_i(\theta) - \mu \cdot \mathbf{E}_p - \frac{1}{2} \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_p \cdot \mathbf{E}_p \quad (1.30)$$

$U_i(\theta)$  est l'énergie d'interaction intermoléculaire,  $\mathbf{E}_p$  correspond au champ électrique interne (ou champ de "poling" local) et  $\mathbf{p}$  est la polarisabilité. Dans un système de polymères orientés, le champ décrivant les interactions intermoléculaires est supposé isotrope. Dans ce cas  $U_i(\theta)$  n'est pas considéré, on suppose que seul le champ de poling agit. En revanche, pour des systèmes anisotropiques, comme par exemple les cristaux liquides ou les polymères étirés, qui possèdent de façon intrinsèque un ordre orientationnel uniaxial,  $U_c(\theta)$  doit être considérée : quand un dopant non linéaire est introduit dans ce type de milieu il va ressentir un potentiel d'orientation même en l'absence du champ électrique externe, l'effet de ce potentiel doit donc être ajouté à  $U(\theta)$ . Le terme concerné par la polarisation est souvent négligé dans les systèmes avec un moment dipolaire  $\mu$  important. Finalement dans le cas qui nous concerne, on peut écrire :

$$A(\theta) = -\mu \cdot \mathbf{E}_p \quad (1.31)$$

Quand on veut évaluer  $\chi^n$  à partir de l'équation 1.25 on obtient alors des termes de la forme :

$$\frac{\int_0^\pi \exp[(-\mu E_p \cos \theta)/kT] \cos^n \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp[(-\mu E_p \cos \theta)/kT] \sin \theta d\theta} = \langle \cos^n \rangle \quad (1.32)$$

Les valeurs moyennes  $\langle \cos^n \rangle$  sont équivalentes à  $L_n(\frac{\mu E_p}{kT})$  qui correspondent aux fonctions de Langevin [44]. Les trois premières fonctions de Langevin sont telles que :

$$L_1(u) = \coth u - \frac{1}{u} \quad (1.33)$$

$$L_2(u) = 1 + \frac{2}{u^2} - \frac{2}{u} \coth u \quad (1.34)$$

$$L_3(u) = \left(1 + \frac{6}{u^2}\right) \coth u - \frac{3}{u} \left(1 + \frac{2}{u^2}\right) \quad (1.35)$$

avec  $u = \frac{\mu E_p}{kT}$ .

Dans le cas où  $u$  est petit devant l'unité on peut écrire :

$$L_1(u) \approx \frac{u}{3}, \quad L_2(u) \approx \frac{1}{3}, \quad L_3(u) \approx \frac{u}{5} \quad (1.36)$$

### Nonlinéarités du second ordre et importance de l'ordre.

On considère un système de polymères fonctionnalisés. Quand on suppose que les molécules sont unidimensionnelles, la seule composante non nulle de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  est  $\beta_{zzz}$ . Les deux composantes

indépendantes du tenseur de susceptibilité quadratique,  $\chi_{333}^2$  et  $\chi_{113}^2$ , s'écrivent alors, selon les équations 1.29 et 1.32 :

$$\begin{aligned}
\chi_{333}^2(-\omega; \omega_1, \omega_2) &= N f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \beta_{zzz} \int_0^\pi \cos^3 \theta G(\theta) \sin \theta d\theta \\
&= N f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \beta_{zzz} \langle \cos^3 \theta \rangle \\
&= N f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \beta_{zzz} L_3(u) = N f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \beta_{zzz} \frac{\mu E_p}{5kT} \tag{1.37}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{113}^2(-\omega; \omega_1, \omega_2) &= N f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \beta_{zzz} \int_0^\pi \frac{1}{2} \sin \theta \cos^3 \theta G(\theta) \sin \theta d\theta \\
&= N f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \beta_{zzz} \frac{1}{2} [\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle] \\
&= N f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \beta_{zzz} \frac{1}{2} [L_1(u) - L_3(u)] = N f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \beta_{zzz} \frac{\mu E_p}{15kT} \tag{1.38}
\end{aligned}$$

Une autre façon d'écrire les equation 1.37 et 1.38 en fonction des valeurs moyennes de polynômes de Legendre permet de voir de manière très explicite l'importance de l'ordre pour la susceptibilité d'ordre deux. En effet Singer, Kuzyk et Sohn avaient proposé un modèle pour exprimer la susceptibilités quadratique dans le cas où  $U_i(\theta)$  qui quantifie l'ordre induit par les forces intermoléculaires est considérée dans l'équation 1.30 [45]. Dans ce cas, la fonction de distribution  $G(\theta)$  est développée en termes de polynômes de Legendre. On peut également utiliser un développement en série de polynômes de Legendre dans le cas que nous traitons où seul la contribution de  $-\mu E$  à l'énergie libre est considérée. En effet  $\langle \cos^n \theta \rangle$  peut s'exprimer par une somme des valeurs moyennes de polynômes de Legendre définis comme :

$$\langle P_l(\cos \theta) \rangle = \int_0^\pi G(\theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta \tag{1.39}$$

On écrit alors :

$$\langle \cos^1 \theta \rangle = \langle P_1(\cos \theta) \rangle \tag{1.40}$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} (2 \langle P_2(\cos \theta) \rangle + 1) \tag{1.41}$$

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = \frac{1}{5} (3 \langle P_1(\cos \theta) \rangle + 2 \langle P_3(\cos \theta) \rangle) \tag{1.42}$$

Les équations 1.37 et 1.38 s'écrivent alors :

$$\chi_{333}^2(-\omega; \omega_1, \omega_2) = N f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \beta_{zzz} \frac{1}{5} [3 \langle P_1(\cos \theta) \rangle + 2 \langle P_3(\cos \theta) \rangle] \quad (1.43)$$

$$\chi_{113}^2(-\omega; \omega_1, \omega_2) = N f_{\omega_1} f_{\omega_2} f_{\omega_3} \beta_{zzz} \frac{1}{5} [\langle P_1(\cos \theta) \rangle - \langle P_3(\cos \theta) \rangle] \quad (1.44)$$

Pour des champs faibles ( $\mu E_p/kT \ll 1$ ) le calcul montre que l'on a  $\langle P_1(\cos \theta) \rangle \rightarrow (\mu E_p \cos \theta)/3kT$  et  $\langle P_3(\cos \theta) \rangle \rightarrow 0$ . On retrouve bien la valeur du modèle thermodynamique.

Quand on examine les équations 1.43 et 1.44 on remarque que dans le cas où  $\langle P_1 \rangle = \langle P_3 \rangle = 0$  (c'est à dire dans un matériau isotrope - centrosymétrique) on a  $\chi_{113}^2 = \chi_{333}^2 = 0$ . Dans le cas  $\langle P_1 \rangle = \langle P_3 \rangle = 1$ , correspondant à une orientation totale,  $\chi_{113}^2 = 0$  et  $\chi_{333}^2 = N \beta_{zzz}^*$ . On voit que dans les milieux centrosymétrique  $\chi^2$  s'annule. Pour avoir une réponse macroscopique non linéaire d'ordre deux on a donc besoin d'un milieu non centrosymétrique (orienté).

Les valeurs moyennes des polynômes de Legendre  $\langle P_n(\cos \theta) \rangle$  sont appelées paramètres d'ordre. Dans le cas général, dans un milieu optiquement uniaxial, on peut écrire :

$$\chi_{ijk\dots}^{2n} = N \sum_{m=0}^n \zeta_{ijk\dots}^{(2m+1)*} \langle P_{2m+1} \rangle \quad (1.45)$$

$$\chi_{ijkl\dots}^{2n+1} = N \sum_{m=0}^{n+1} \zeta_{ijkl\dots}^{(2m)*} \langle P_{2m} \rangle$$

où  $\zeta_{ijkl\dots}$  sont des combinaisons linéaires des éléments de l'hyperpolarisabilité du premier ordre et \* signifie que les corrections de champ local sont intégrées dans les hyperpolarisabilités. Les paramètres d'ordre d'ordre impair donnent l'ordre polaire du matériau. Ils sont nuls pour une configuration centrosymétrique. La condition de noncentrosymétrie est nécessaire pour n'importe quelle susceptibilité d'ordre pair. Quant aux paramètres d'ordre d'ordre pair, ils donnent la distribution angulaire du matériau sans faire la différence entre les deux orientations dipolaires.

### Nonlinéarités du troisième ordre.

Contrairement à la susceptibilité d'ordre deux, la susceptibilité d'ordre trois n'a pas de restriction au niveau de la symétrie du matériau.

En guise de comparaison évaluons  $\chi^3$ .

Pour  $\chi^3$  dans la direction de champ de "poling" on obtient par l'équation 1.45 :

$$\chi_{3333}^3 = N\gamma^*(\delta + 2\xi\langle P_2 \rangle + 8\eta\langle P_4 \rangle) \quad (1.46)$$

et la composante dans la direction perpendiculaire est donnée par :

$$\chi_{1111}^3 = N\gamma^*\mu\frac{E_p}{kT}(\delta - \xi\langle P_2 \rangle + 3\eta\langle P_4 \rangle) \quad (1.47)$$

où  $\delta, \xi$  et  $\eta$  sont des combinaisons linéaires des éléments de hyperpolarisabilité du second ordre. En considérant encore une fois des molécules unidimensionnelles où seule la composante  $\gamma_{zzzz}$  de l'hyperpolarisabilité de second ordre est non nulle, on obtient :

$$\chi_{3333}^3 = N\gamma_{zzzz}^*\left(\frac{1}{5} + \frac{4}{7}\langle P_2 \rangle - \frac{8}{35}\langle P_4 \rangle\right) \quad (1.48)$$

$$\chi_{1111}^3 = N\gamma_{zzzz}^*\left(\frac{1}{5} + \frac{4}{7}\langle P_2 \rangle - \frac{8}{35}\langle P_4 \rangle\right) \quad (1.49)$$

On voit que pour un système complètement orienté où tous les paramètres d'ordre sont égaux à 1, on a  $\chi_{1111}^3 = 0$  et  $\chi_{3333}^3 = 1/5N\gamma_{zzzz}^*$ . Dans ce cas  $\chi_{3333}^3$  est cinq fois supérieure à la valeur qu'elle prend dans un système complètement isotrope ( $\langle P_2 \rangle = \langle P_4 \rangle = 0$ ). Dans le cas où  $\mu E_p/kT$  est très petit devant 1 on a :

$$\chi_{3333}^3 = N\frac{1}{5}\gamma_{zzzz}^* \quad \text{et} \quad \chi_{1111}^3 = 0 \quad (1.50)$$

C'est la valeur donnée par le modèle thermodynamique en considérant les équations 1.24, 1.26 et 1.32 (avec  $L_4(u) \approx \frac{1}{5}$  pour  $u \ll 1$ ) dans le cas d'un polymère isotrope dopé.

## 1.2 Technique de microscopie biphonique pour la photostructuration à deux photons de matériaux organiques.

Dans cette étude nous avons utilisé l'absorption à deux photons pour initier les réactions de polymérisation et d'isomérisation qui nous permettent de photostructurer la matière. L'ADP est un phénomène quadratique : la probabilité que l'absorption simultanée de deux photons se produise n'est plus proportionnelle au flux de photons comme dans le cas de l'absorption linéaire, mais au carré de celui-ci. L'ADP n'étant significatif que pour une énergie incidente élevée, cette dépendance quadratique, avec l'utilisation

de la technique de microscopie biphotonique, permet de confiner l'interaction lumière-matière dans un volume micrométrique autour du point focal.

Dans la suite, nous allons présenter la technique de microscopie biphotonique et expliquer comment l'excitation lumineuse se trouve confinée dans ce microvolume autour du point focal.

### 1.2.1 Propagation dans un milieu nonlinéaire

Traisons tout d'abord la propagation des ondes dans un milieu nonlinéaire. Pour cela nous allons considérer le couplage entre l'onde lumineuse et la polarisation induite en introduisant la polarisation comme un terme de source dans les équations de Maxwell. On obtient ainsi l'équation d'onde suivante :

$$\nabla^2 \mathbf{E}(t) = -\frac{1}{c^2} \frac{\delta^2}{\delta t^2} \mathbf{E}(t) - \mu_0 \frac{\delta^2 \mathbf{P}(t)}{\delta t^2} \quad (1.51)$$

Écrivons la transformée de Fourier :

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\omega) = -\frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\omega) - \omega^2 \mu_0 \mathbf{P}(\omega) \quad (1.52)$$

On s'intéresse aux solutions de l'équation d'onde dans le régime nonlinéaire. On peut écrire la polarisation en séparant la partie linéaire et la partie nonlinéaire :

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(-\omega, \omega) \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}^{NL}(\omega) \quad (1.53)$$

L'équation 1.52 devient alors

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) + \omega^2 \mu_0 \mathbf{P}^{NL}(\omega) \quad (1.54)$$

avec  $\epsilon(\omega)$  qui s'écrit comme :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(-\omega, \omega) \quad (1.55)$$

Une des solutions de l'équation 1.54 est l'onde progressive :

$$\mathbf{E}(\omega) = \hat{\mathbf{E}}(\omega) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.56)$$

$\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde avec  $k = (\omega[n(\omega) + i\kappa(\omega)]/c)$  où  $n(\omega)$  et  $\kappa(\omega)$  sont respectivement les indices de réfraction réel et imaginaire. On va négliger la partie imaginaire car la plupart du temps  $\kappa(\omega)$  est suffisamment petit.  $\hat{\mathbf{E}}(\omega)$  est la fonction enveloppe complexe qui contient l'amplitude et la phase de l'onde. On va supposer que les composantes  $\hat{\mathbf{E}}(\omega)$  sont des ondes planes se propageant seulement dans une direction  $z$ , ainsi  $\hat{\mathbf{E}}(\omega)$  ne dépend que de la coordonnée  $z$  et  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \pm kz$ . On peut alors remplacer  $\nabla^2 \mathbf{E}$  par  $-\frac{\delta^2 \mathbf{E}}{\delta z^2}$  et avec  $n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$  l'équation 1.54 devient :

$$\frac{\delta^2 \hat{\mathbf{E}}(\omega)}{\delta z^2} \exp(ikz) + 2ik \frac{\delta \hat{\mathbf{E}}(\omega)}{\delta z} \exp(ikz) = \omega^2 \mu_0 \mathbf{P}^{NL}(\omega) \quad (1.57)$$

On se place maintenant sous l'approximation de l'enveloppe lentement variable, on suppose donc que les variations de  $\hat{\mathbf{E}}(\omega)$  sont suffisamment lentes sur une distance  $z$  pour considérer que

$$\left| \frac{\delta^2 \hat{\mathbf{E}}(\omega)}{\delta z^2} \right| \ll \left| k \frac{\delta \hat{\mathbf{E}}(\omega)}{\delta z} \right| \quad (1.58)$$

L'équation 1.57 s'écrit alors finalement :

$$\frac{\delta \hat{\mathbf{E}}(\omega)}{\delta z} = \frac{i\omega^2 \mu_0}{2k} \mathbf{P}^{NL}(\omega) \exp(-ikz) \quad (1.59)$$

Si on suppose que le champ total dans le milieu résulte de la superposition de plusieurs ondes monochromatiques, pour chaque composante à la fréquence  $\omega_\sigma$  l'équation 1.59 peut s'écrire :

$$\frac{\delta \hat{\mathbf{E}}_{\omega_\sigma}}{\delta z} = \frac{i\omega_\sigma^2 \mu_0}{2k_\sigma} \mathbf{P}^{NL}_{\omega_\sigma} \exp(-ik_\sigma z) \quad (1.60)$$

Dans le cas général la polarisation macroscopique nonlinéaire d'ordre  $n$ , pour la fréquence  $\omega_\sigma$  du champ induit, peut s'exprimer comme [46] :

$$(P_{\omega_\sigma}^{(n)})_l = \epsilon_0 \sum_{l_1 \dots l_n} \sum_{\omega} K(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) \chi_{ll_1 \dots l_n}^n(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) (E_{\omega_1})_{l_1} \dots (E_{\omega_n})_{l_n} \quad (1.61)$$

Ou en notation vectorielle :

$$\mathbf{P}_{\omega_\sigma}^{(n)} = \epsilon_0 \sum_{\omega} K(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) \chi^n(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) |\mathbf{E}_{\omega_1} \dots \mathbf{E}_{\omega_n} \quad (1.62)$$

Dans l'équation 1.61, le premier signe de sommation est inclus pour indiquer que les indices cartésiens doivent être sommés pour les différentes valeurs x,y,z, quant au second il indique qu'il faut sommer pour chaque ensemble distinct de  $\omega_1, \dots, \omega_n$ .

K est un facteur numérique qui peut être défini comme

$$K(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) = 2^{l+m-n} p \quad (1.63)$$

où p est le nombre de permutations distinctes de  $\omega_1, \dots, \omega_n$ , n l'ordre de la nonlinéarité, m indique le nombre de fréquences nulles parmi l'ensemble des n fréquences  $\omega_1, \dots, \omega_n$  et  $l = 1$  si  $\omega_\sigma \neq 0$ ,  $l = 0$  si  $\omega_\sigma = 0$ . K est tabulé pour différents processus nonlinéaires [46].

### Cas de la GSH

Pour la GSH on considère que le champ total dans le milieu se compose de la somme de deux ondes, l'une à la fréquence  $\omega$  l'autre à la fréquence  $2\omega$ . Dans ce cas, la polarisation nonlinéaire s'écrit comme la somme de deux composantes (cf. eq. 1.62) :  $P^{(2)}_{2\omega} + P^{(2)}_\omega$ . Avec les valeurs appropriées de K celles-ci s'écrivent

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}_{2\omega} &= \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \hat{\mathbf{E}}_\omega^2 \exp(i2k_\omega z) \\ \mathbf{P}^{(2)}_\omega &= \epsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \hat{\mathbf{E}}_{2\omega} * \hat{\mathbf{E}}_\omega^* \exp(ik_{2\omega} - k_\omega z) \end{aligned} \quad (1.64)$$

*(Remarque : Nous avons fait appel à la conjecture de Kleinman.)*

L'intégration de l'expression de  $P^{(2)}$  dans l'équation 1.60 donne :

$$\frac{\delta \hat{\mathbf{E}}_{2\omega}}{\delta z} = \frac{i2\omega}{2n_{2\omega}c} \frac{1}{2} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \hat{\mathbf{E}}_\omega^2 \exp(-i\Delta k z) \quad (1.65)$$

$$\frac{\delta \hat{\mathbf{E}}_\omega}{\delta z} = \frac{i\omega}{2n_\omega c} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \hat{\mathbf{E}}_{2\omega} * \hat{\mathbf{E}}_\omega \exp(-i\Delta k z) \quad (1.66)$$

avec  $\Delta k = 2k_\omega - k_{2\omega}$ , appelé désaccord de phase. Si on considère l'onde de second harmonique (éq. 1.65) le terme à  $2\omega$ ) on voit que pour  $\Delta k = 0$ ,  $\hat{\mathbf{E}}_{2\omega}$  augmente linéairement avec z, c'est la condition de parfait accord de phase.

On obtient l'amplitude de l'onde de second harmonique en intégrant l'équation 1.65 sur la longueur

L du milieu nonlinéaire :

$$\hat{E}_{2\omega}(L) = \frac{i\omega}{2n_\omega c} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \hat{E}_\omega^2 \int_0^L \exp(-i\Delta k z) dz = \frac{i\omega}{2n_\omega c} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \hat{E}_\omega^2 \left( \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{i\Delta k} \right) \quad (1.67)$$

L'intensité est donnée par la moyenne temporelle du vecteur de Pointing sous la forme :

$$I_\sigma = \frac{1}{2} n_\sigma \epsilon_0 c |\hat{E}_\sigma|^2 \quad (1.68)$$

On obtient finalement pour l'intensité de l'onde second harmonique :

$$I_{2\omega}(L) = \frac{(2\omega)^2 |\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|^2}{8\epsilon_0 c^3 n_\omega^2 n_{2\omega}} I_\omega^2 L^2 \text{sinc}^2(\Delta k L/2) \quad (1.69)$$

On retrouve bien la dépendance quadratique de l'intensité. Cette intensité est maximale quand la condition de parfait accord de phase est atteinte ( $\Delta k = 0$ ). Nous avons considéré ici un milieu parfaitement structuré sous un faisceau parfaitement collimaté. Dans le cadre de nos expériences le faisceau d'excitation est focalisé à travers l'objectif de microscope, il faut donc considérer l'accord de phase dans ces conditions comme nous le verrons plus loin.

### Cas de l'ADP.

Pour traiter le cas de l'ADP, on considère, dans un milieu isotrope, des ondes planes progressives polarisées suivant une direction  $x$  et se propageant dans la direction  $z$ .

$$\mathbf{E}(\omega) = \hat{\mathbf{E}}(\omega) \exp(ik \cdot z) \quad (1.70)$$

Selon 1.62 la polarisation macroscopique d'ordre trois  $\mathbf{P}^{(3)}$  peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{P}_\omega^{(3)} = \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^3(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}^*(\omega) \quad (1.71)$$

Sous l'approximation de l'enveloppe lentement variable (cf. équation 1.58) une solution de l'équation de propagation 1.57 s'écrit :

$$\frac{\delta \hat{\mathbf{E}}(\omega)}{\delta z} = \frac{i\omega^2 \mu_0}{2k} \mathbf{P}^{(3)}_\omega \exp(-ikz) \quad (1.72)$$

Avec  $k = n\omega/c$ ,  $\epsilon_0\mu_0c^2 = 1$  et en insérant 1.71 dans 1.72 on obtient :

$$\frac{\delta\hat{\mathbf{E}}(\omega)}{\delta z} = \frac{i3\omega}{8nc}\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|^2\hat{\mathbf{E}}(\omega) \quad (1.73)$$

$\hat{\mathbf{E}}(\omega)$  contient en même temps l'information sur l'amplitude et la phase de l'onde, toutes les deux dépendant de  $z$ . On écrit  $\hat{\mathbf{E}}(\omega) = |\hat{\mathbf{E}}(\omega)|\exp(i\phi)\hat{z}$  et  $\chi^3$  est une grandeur complexe ( $\chi^{(3)} = \chi_{reel}^{(3)} + i\chi_{imag}^{(3)}$ ).

L'équation 1.73 devient alors :

$$\frac{\delta|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|}{\delta z} + i|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|\frac{\delta\phi}{\delta z} = \frac{3\omega}{8nc}\left(i\chi_{reel}^{(3)} - \chi_{imag}^{(3)}\right)|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|^3 \quad (1.74)$$

La partie réelle de  $\chi^3$  intervient dans les processus sans échange d'énergie entre le champ d'excitation et le milieu, comme par exemple la génération de troisième harmonique, l'autofocalisation *etc.*, alors que la partie imaginaire intervient dans des processus avec transfert d'énergie entre le champ et le milieu, comme l'absorption à deux photons. On peut alors écrire par identification, pour l'ADP :

$$\frac{\delta|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|}{\delta z} = -\frac{3\omega}{8nc}\chi_{imag}^{(3)}|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|^3 \quad (1.75)$$

En multipliant les deux côtés de l'équation 1.75 par  $|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|$  on obtient :

$$|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|\frac{\delta|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|}{\delta z} = -\frac{3\omega}{8nc}\chi_{imag}^{(3)}|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|^4 \quad (1.76)$$

Par l'équation 1.69 on a :

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{3\omega}{2n^2c^2\epsilon_0}\chi_{imag}^{(3)}I^2 \quad (1.77)$$

On introduit le coefficient d'absorption nonlinéaire :

$$\alpha_2 = \frac{3\omega}{2n^2c^2\epsilon_0}\chi_{imag}^{(3)} \quad (1.78)$$

on obtient alors la loi de Beer, pour le cas de l'ADP, qui exprime la variation de l'intensité sur une distance  $dz$  :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_2 I^2 \quad (1.79)$$

Ainsi nous avons établi le lien entre la susceptibilité d'ordre trois et le coefficient d'absorption. On retrouve bien la dépendance quadratique de l'absorption en intensité.

On peut écrire la section efficace d'absorption à deux photons comme :

$$\sigma_{ADP} = \alpha_2 \frac{\hbar\omega}{N} \quad (1.80)$$

avec  $N$  la densité de molécules. La section efficace d'ADP est donnée en unité de Goepper Mayer (1 GM= $10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1} \cdot \text{molcule}^{-1}$ ). Elle est définie sur le modèle de la section efficace à un photon  $\sigma_1$  qui s'exprime en effet comme une surface ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1} \cdot \text{molcule}^{-1}$ ) : la probabilité qu'une molécule absorbe un photon est donnée par la probabilité qu'un photon passe dans la surface  $\sigma_1$ .

En intégrant l'équation 1.50, qui relie  $\chi^{(3)}$  à l'hyperpolarisabilité  $\gamma$ , dans l'expression 1.78 de  $\alpha$ , on peut exprimer la section de l'ADP en fonction de l'hyperpolarisabilité du second ordre :

$$\sigma_{ADP} = \frac{3}{10} \frac{\hbar\omega^2}{n^2 c^2 \epsilon_0} (f\omega)^4 \gamma_{imag} \quad (1.81)$$

### 1.2.2 Microscopie par ADP et confinement spatial.

Nous avons mis en évidence la dépendance quadratique de l'ADP sur l'intensité incidente. Pour tirer profit de ce phénomène et atteindre la sélectivité spatiale requise nous avons besoin d'un dispositif de microscopie biphotonique. Celui-ci repose sur la modification d'un dispositif de microscopie confocal à balayage laser. Le microscope confocal a été proposé par Minsky en 1957 pour permettre de bloquer les signaux hors plan focal [47] [48]. La résolution est ainsi améliorée, surtout dans le plan axial. Ceci peut alors permettre l'observation d'échantillons plus épais. La principale utilisation de la microscopie confocale à balayage est l'imagerie de fluorescence. L'échantillon comportant des molécules fluorescentes est alors balayé point par point par un faisceau laser et le signal de fluorescence émis est récupéré. Un diaphragme de filtrage ("pinhole") est ajouté au niveau du point conjugué objet et permet d'éliminer la fluorescence parasite. Comme le montre la figure 1.6-a, la majeure partie du signal ne provenant pas du point focal est alors éliminée, on obtient ainsi une meilleure résolution non seulement axiale mais aussi radiale. Le miroir dichroïque réfléchit le faisceau laser vers l'objectif du microscope qui le focalise vers l'échantillon. Le signal de fluorescence qui peut traverser le miroir est collecté par un photodétecteur. L'image de la zone voulue peut être reproduite point par point, par exemple en déplaçant l'échantillon monté sur des platines de translation. La caractéristique essentielle du microscope confocal est donc le sectionnement optique, c'est à dire sa capacité à imager des plans "au point" sur différentes épaisseurs.

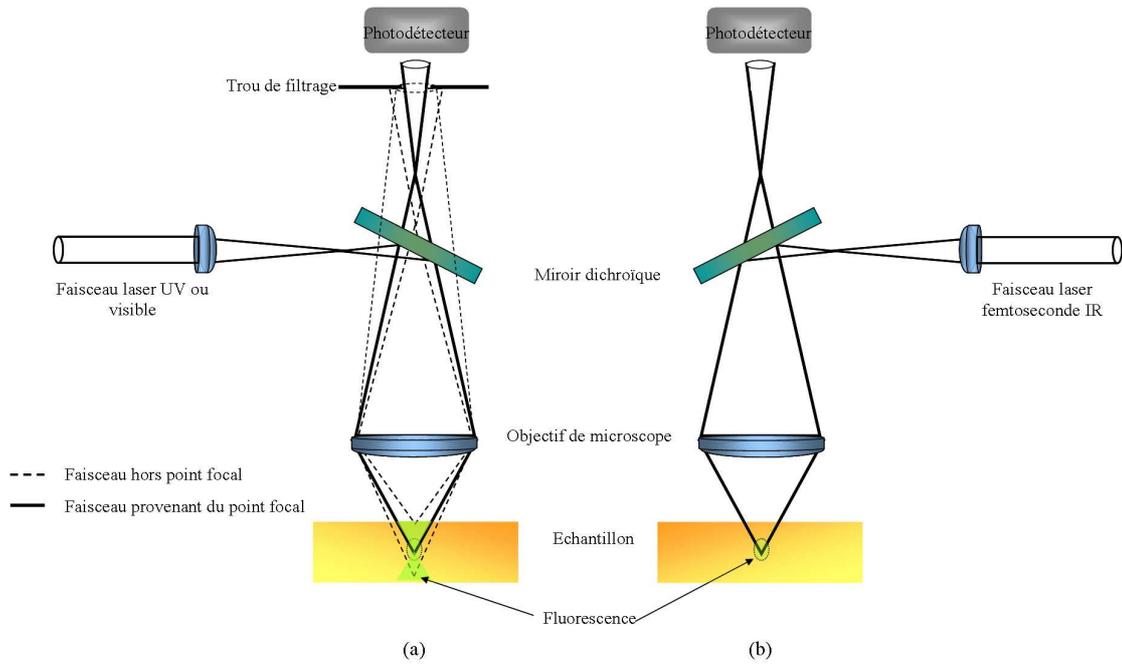
Le dispositif de la microscopie à deux photons est quasiment identique à celui de la microscopie confocale à balayage laser. La source laser continue, émettant généralement dans l'ultraviolet (UV), du microscope confocal est remplacée par une source laser pulsée, émettant généralement dans l'infrarouge (IR). L'excitation étant automatiquement confinée, l'usage du trou de filtrage n'est plus nécessaire. Offrant de nombreux avantages, cette technique apparaît comme une alternative à la microscopie confocale. En effet, depuis ses débuts la microscopie à deux photons a beaucoup de succès dans le domaine de la biologie. Différentes entreprises proposent désormais des modèles commerciaux (comme le modèle FV 1000 MPE d'Olympus ou le LSM META NLO de Zeiss). Cette technique repose sur le fait qu'il est possible d'utiliser l'absorption de deux photons dont la somme des énergie est égale à celle du photon nécessaire pour engendrer l'absorption linéaire dans l'échantillon. C'est l'absorption simultanée de deux photons de basse énergie qui va alors engendrer l'énergie nécessaire pour exciter les molécules. Dans ce qui suit nous allons montrer comment la dépendance quadratique du phénomène de l'ADP sur l'intensité de l'illumination est à l'origine du confinement spatial de l'interaction lumière-matière.

La probabilité de l'ADP est assez faible, sa section efficace est bien plus petite que celle de l'absorption à un photon, environs 31 ordres de grandeur plus bas (typiquement pour la section efficace de l'ADP,  $\sigma_{ADP}$ , on a des valeurs comprises entre quelques GM ( $\sim 10^{-50}$ ) et quelques centaines de GM, alors que pour la section efficace à un photon,  $\sigma_{linaire}$ , on a des valeurs typiquement comprises entre  $10^{-19} cm^2 molcule^{-1}$  et  $10^{-17} cm^2 molcule^{-1}$ ) [49] [50]. l'ADP nécessite donc une grande densité de photons pour être efficaces. Il faut donc confiner les photons spatialement et temporellement. Ceci peut être obtenu en combinant l'utilisation d'objectifs avec une grand ouverture numérique et des source lasers impulsionnelles ultrabrèves.

Pour étudier les caractéristiques de la microscopie par ADP on va considérer une distribution gaussienne de l'intensité d'illumination près du point focal. On se place dans l'approximation paraxiale (les angles que font les rayons avec l'axe optique sont faibles). L'intensité d'illumination, pour un faisceau gaussien se propageant selon l'axe z, peut s'écrire sous la forme :

$$I(\rho, z) = I_0(z) \exp \left[ -2 \frac{\rho^2}{\omega^2} \right] \quad (1.82)$$

$\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$  représente la distance du point considéré à l'axe z. Le paramètre  $\omega$  caractérise l'extension transversale de l'amplitude du champ (voir Fig. 1.7).



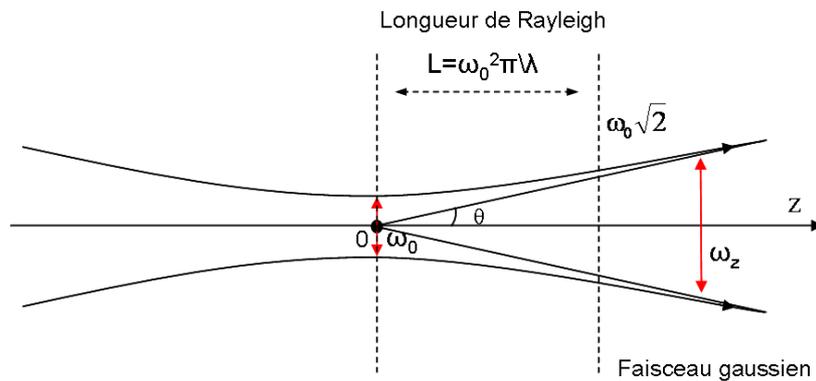
**FIG. 1.6** – Schéma du microscope confocal (a) et du microscope à deux photons (b). En (a) le faisceau " hors point focal " est bloqué par le diaphragme de filtrage, en (b) la sélectivité spatiale vient automatiquement du caractère localisé de l'excitation.

L'amplitude complexe du champ en un point  $M(x,y,z)$  s'écrit sous la forme :

$$E(M) = E_0 \frac{\phi(z)}{\phi_0} \exp(ikz) \exp(-\phi(z)(x^2 + y^2)) \quad (1.83)$$

$$\text{avec } \frac{1}{\phi(z)} = \omega_0^2 + i \frac{2z}{k} = \omega_0^2 \left( 1 + i \frac{z}{L} \right) \quad (1.84)$$

où  $L = k\omega_0^2/2 = \pi\omega_0^2/\lambda$  est la longueur de Rayleigh.



**FIG. 1.7** – Evolution du faisceau gaussien en fonction de la distance z le long de l'axe de révolution.

C'est la partie réelle de  $\phi(z)$  qui détermine la répartition spatiale de l'amplitude. Soit  $\omega(z)^2$  l'inverse de la partie réelle, elle permet d'obtenir le rayon gaussien de la répartition spatiale dans le plan  $z$  :

$$\omega(z)^2 = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{L}\right)^2} \quad (1.85)$$

Pour  $z \gg L$ ,  $\omega(z)$  s'approche d'une ligne droite, l'angle  $\theta$  entre cette ligne et l'axe  $z$  peut être donné par :

$$\theta \approx \frac{\lambda}{\pi \omega_0} \quad (1.86)$$

Nous allons maintenant calculer, pour un laser pulsé, le nombre de paires de photons absorbés par molécule et par impulsion, au niveau du point focal. Le nombre de photons absorbés par unité de temps, par molécule, pour une excitation à  $n$  photons est proportionnel à la section efficace à  $n$  photons et à la  $n^{ime}$  puissance de l'intensité incidente [51]. On peut écrire pour le cas de l'ADP :

$$N_{abs}(t) = \int_V \sigma_{ADPC}(r,t) I^2(r,t) dr \quad (1.87)$$

avec  $c(r,t)$  la concentration de chromophores et  $V$  le volume illuminé. En séparant la partie temporelle et spatiale de  $I(r,t)$  sous la forme  $I(r,t) = I_0(t)S(r)$  et en supposant  $c(r,t)$  constant, on peut écrire :

$$N_{abs}(t) = C \sigma_{ADP} I_0^2(t) \int_V S^2(r) dr = N_f \sigma_{ADP} I_0^2(t) \quad (1.88)$$

avec  $I_0$  étant l'intensité au point focal géométrique et  $N_f$  le nombre de molécules dans le volume focal.

Pour un faisceau gaussien, la distribution de l'intensité peut s'écrire de la manière suivante :

$$I(\rho, z, t) = \frac{2P(t)}{\pi \omega_z^2} \exp \left[ -\frac{2\rho^2}{\omega_z^2} \right] \quad (1.89)$$

On peut alors écrire l'intensité au point focal sous la forme :

$$I_0(t) = \frac{2P(t)}{\pi \omega_0^2} \quad (1.90)$$

Pour  $n \approx 1$  et  $\theta$  suffisamment petit on peut écrire l'ouverture numérique ON d'un objectif de microscope comme  $ON \approx \theta$ . En reprenant l'équation 1.86 on peut mettre l'équation 1.90 sous la forme :

$$I_0(t) = \frac{\pi ON^2}{\lambda^2} P(t) \quad (1.91)$$

Pour un faisceau laser impulsional avec une durée d'impulsion  $\tau_p$ , un taux de répétition  $f_p$  et une puissance  $P_{moy} = P_{pic}\tau_p f_p$ , on peut écrire  $P(t)$  de la façon suivante :

$$P(t) = \begin{cases} \frac{P_{moy}}{\tau_p f_p} & \text{pour } 0 < t < \tau_p \\ 0 & \text{pour } \tau_p < t < 1/f_p \end{cases} \quad (1.92)$$

en intégrant l'équation 1.91 dans l'équation 1.88 on obtient :

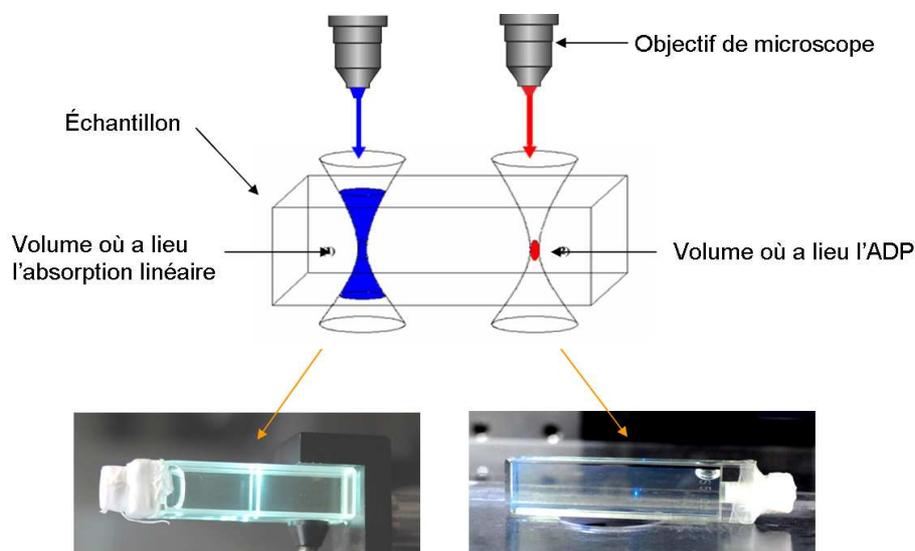
$$N_{abs}(t) = N_f \sigma_{ADP} \frac{P_{moy}^2}{\tau_p^2 f_p^2} \left( \frac{\pi ON^2}{\lambda^2} \right)^2 \quad (1.93)$$

et le nombre de photons absorbés par molécule par impulsion s'écrit alors :

$$N_p = N_{abs}(t) \tau_p \propto \sigma_{ADP} \frac{P_{moy}^2}{\tau_p f_p^2} \left( \frac{\pi ON^2}{\lambda^2} \right)^2 \quad (1.94)$$

Ce qu'il faut retenir ici est le fait que la dépendance quadratique de l'ADP en fonction de l'intensité entraîne que le nombre de photons absorbés en fonction de la puissance moyenne du laser est proportionnel à  $P_{moy}^2$  et  $ON^4$ . L'ADP, processus de faible probabilité, n'est efficace que dans la zone où la densité de photon est suffisamment élevée, c'est à dire où  $P_{moy}^2$  est suffisamment élevée. Ceci est le point capital de la microscopie biphotonique. À l'approche du point focal la puissance moyenne va très fortement augmenter. L'excitation sera alors automatiquement confinée autour du point focal, le restant de l'échantillon restant transparent au rayonnement incident (voir figure 1.8. Si on compare avec la microscopie à un photon, la dépendance linéaire de l'absorption en fonction de l'intensité va donner un nombre de photons absorbés qui sera proportionnel à  $P_{moy} \cdot ON^2$ . Pour augmenter ce nombre, il faut augmenter la puissance du laser et l'ouverture numérique de l'objectif, mais l'effet sera beaucoup moins important que dans le cas du microscope biphotonique. La variation de la puissance moyenne en fonction de la distance au point focal sera beaucoup plus faible, ainsi, dans ce cas l'augmentation de la puissance va, beaucoup plus rapidement, rendre l'excitation de moins en moins confinée. En conclusion l'équation 1.94 montre que,

dans un microscope biphotonique, il faut utiliser des objectifs avec des grandes ouvertures numériques et des lasers avec une puissance moyenne modérée mais des puissances crêtes élevées. On utilise généralement des sources impulsives titane-saphir (Ti :Sa) avec des durées d'impulsions de l'ordre de 100 fs et qui émettent dans l'IR ou le proche-IR.



**FIG. 1.8** – Comparaison des volumes d'excitation pour l'absorption linéaire (à gauche) et l'absorption à deux photons (à droite) : dans le cas linéaire tout le volume de l'échantillon traversé par le faisceau est excité, dans le cas de l'absorption à deux photons l'excitation est confinée au voxel autour du point focal. Les photographies montrent le signal de fluorescence émis par la partie de l'échantillon qui a été excitée.

### La résolution du microscope.

Pour comparer les performances des microscopes, il faut examiner leur résolution. On peut définir la résolution d'un microscope comme la distance minimale entre deux objets dont les taches d'Airy peuvent être distinguées par celui-ci. Selon le critère de Rayleigh, dans les conditions optimales, la résolution radiale d'un microscope conventionnel est donnée par le diamètre de la tache d'Airy/2 ( $\phi_{airy}/2$ ), soit :

$$r_{x,y} = \frac{0.61\lambda}{ON} \quad (1.95)$$

Expérimentalement, pour mesurer les résolutions radiale et axiale, il est habituel de prendre la largeur à mi-hauteur de la fonction de répartition de l'intensité ("intensity point spread function" (IPSF)) du microscope, fonction qui donne la distribution de l'intensité  $I(u,v)$  au niveau du point focal dans le régime

paraxial [52] [53] [54] :

$$I(u, v) = \left| 2 \int_0^1 J_0(v\rho) \exp(-iu\rho^2/2) \rho d\rho \right|^2 \quad (1.96)$$

où  $J_0$  est une fonction de Bessel à l'ordre zéro,  $\rho$  est la coordonnée radiale dans le plan de la pupille d'entrée de l'objectif. L'axe optique est dans le plan z, la distance latérale à l'axe optique est :  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  et u et v sont définies comme (voir Fig. 1.9) :

$$u = \frac{8\pi z \sin^2 \frac{1}{2}\alpha}{\lambda}, \quad v = \frac{2\pi r \sin \alpha}{\lambda} \quad (1.97)$$

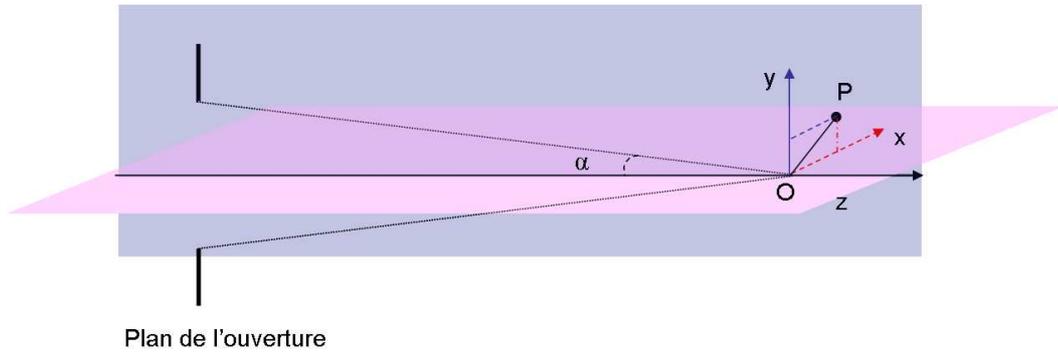
$\lambda$  correspond à la longueur d'onde d'illumination ou de détection selon le cas que l'on considère. Ces fonctions sont utiles pour déterminer les résolutions radiale et axiale du microscope.

En prenant la largeur à mi-hauteur de l'IPSF, les résolutions radiale et axiale sont données par :

$$r_{x,y} = \frac{0.5\lambda}{2ON} \quad (1.98)$$

$$r_z = \frac{2n\lambda}{ON^2} \quad (1.99)$$

avec n l'indice du milieu.



**FIG. 1.9** – Schéma des repères pour un faisceau focalisé en un point O à la distance focale f.

Dans le cas du microscope confocal, l'objectif forme une image du "trou d'illumination" et du trou de détection dans leur plan image conjugué commun, le plan de l'objet. Seules les molécules dans le volume commun à la fonction de répartition de l'intensité (IPSF) d'illumination et de détection ont la chance d'être en même temps excitées et détectées. Comme les deux événements sont indépendants, l'IPSF du confocal correspond au produit de l'IPSF d'illumination et de celle de détection. On a dans ce cas pour la

résolution radiale et axiale [52] [53] [55] [54] :

$$r_{x,y,confocal} \approx \frac{0.4\lambda}{ON} \quad (1.100)$$

$$r_{z,confocal} \approx \frac{1,4n\lambda}{ON^2} \quad (1.101)$$

Dans le cas de l'ADP la détermination de la résolution spatiale consiste à évaluer le volume de confinement de l'excitation. Ce volume où se limite le processus de l'ADP est appelé "voxel". Webb *et al.* ont proposé une estimation de la dimension latérale  $\omega_{xy}$  et axiale  $\omega_z$  du voxel en prenant la valeur à  $1/e$  de l'ajustement gaussien de la fonction  $IPSF^2$  [56] :

$$\omega_{xy} = \begin{cases} \frac{0.32\lambda}{\sqrt{2ON}} & \text{si } ON \leq 0.7 \\ \frac{0.325\lambda}{\sqrt{2ON}^{0.91}} & \text{si } ON > 0.7 \end{cases} \quad \text{et} \quad \omega_z = \frac{0.532\lambda}{\sqrt{2}} \left( \frac{1}{n - \sqrt{n^2 - ON^2}} \right) \quad (1.102)$$

Le volume d'excitation est donné en approximant l'IPSF par un volume gaussien et en intégrant la gaussienne tridimensionnelle :

$$V_{2photons} = \pi^{3/2} \omega_{xy}^2 \omega_z \quad (1.103)$$

Le tableau 1.1 récapitule la résolution radiale et axiale et le volume du voxel d'excitation pour les différentes valeurs des ouvertures numériques des objectifs que nous avons utilisés dans cette étude.

Les valeurs données dans le tableau 1.1 correspondent au cas idéal où le faisceau laser couvre uniformément toute la pupille d'entrée de l'objectif. En pratique pour avoir une bonne résolution, si on suppose un faisceau de forme gaussienne, il est préférable d'avoir, au niveau de la pupille d'entrée, la partie centrale du faisceau qui correspond à la partie où l'intensité est supérieure à l'intensité maximale multipliée par  $1/e^2$  [57] (figure 1.10).

En tant qu'outil d'imagerie, les résolutions des microscopes confocal et biphotonique peuvent être comparables. Pour ce qui concerne l'imagerie, l'avantage de la microscopie biphotonique repose essentiellement sur la transparence des matériaux pour la longueur d'onde d'excitation avec toutes les conséquences que cela engendre : par exemple, les phénomènes de photo-dommages ne sont réduits qu'au plan d'acquisition, préservant ainsi le reste de l'échantillon.

Finalement, la puissance de la fluorescence émise par un ensemble de  $N$  molécules après excitation à deux

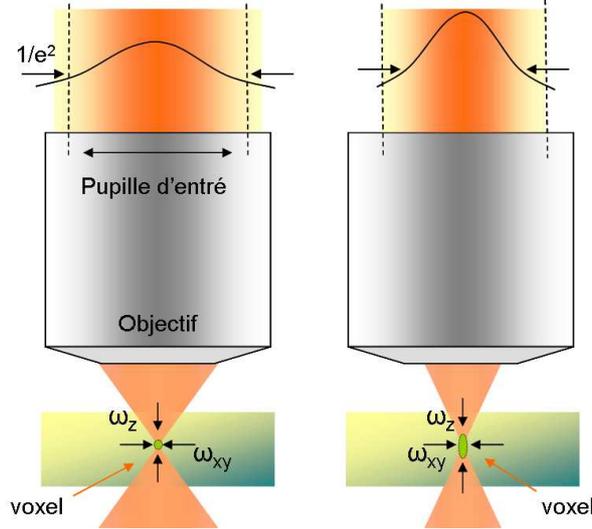
ON.	$\omega_{xy}$ ( $\mu m$ )	$\omega_z$ ( $\mu m$ )	$V_{2photons}$ ( $\mu m^3$ )
0.35	0.52	4.76	7.08
0.45	0.40	2.81	2.53
0.85	0.21	1.14	0.3
1	0.18	0.88	0.16
1.4	0.13	0.35	0.034

**TAB. 1.1** – Résolution spatiale ( $\omega_{xy}$  et  $\omega_z$ ) et volume du voxel d'excitation en fonction de l'ouverture numérique de l'objectif du microscope (avec  $n \approx 1.5$  dans un film polymérique et  $\lambda \approx 800$  nm).

photons peut s'écrire [49] :

$$P_{fluo2ph} = N \frac{1}{2} \sigma_{fluo2ph} I_{\omega}^2 \quad (1.104)$$

où  $\sigma_{fluo2ph}$  est la section efficace de la fluorescence par excitation à deux photons définie comme le produit de la section efficace de l'ADP par le rendement quantique de la fluorescence.



**FIG. 1.10** – Ajustement du faisceau par rapport à la pupille d'entrée de l'objectif. A gauche, cas d'un bon remplissage donnant une bonne résolution. A droite, remplissage avec la totalité du faisceau entrant dans l'objectif, mais donnant une mauvaise résolution.

### 1.2.3 Microscopie par génération de second harmonique.

La microscopie par GSH est une autre forme de microscopie biphotonique. Cette fois-ci ce n'est plus la susceptibilité d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  qui gère l'interaction entre le rayonnement et la matière comme dans le cas de l'ADP, mais c'est la susceptibilité d'ordre deux  $\chi^2$  qui est responsable de la GSH qui constitue le signal de détection. Dans ce cas, comme nous l'avons vu dans la section 1.1.4, contrairement au cas de

la microscopie par ADP, la symétrie du système joue un rôle crucial.

Considérons tout d'abord la GSH par une molécule unique vue comme un dipole élémentaire rayonnant, avec un moment dipolaire selon un axe  $z$ . Pour simplification prenons un champ d'excitation  $\mathbf{E}_\omega$  polarisé lui aussi selon l'axe  $z$  et ne considérons que la composante  $\beta_{zzz}$  de l'hyperpolarisabilité que l'on notera  $\beta$ . Soit  $\mu_{2\omega} = \beta E_\omega^2 \hat{z}$  le moment dipolaire induit à la fréquence  $2\omega$ . Le champ lointain rayonné par le dipole en un point M situé à une distance  $R$  et à une inclinaison  $\theta$  par rapport à l'axe  $z$ , peut alors s'écrire par la formule des potentiels retardés comme :

$$\mathbf{E}_{2\omega}(M, t) \approx \mathbf{k}_{2\omega} \wedge \left( \mathbf{k}_{2\omega} \wedge \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} \mu_{2\omega}(t') \right) \quad (1.105)$$

$\mathbf{k}_{2\omega}$  est le vecteur d'onde de l'onde rayonnée et  $t'$  correspond au temps retardé :  $t' = (t - \frac{R}{c})$ . On peut encore écrire :

$$\mathbf{E}_{2\omega}(M, t) \approx -\frac{\mu_{2\omega}\omega^2}{\pi\epsilon_0 c^2 R} \sin(\theta) \exp(-2i\omega t') \hat{\mathbf{u}}_\theta \quad (1.106)$$

avec  $\hat{\mathbf{u}}_\theta$  le vecteur unitaire selon  $R$ .

On peut écrire la puissance résultant par angle solide différentiel  $d\Omega$ , pour une inclinaison  $\theta$  et en unité de photons/seconde comme :

$$P_{2\omega} = R^2 \mathbf{E}_{2\omega}^2 \frac{\hbar\omega}{\mu_0 c} d\omega \quad (1.107)$$

$$P_{2\omega} = \frac{\beta^2 \hbar\omega^5 E_\omega^4}{\pi^2 \epsilon_0 c^3} \sin^2(\theta) d\omega \quad (1.108)$$

En intégrant sur tous les angles solides on peut écrire la puissance totale du GSH en unité de photons/seconde sous la forme [58] :

$$P_{GSH} = \frac{1}{2} \sigma_{GSH} I_\omega^2 \quad (1.109)$$

avec

$$\sigma_{SHG} = \frac{4n_{2\omega}\hbar\omega^5}{3\pi n_\omega^2 \epsilon_0^3 c^5} |\beta|^2 \quad (1.110)$$

$I$  est définie selon l'équation 1.68. La section efficace  $\sigma_{GSH}$  est choisie de manière à écrire la puissance totale de GSH de façon similaire à la puissance de fluorescence émise par un dipole dans le cas de l'ADP (cf. eq. 1.104).  $\sigma_{SHG}$  peut également s'exprimer en unité GM.

Cette dépendance quadratique sur l'intensité de l'excitation, de la même manière que l'ADP, fait que la GSH peut elle aussi être utilisée comme technique de microscopie à deux photons. Elle bénéficie alors

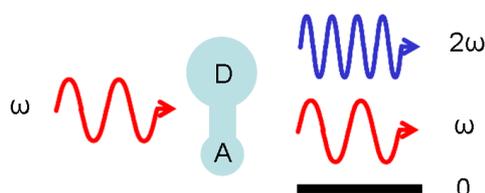
des mêmes caractéristiques de localisation spatiale. Cependant il existe quelques différences : la GSH est un phénomène directionnel, l'émission n'est pas distribuée dans tout l'espace comme dans le cas de la fluorescence mais possède une géométrie définie. Une autre propriété spécifique à la GSH est son absence dans un milieu centrosymétrique.

### Importance de la symétrie moléculaire.

a) molécule à distribution de charges symétrique



b) molécule à distribution de charges asymétrique

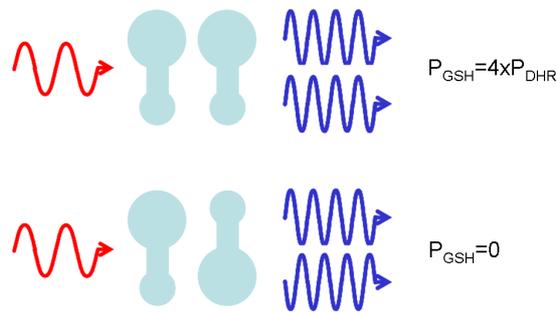


**FIG. 1.11** – (a) Molécule à distribution de charge symétrique excitée par une lumière de fréquence  $\omega$ , elle produit une diffusion Rayleigh à la même fréquence  $\omega$  ; (b) molécule à distribution de charge asymétrique excitée par une lumière de fréquence  $\omega$ , elle produit une diffusion à la fréquence  $\omega$  mais aussi une diffusion hyper-Rayleigh à la fréquence  $2\omega$ .

Pour générer un signal de second harmonique à partir d'un matériau organique, il existe quelques restrictions sur la symétrie moléculaire. Considérons tout d'abord une molécule uniaxiale avec une distribution de charge symétrique comme représentée sur la figure 1.11. Dans ce cas, au repos, le moment dipolaire moléculaire est nul. Quand la molécule est soumise à une radiation lumineuse de fréquence  $\omega$  le nuage électronique autour de la molécule subit une force sinusoïdale de fréquence  $\omega$ . Comme la molécule est symétrique, l'oscillation du nuage électronique est également symétrique et génère une radiation à la fréquence  $\omega$ . Ce type de radiation est appelée diffusion Rayleigh. Considérons maintenant une molécule avec une distribution de charge asymétrique comme c'est le cas des molécules push-pull. Quand la molécule est soumise à la même radiation lumineuse, le mouvement du nuage électronique résultant n'est plus symétrique. Dans ce cas, en plus d'une composante à la fréquence  $\omega$ , la radiation émise contient des composantes à la fréquence  $2\omega$  et  $0$ . La composante à la fréquence  $0$  n'est pas considérée comme une radiation car elle correspond à un champ statique. La composante à  $2\omega$  est appelée diffusion hyper-

Rayleigh (DHR). C'est cette radiation qui est à l'origine de la GSH.

Considérons maintenant deux molécules à distribution de charge asymétrique côte à côte suffisamment proches (à une distance bien inférieure à une longueur d'onde) et orientées dans la même direction. Quand ces molécules seront soumises à un rayonnement optique, le mouvement de leur nuage électronique sera identique et dans ce cas, les radiations hyper-Rayleigh en résultant seront en phase. La radiation effective verra alors sa puissance quadrupler. En revanche dans la situation où les deux molécules sont placées de façon antiparallèles, les rayonnements hyper-Rayleigh seront déphasés et vont s'annuler (voir figure 1.12). On retrouve bien la condition de la noncentrosymétrie que nous avons introduite dans la section 1.1.4. On peut généraliser cette situation pour N molécules.



**FIG. 1.12** – Molécules à distribution de charge asymétrique placées côte à côte de façon parallèle (en haut) : interférence constructive des diffusions hyper-Rayleigh. Molécules placées côte à côte de façon antiparallèle (en bas) : interférence destructive des diffusion hyper-Rayleigh, le signal est annulé.

### Importance de l'ordre dans le matériau : sommation cohérente et génération de second harmonique

Dans le cas de la fluorescence induite par ADP un ensemble de molécules peut être considéré comme un ensemble de sources indépendantes, car ces molécules émettent de la fluorescence avec une phase aléatoire. En revanche, la phase du second harmonique généré est liée à celle de l'excitation de départ. Dans ce cas, la puissance du second harmonique généré dépend de la distribution spatiale des molécules mais aussi de celle du champ d'excitation.

Pour obtenir une réponse macroscopique cohérente de GSH par un ensemble de molécules nonlinéaires excitées par un rayonnement de pulsation  $\omega$ , il est nécessaire que les ondes de second harmonique rayonnées par les différentes molécules interfèrent de manière constructive. Considérons un ensemble de N

molécules dans un volume  $V$  petit devant la longueur d'onde d'émission. Le signal de second harmonique détecté en un point  $M$  situé loin des molécules correspond à la somme des champs de second harmonique rayonnés par chaque dipole  $\mu_n$ . Le champ total rayonné correspond alors à la somme :

$$\mathbf{E}_{2\omega}(M, t) = \sum_{n=1}^N \mathbf{E}_{2\omega,n}(M, t) \quad (1.111)$$

La puissance du signal rayonné est proportionnelle au carré du champ. On obtient :

$$P_{2\omega} \propto |\mathbf{E}_{2\omega}(M, t)|^2 = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \mathbf{E}_{2\omega,n} \mathbf{E}_{2\omega,m}^* \quad (1.112)$$

Cette expression peut se décomposer en deux termes :

$$P_{2\omega} \propto \left[ \underbrace{\sum_{n=1}^N \mathbf{E}_{2\omega,n} \mathbf{E}_{2\omega,n}^*}_{P_1^{2\omega}} + \underbrace{\sum_{n=1}^N \sum_{m \neq n}^N \mathbf{E}_{2\omega,n} \mathbf{E}_{2\omega,m}^*}_{P_2^{2\omega}} \right] \quad (1.113)$$

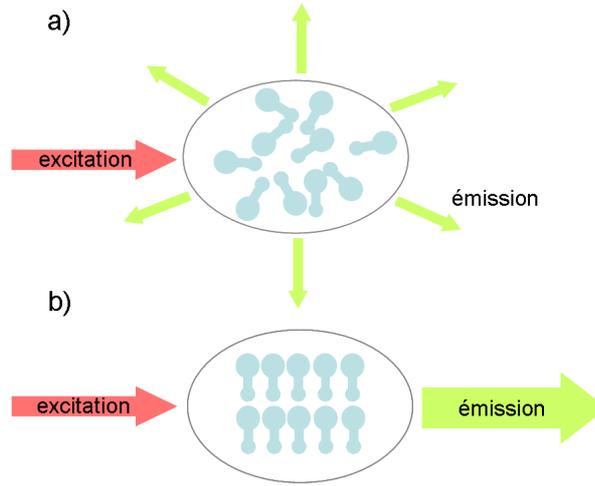
### Emission incohérente : DHR

Dans le cas où les molécules sont orientées aléatoirement le terme  $P_2^{2\omega}$  est nul, la puissance du rayonnement diffusé est donné par le terme  $P_1^{2\omega}$  qui correspond à la somme incohérente des rayonnements diffusés par chaque dipole indépendant. C'est la diffusion hyper-Rayleigh. La puissance totale a une dépendance linéaire en  $N$ .

### Emission cohérente : GSH

Dans la cas où toutes les molécules sont orientées dans une même direction, le terme  $P_2^{2\omega}$  est non-nul, la puissance totale émise a une dépendance en  $N^2$ . C'est la génération de second harmonique. Dans ce cas, la phase du rayonnement hyper-Rayleigh pour chaque molécule est fixée par la phase du champ d'excitation et génère un rayonnement cohérent. En général  $N$  est très grand et l'intensité de la DHR devient alors rapidement négligeable devant celle de la GSH.

Pour produire efficacement un signal de GSH il existe donc deux conditions : les molécules en jeu doivent être capables de générer individuellement un rayonnement de second harmonique et elles doivent être globalement orientées de manière à ce que ces rayonnement se somment de façon cohérente.



**FIG. 1.13** – Diffusions hyper-Rayleigh à partir d'un ensemble de  $N$  molécules. (a) Cas de molécules orientées aléatoirement : les diffusions hyper-Rayleigh interfèrent de façon incohérente, la puissance du rayonnement émis varie linéairement en fonction de  $N$ , (b) cas de molécules orientées parallèlement : les diffusions hyper-Rayleigh interfèrent de façon cohérente, la puissance du rayonnement émis varie quadratiquement en fonction de  $N$ , c'est la génération de second harmonique.

### GSH sous un faisceau focalisé

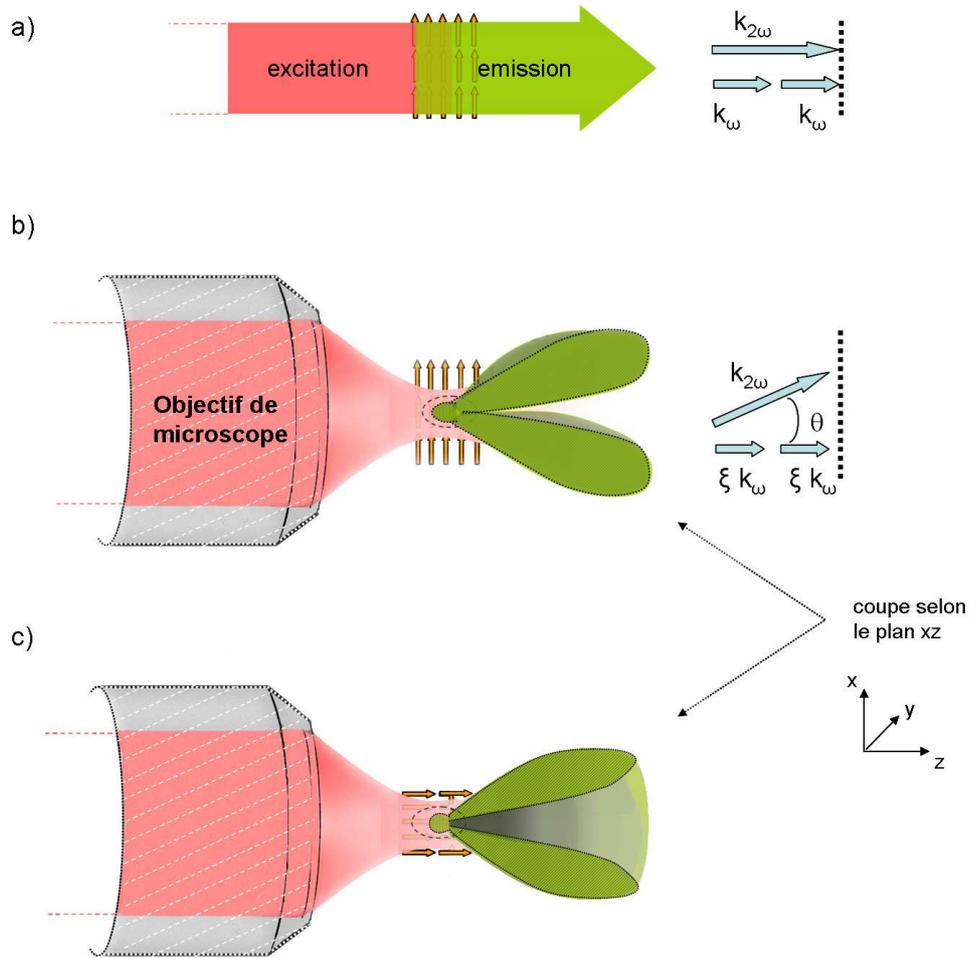
Dans le cas de la microscopie de second harmonique, le champ incident est fortement focalisé sur les molécules nonlinéaires. Moraux et *al* montrent que l'on peut alors écrire la puissance de la GSH pour  $N$  molécules (que nous avons exprimée par l'équation 1.109 dans le cas d'une seule molécule), sous la forme [58] [59] :

$$P_{GSH} = \frac{1}{2} N^2 \Theta \sigma_{GSH} I_\omega^2 \quad (1.114)$$

$\Theta$  est le paramètre de structure angulaire, il dépend de l'orientation des dipôles moléculaires qui sont responsables de la GSH.  $\Theta$  vaut 1 pour un dipôle unique ; pour une distribution de dipôles,  $\Theta$  est en général inférieur à 1 et s'annule dans un milieu centrosymétrique.  $\Theta$  prend aussi en compte la polarisation de la lumière incidente. Il gère la variation angulaire de  $P_{GSH}$  car il est fonction du déphasage de Gouy [54]. Ce dernier représente le décalage de phase dû au fait que dans un faisceau focalisé la phase n'est plus uniformément distribuée le long de l'axe de propagation. En passant par la focale, la phase d'un faisceau focalisé subit une variation abrupte mais continue de  $\pi$ . On peut approximer le champ électrique d'un faisceau de fréquence  $\omega$  fortement focalisé se propageant dans la direction  $z$  et polarisé dans la direction  $\hat{\varepsilon}$  sous la forme :

$$\mathbf{E}_x = -iE_\omega \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{w_p^2} - \frac{z^2}{w_z^2} + i\xi k_\omega z\right) \hat{\varepsilon} \quad (1.115)$$

où  $w_p$  et  $w_z$  sont respectivement les dimensions radiale et axiale du faisceau au point focal,  $\hat{\varepsilon}$  est un vecteur unitaire dans le plan x-y, et  $\xi$  représente la réduction du vecteur de propagation axiale dû au déphasage de Gouy.



**FIG. 1.14** – (a) Génération de second harmonique par un ensemble de molécules dipolaires éclairées par un faisceau laser collimaté. La génération de second harmonique se propage suivant l'axe d'excitation dû à l'accord de phase. (b) et (c) génération de second harmonique par un ensemble de molécules dipolaires éclairées par un faisceau laser focalisé. La génération de second harmonique se propage hors axe dû à l'accord de phase influencé par le déphasage de Gouy  $\xi$ . Dans le cas (a) et (b) les molécules pointent suivant la direction x, dans le cas (b) elles pointent suivant la direction z. Pour les images (b) et (c) seules les parties correspondant à  $y > 0$  sont représentées.

C'est le phénomène d'accord de phase qui donne l'allure du signal de GSH. Considérons par exemple un ensemble de molécules capables de générer un signal de second harmonique, distribué parallèlement les unes par rapport aux autres de façon à créer un milieu noncentrosymétrique favorable pour la SGH. Si nous dirigeons un faisceau collimaté sur cet ensemble de molécules (voir figure 1.14) celles-ci vont diffuser

de manière cohérente et la GSH sera suivant la direction du champ d'excitation : sa puissance sera bien collimatée. Dans la configuration de la figure 1.14-a, pour assurer l'accord de phase défini dans l'équation 1.66, le photon de second harmonique, dont le vecteur d'onde correspond à deux fois le vecteur d'onde du photon d'excitation, doit se propager dans la même direction que les photons de l'excitation. Cependant la forme du faisceau d'illumination représenté sur la figure 1.14-a ne correspond pas à la géométrie utilisée dans la microscopie biphotonique où le faisceau est focalisé sur l'échantillon à travers un objectif de microscope. Les directions d'illumination hors axes comprises dans la cône de focalisation vont ralentir la phase axiale globale. Le décalage de phase en résultant au niveau du point focal correspond au déphasage de Gouy. La conséquence est que, au lieu de se propager selon l'axe optique, le signal de GSH se propage hors axe en formant deux lobes symétriques ((voir figure 1.14-b) ou un cône (voir figure 1.14-c). Cela peut de nouveau s'expliquer par le phénomène d'accord de phase : comme la phase du faisceau d'excitation a été retardée au niveau du point focal, son vecteur d'onde axial effectif a diminué et s'écrit comme  $\xi k_\omega$  où  $\xi$  est le paramètre caractérisant le déphasage de Gouy. On a en général  $\xi < 1$ , or le vecteur d'onde du signal de GSH correspond à  $k_{2\omega}$ . L'accord de phase selon l'axe optique fait que le signal de GSH se propage dans une direction faisant un angle  $\theta \approx \pm \cos^{-1} \xi$ .

---

### Processus fondamentaux et techniques expérimentales.

---

***Résumé :** Nous présentons les processus de photopolymérisation et de photoisomérisation mis en jeu dans la réalisation des mémoires optiques et des microsystèmes stimulables. La technique de spectroscopie pompe-sonde que nous avons mise en place est utilisée pour étudier la photoisomérisation dans le cas précis de la molécule DR1 employée dans la réalisation des mémoires optiques.*



Dans ce chapitre nous allons décrire les processus expérimentaux intervenant dans notre étude, à savoir la photopolymérisation et la photoisomérisation, ainsi que les techniques utilisées pour étudier la dynamique d'excitation de la molécule DR1 utilisée dans le stockage optique d'information.

Nous commencerons par présenter la photopolymérisation en nous intéressant au phénomène de photoinitiation de l'Irgacure 369 à la base de la réalisation des microsystèmes stimulables. Ensuite nous présenterons la photoisomérisation, en étudiant le cas de la molécule DR1. Nous décrirons le dispositif de spectroscopie résolue en temps que nous avons mis en place pour étudier la photoisomérisation de celle-ci. Nous présenterons les résultats d'absorption transitoire que nous avons obtenus pour essayer de mieux comprendre les mécanismes mis en jeux.

## 2.1 Description de la photopolymérisation.

Les matériaux photopolymérisables sont généralement composés d'un ou plusieurs monomères (petite molécule qui s'attache à ses semblables pour former le polymère) et d'un système photo-amorceur qui déclenche la réaction de polymérisation en produisant des espèces réactives via l'absorption de la lumière. Ces espèces réagissent avec les monomères pour former le premier élément de la chaîne polymérique que l'on appelle macromolécule ou macroradical. Celui-ci peut alors s'attacher à d'autres monomères pour former les chaînes de polymères. Les polymères ainsi formés ont une grande énergie de cohésion, d'où la solidification de la résine. Cette solidification se traduit par un changement d'indice de refraction qui peut être utilisé pour réalisation d'éléments d'optique intégrée.

Il existe deux types de photopolymérisation : la photopolymérisation radicalaire (par exemple dans le cas des acrylates) et la photopolymérisation cationique (par exemple dans le cas des réactions d'ouverture de cycle d'époxy). La photopolymérisation que nous avons utilisée est la photopolymérisation radicalaire. Elle se déroule en trois étapes : premièrement l'amorçage ou photo-initiation, puis la propagation et enfin la terminaison. L'amorçage se fait par l'activation d'une molécule de monomère (M) par le photo-initiateur (PI). Le photo-initiateur excité par l'absorption d'un photon génère un radical (R) (espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe). Ce radical peut alors réagir avec un monomère et former le macroradical qui est lui aussi capable de réagir avec d'autres monomères. La propagation se fait donc par additions successives de monomères à ce macro-radical. La terminaison correspond à la fin de la croissance de la chaîne de polymère. Elle peut se faire sous trois formes : par recombinaison, par dismutation ou par occlusion. Dans le cas de la recombinaison les deux

macroradicaux forment une liaison covalente, on n'a plus d'électrons non appariés et le processus s'arrête. Dans le cas de la dismutation les deux macro-radicaux donnent lieu à une réaction de transfert d'hydrogène et se recombinent. L'occlusion apparaît surtout dans les milieux visqueux, elle correspond au cas où le centre actif se trouve piégé dans le milieu empêchant la chaîne de croître. Le schéma de la figure 2.1 présente les différentes étapes de la polymérisation radicalaire.

Parfois le monomère peut contenir plusieurs fonctions réactives ; dans ce cas, un réseau polymérique réticulé peut être formé. Il est également possible d'ajouter un agent réticulant dans le mélange photopolymérisable pour créer un réseau réticulé. Il faut différencier la photopolymérisation de la photoréticulation, cette dernière nécessitant l'absorption d'un photon pour chaque étape de la propagation.

Intéressons nous pour la suite à la première étape de la photopolymérisation, à savoir la photo-initiation. La photopolymérisation débute par l'absorption d'un photon qui va faire passer le photo-initiateur dans un état excité. L'absorption de la lumière par une molécule et l'évolution de ses états énergétiques en résultant sont généralement représentées par le diagramme de Perrin-Jablonski (figure 2.2). Les processus photophysiques peuvent être séparés en deux catégories :

#### 1. Les processus radiatifs :

-absorption d'un photon par la molécule dans son état fondamental

-émission d'un photon par un état excité :

- fluorescence
- phosphorescence

#### 2. Les processus nonradiatifs :

-conversion interne

-croisement intersystème

Les processus photochimiques qui aboutissent à la transformation de la molécule initiale (isomérisation, réaction de transfert d'électrons, processus de clivage, réarrangement, etc...) ont souvent lieu dans un état triplet (T) et moins couramment dans un état singulet (S). Les états singulets sont des états électroniques où la molécule possède deux électrons appariés et les états triplets correspondent aux états électroniques

où la molécule possède deux électrons non appariés d'un point de vue orbital et spin. Ces états possèdent, eux aussi, des sous-niveaux énergétiques vibrationnels ( $v$ ) ou rotationnels ( $j$ ) dus aux mouvements des noyaux.

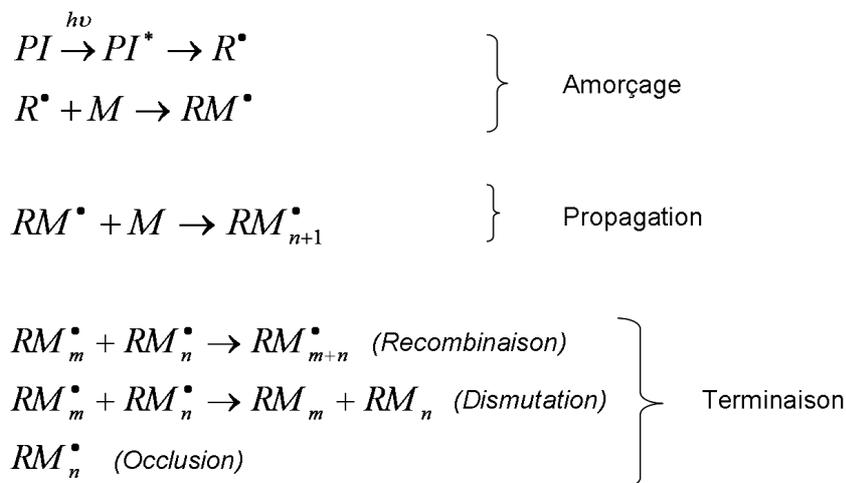


FIG. 2.1 – Différentes étapes de la polymérisation radicalaire. Le photo-initiateur excité est marqué par un (\*) et les espèces radicalaires par un (•)

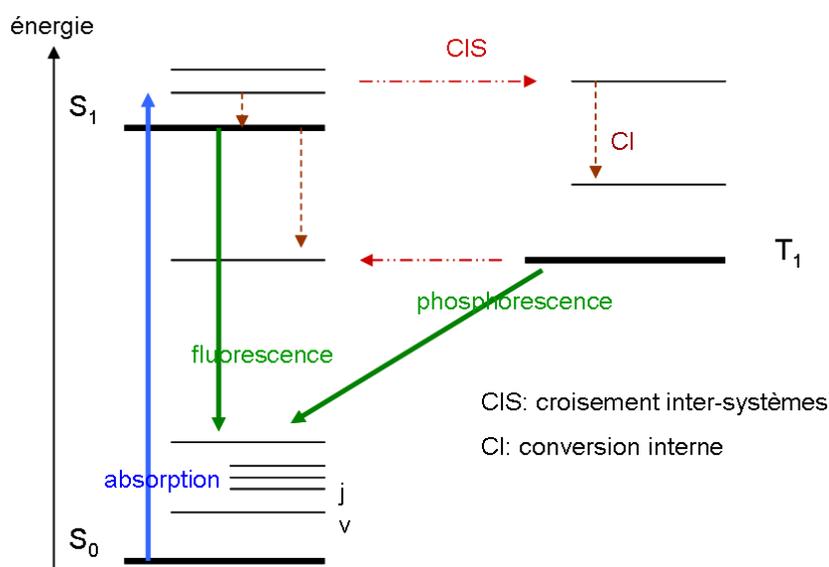


FIG. 2.2 – Diagramme de Perrin-Jablonski : réponse d'une molécule à l'absorption d'un photon.

## 2.2 Photo-initiation par l'Irgacure 369.

Une partie de nos études concerne la réalisation de micro-systèmes stimulables dans des élastomères nématiques par photopolymérisation radicalaire de monomères acrylates. La réaction de photopolymé-

risation débute par la photo-excitation de l'initiateur par absorption à deux photons. Nous utilisons un photoinitiateur UV. En général, les photoinitiateurs UV sont fabriqués à partir d'un chromophore benzoyl (voir figure 2.3) qui présente une bonne absorption dans le domaine des longueurs d'ondes concernées et une bonne réactivité photochimique. Le chromophore benzoyl comporte un groupement carbonyle présentant deux types de transition électronique : une transition  $n \rightarrow \pi^*$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) et une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ). Il possède deux types d'états triplets :  $\pi\pi$  et  $\pi\pi^*$ . La figure 2.4 représente les processus initiaux qui mènent à la production d'un polymère dans le cas d'un photoinitiateur UV radicalaire.

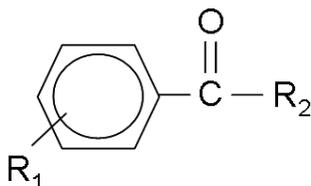


FIG. 2.3 – Chromophore de type benzoyl.

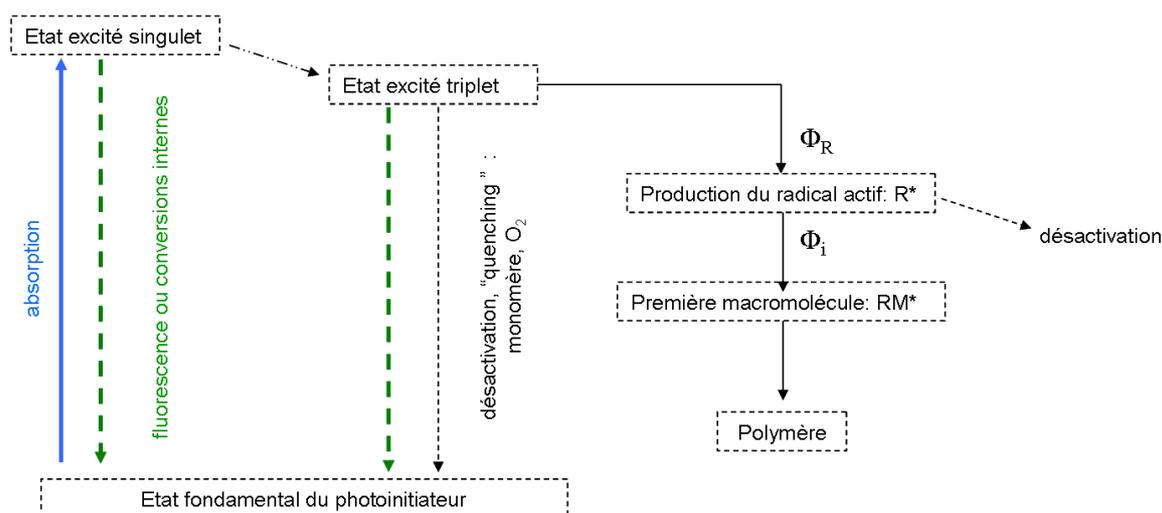
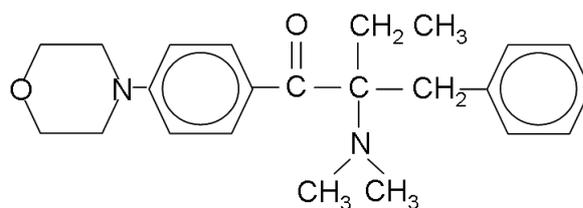


FIG. 2.4 – Processus initiaux se déroulant dans l'état excité d'un photo-initiateur UV radicalaire.  $\phi_R$  représente le rendement quantique de production du radical et  $\phi_i$ , représente le nombre de chaînes induites par photon absorbé, il traduit l'importance des phénomènes aboutissant à une photoinitiation sur les autres chemins possibles.

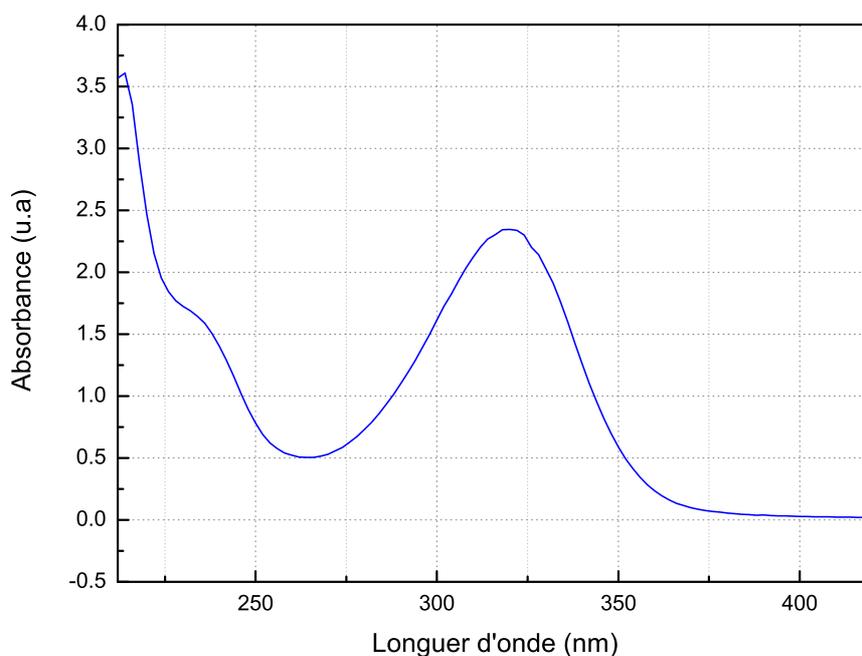
L'état triplet peut se désexciter en produisant le radical réactif. Celui-ci peut alors se lier avec un monomère pour débiter la chaîne polymérique ou se désactiver, par exemple, par recombinaison. On peut également assister à la désactivation de l'état excité triplet par un monomère ("monomère quenching") ou la désactivation par l'oxygène (" $O_2$  quenching").

Le photo-initiateur UV que nous avons utilisé est le 2-benzyl-2-(diméthylamine)-4'-morpholinobutyro-

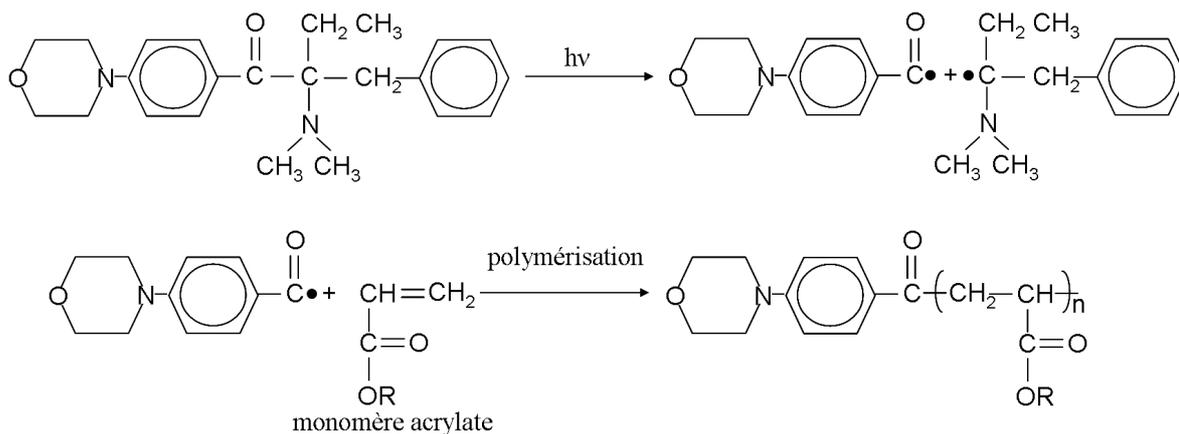


**FIG. 2.5** – Structure chimique de l'Irgacure 369.

phenone (Irgacure 369 - Ciba) dont la structure chimique est donnée dans la figure 2.5. Il s'agit un dérivé de cétone (composé carbonylé) construit sur le chromophore benzoyl. L'Irgacure 369 présente une grande efficacité d'initiation et une large absorbance dans la gamme des longueurs d'ondes de 300 nm à 400 nm (voir figure 2.6). Le mécanisme de réaction de l'Irgacure 369 est représenté sur la figure 2.7, il s'agit du  $\alpha$ -clivage suite à l'irradiation par la lumière UV.



**FIG. 2.6** – Courbe d'absorbance de l'Irgacure 369 dans l'acétonitrile.



**FIG. 2.7** – mécanisme de réaction de l’Irgacure 369 : rupture de la liaison C-C adjacent au premier carbone portant le groupe fonctionnel ( $\alpha$ -clivage)  $\rightarrow$  production du radical  $\rightarrow$  réaction avec le monomère  $\rightarrow$  polymérisation.

### 2.3 Description de la photoisomérisation.

Dans le troisième chapitre nous allons présenter la photostructuration de polymères fonctionnalisés pour la réalisation de mémoires optiques. C’est la photoisomérisation de chromophores azoïques que nous avons utilisée pour photostructurer le matériau. Nous avons exploité précisément la réorientation des molécules ayant lieu après un cycle de photoisomérisation.

Les isomères, des molécules possédant la même formule brute mais une structure différente, peuvent avoir des propriétés physiques, chimiques ou biologiques différentes. On peut distinguer les isomères de constitution qui possèdent des enchaînements d’atomes différents et les isomères de configuration qu’on appelle également stéréoisomères. Ce sont des molécules possédant le même enchaînements atomique avec une organisation spatiale des atomes qui est différente. Dans les stéréoisomères on distingue à nouveau deux groupes : les énantiomères et les diastéréoisomères. Les énantiomères sont des isomères de configuration qui sont des images-miroirs l’un de l’autre et les diastéréoisomères sont des isomères de configuration qui ne sont pas des énantiomères. Ce sont ces derniers qui nous intéressent.

Une molécule possédant une double liaison peut présenter une diastéréoisomérisation quand elle porte des groupements atomiques sur chacun des deux côtés de sa double liaison. La libre rotation autour de la double liaison n’étant pas possible, il en résulte une molécule plane ayant deux configurations que l’on appelle isomères Z et E. La configuration Z correspond au cas où les diastéréoisomères ont leurs groupes prioritaires du même côté du plan formé par la double liaison (perpendiculaire au plan de la molécule). La configuration E, correspond au cas où les diastéréoisomères ont leurs groupes prioritaires du côté opposé

l'un de l'autre. On parle également de l'isomérisation *cis-trans*, notation moins générale car il s'agit du cas où les deux groupements sur chacun des deux côtés sont les mêmes. L'isomère *cis* correspond alors à l'isomère Z et l'isomère *trans* à l'isomère E. Cependant cette terminologie est souvent adoptée pour le cas général.

Sur la figure 2.8 nous avons représenté un exemple de molécule avec une double liaison N=N. Les deux configurations ne sont pas identiquement stables. La forme E correspond à la configuration la plus basse en énergie, elle est donc plus stable. La forme Z correspond à une conformation repliée où les groupements prioritaires créent un encombrement : la molécule est alors déstabilisée et finit par se relaxer de nouveau vers un état E. C'est cette relaxation qui permet éventuellement d'induire une réorientation de l'axe moléculaire. L'excitation de l'état E vers l'état Z peut se faire en fournissant l'énergie nécessaire à la molécule par un faisceau lumineux (absorption d'un photon), dans ce cas ce processus s'appelle la photoisomérisation. En effet quand les molécules sont soumises à une excitation lumineuse polarisée elles encourent une photoisomérisation *trans-cis-trans* qui conduit à une réorientation moléculaire. Après excitation, pour se stabiliser, la molécule cherche à se désexciter thermiquement vers l'état *trans*. Suite à cette relaxation l'axe moléculaire pointe dans une direction aléatoire. Au bout de plusieurs cycles d'isomérisation la molécule se retrouve dans une direction où la lumière n'a plus d'effet sur elle, c'est à dire une configuration où l'axe moléculaire pointe dans une direction perpendiculaire à la polarisation de la lumière.

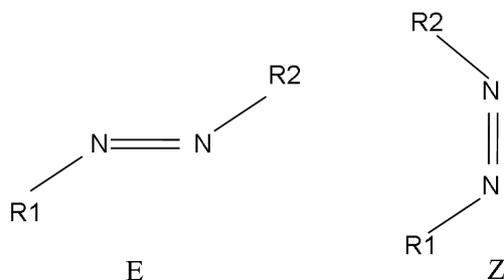


FIG. 2.8 – Isomère Z et E d'une molécule azoïques.

## 2.4 Photoisomérisation d'un dérivé d'azobenzène : étude par spectroscopie pompe-sonde de la molécule DR1.

Nous rappelons que la molécule DR1 fait partie de la famille des dérivés d'azobenzène à fort transfert de charge (azobenzènes substitués push-pull). Nous avons vu que ces molécules push-pull possèdent une

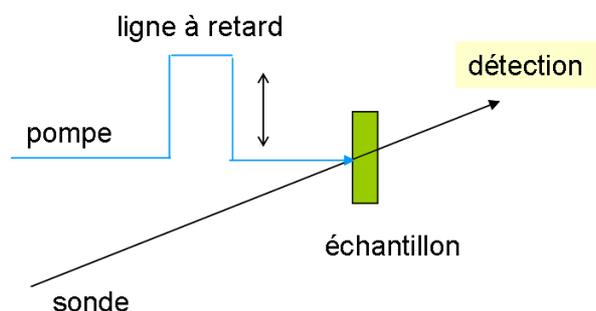
forte hyperpolarisabilité qui constitue un atout très important pour les applications en optique nonlinéaire quadratique (cf Chapitre 1 section 1.1.2). Elles possèdent également un fort moment dipolaire permettant de les orienter par champ électrique. On peut ainsi générer, dans les films de polymères fonctionnalisés par ce type de molécules, la non centrosymétrie nécessaire aux effets nonlinéaire du premier ordre. Ces dérivés d'azobenzène sont caractérisés par une photoisomérisation rapide et réversible. Dans l'état fondamental, la forme E est thermodynamiquement plus stable et la forme Z photoproduite peut retourner à la forme E par isomérisation thermique inverse. Du fait de leur remarquable propriété de photoisomérisation [60] les chromophores azoïques ont été l'objet de beaucoup d'études. Leur intégration dans les matrices polymères, permettant l'induction optique de biréfringence ou de dichroïsme, suscite beaucoup d'intérêt [61] [62].

Pour mieux décrire ce mécanisme de photoisomérisation qui nous permet de photostructurer la matière, nous avons étudié la molécule DR1 par la technique de spectroscopie pompe-sonde femtoseconde que nous avons développée au cours de cette thèse.

#### 2.4.1 Technique de spectroscopie pompe-sonde.

Pour étudier la dynamique des états excités lors de la photoisomérisation de la molécule DR1, nous avons utilisé la technique de spectroscopie pompe-sonde en mode non dégénéré.

Cette technique peut être décrite de la façon suivante : tout d'abord une première impulsion "pompe" vient exciter le système, ensuite une deuxième impulsion "sonde", spectralement large et retardée dans le temps, est envoyée sur l'échantillon. On caractérise alors la dynamique des états excités en mesurant les variations de transmission de la sonde pour différents retards entre celle-ci et la pompe.



**FIG. 2.9** – Schéma simplifié de l'expérience pompe-sonde non dégénéré. La ligne à retard permet d'introduire un retard entre la pompe et la sonde.

Nous avons donc besoin d'une impulsion pompe dont la longueur d'onde permet d'exciter la molécule pour déclencher la photoisomérisation et d'une impulsion sonde correspondant à un continuum spectral qui couvre la fenêtre des fréquences que nous voulons sonder.

Dans cette partie, nous commencerons par décrire la génération d'impulsions lasers ultracourtes, nécessaires pour sonder la matière au niveau des temps caractéristiques des dynamiques moléculaires. Nous expliquerons ensuite comment sont obtenues les impulsions pompe et sonde. Puis nous décrirons les méthodes employées pour caractériser ces impulsions. Nous présenterons également le dispositif expérimental et la nature du signal mesuré dans une expérience pompe-sonde.

#### **2.4.2 Source laser de l'expérience.**

La source lumineuse de l'expérience se compose de deux éléments : un premier laser femtoseconde et un amplificateur régénératif. Le laser femtoseconde est l'oscillateur Tsunami de Spectra-Physics. Le milieu de gain est un barreau de saphir dopé aux ions titane (Ti :Sa) pompé par un YAG doublé à 532 nm avec une puissance moyenne de 5W (Millenia, Spectra-Physics). Le Tsunami est accordable entre 670 nm et 1100 nm et génère des impulsions de 80 fs avec un taux de répétition de 80 MHz. Sa puissance moyenne de sortie est de 1.2W à 800 nm (15 nJ/pulse). Possédant la plus grande bande spectrale parmi les matériaux de l'état solide, avec sa grande section efficace de gain et sa très bonne conductivité thermique, le Ti :Sa est devenu le matériau le plus communément utilisé pour la génération d'impulsions laser ultracourtes. La génération des impulsions courtes est décrite dans l'annexe A. Le laser Tsunami génère des impulsions courtes dont la puissance crête est suffisamment élevée pour provoquer les phénomènes nonlinéaires comme l'ADP ou le GSH mais cette puissance est insuffisante pour générer le continuum spectral nécessaire aux expérience pompe-sonde. A cette fin les impulsions du Tsunami sont alors dirigées dans un amplificateur régénératif Spitfire de Spectra-Physics. Le milieu de gain est un barreau de Ti :Sa pompé par un laser YLF doublé à 527 nm et pulsé avec un taux de répétition de 5 kHz. La technique consiste à bloquer l'impulsion dans la cavité amplificatrice et à lui faire faire plusieurs allers-retours. Au bout d'un certain nombre d'allers-retours il faut extraire l'impulsion car les pertes devenant trop importantes, l'intensité de l'impulsion commence à diminuer. C'est un système de cellule de Pockels qui, en modifiant l'état de polarisation des impulsions, permet de les injecter dans la cavité ou de les extraire. À cause de l'existence du seuil d'endommagement du barreau de Ti :Sa l'impulsion est d'abord étirée temporellement par un étireur à réseau avant d'entrer dans la cavité. Elle est ensuite recomprimée à la sortie par un compresseur à réseau. L'amplificateur délivre finalement des impulsions

de 150 fs avec un taux de répétition de 5 kHz et une énergie par impulsion de 300  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , soit un taux d'amplification de 20 000.

### 2.4.3 Génération des impulsions pompe.

L'impulsion pompe est obtenue par génération de second harmonique à partir des impulsions délivrées par l'amplificateur Spitfire. Si on reprend l'équation 1.69 l'intensité de l'onde de second harmonique s'écrit :

$$I_{2\omega}(L) = \frac{(2\omega)^2 |\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|^2}{8\epsilon_0 c^3 n_\omega^2 n_{2\omega}} I_\omega^2 L^2 \text{sinc}^2(\Delta k L/2)$$

nous rappelons que  $\Delta k$  est l'accord de phase correspondant à  $\Delta k = 2k_\omega - k_{2\omega}$ . L'intensité est maximale quand  $\Delta k$  tend vers zéro. C'est la condition de parfait accord de phase. Elle implique que  $n_\omega = n_{2\omega}$ . Cette dernière condition ne peut pas être satisfaite dans un milieu à dispersion normale. Pour la satisfaire, on utilise un cristal birefringent. Dans un tel cristal, l'indice de l'onde extraordinaire dépend de l'angle  $\theta$  entre la direction de propagation et l'axe optique du cristal. On peut donc optimiser l'efficacité du processus en ajustant cet angle pour que l'indice de l'onde extraordinaire à la fréquence  $2\omega$  soit égal à l'indice de l'onde ordinaire à la fréquence  $\omega$  ( $n_e(2\omega) = n_o(\omega)$ ).

Dans notre cas, le cristal utilisé est le Béta Borate de Baryum (BBO) de 1,5 mm d'épaisseur ( $\theta = 29,2^\circ$ ) et la longueur d'onde incidente est de 800 nm ( $100\mu\text{J}/\text{pulsation}$ ). Nous obtenons des impulsions à 400 nm avec une efficacité de conversion de  $\sim 3\%$ .

### 2.4.4 Génération des impulsions sonde.

L'impulsion sonde correspond à un continuum spectral généré par automodulation de phase dans un cristal de Saphir. Elle permet de sonder l'échantillon sur une large bande spectrale. La possibilité d'élargir spectralement une impulsion a été démontrée par Alfano et Shapiro [63] ainsi que Bloembergen et Lallemand [64] vers la fin des années 1960. Similairement au cas de l'autofocalisation (voir Annexe A), l'automodulation de phase résulte de l'effet Kerr qui induit une dépendance de l'indice de réfraction du milieu en fonction de l'intensité de l'impulsion. Dans le cas général, on doit alors écrire :

$$n(r, t) = n_0 + n_2 I(r, t) \quad (2.1)$$

Ainsi l'indice du milieu va dépendre à la fois du profil temporel et du profil spatial de l'intensité. Si on considère pour simplification une onde plane se propageant dans un milieu non linéaire, on peut écrire le

champ à un temps  $t$ , après une propagation sur une distance  $z$  comme :

$$E(t, x) = E_0 e^{i(\omega_0 t - kz)}, \quad k = \frac{\omega_0}{c} n(t) \quad (2.2)$$

La fréquence instantanée définie comme la dérivée temporelle de la phase s'écrit :

$$\omega(t) = \frac{\delta}{\delta t} \phi(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} \frac{\delta n(t)}{\delta t} z \quad (2.3)$$

On peut alors définir une variation de fréquence :

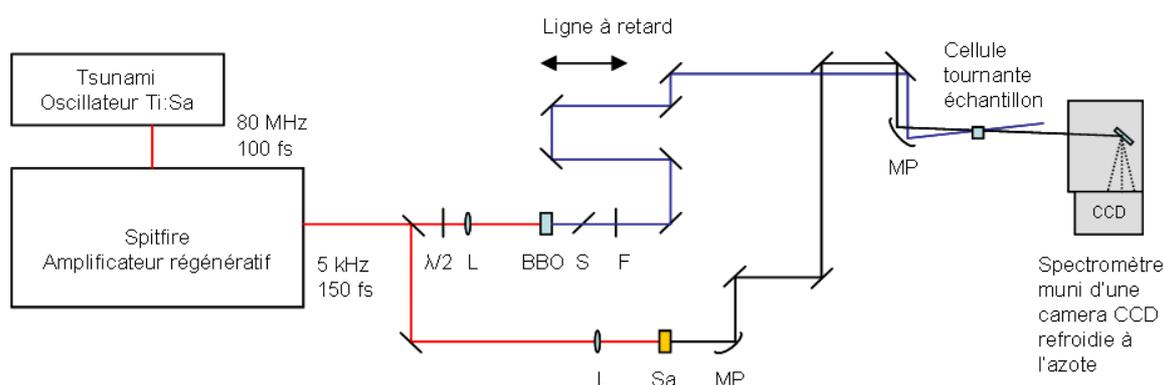
$$\Delta\omega = \omega(t) - \omega_0 = -\frac{\omega_0 n_2}{2c} \frac{\delta I(t)}{\delta t} z \quad (2.4)$$

On tire parti de cet élargissement pour générer le continuum spectral. L'élargissement est proportionnel à l'épaisseur du matériau traversé ainsi qu'à l'intensité et à la fréquence de l'impulsion. On peut donc augmenter cet effet en augmentant ces paramètres. Cependant l'augmentation de l'épaisseur du cristal peut induire une dérive de fréquences et une intensité trop importante peut causer des dommages dans le cristal. Elle peut également provoquer l'apparition d'inhomogénéités dans le profil spatial dues au phénomène de filamentation [65] [66].

#### 2.4.5 Configuration expérimentale.

Le dispositif expérimental des expériences pompe-sonde est présenté en figure 2.10. À la sortie de l'amplificateur Spitfire, 50% du faisceau est prélevé ( $150 \mu\text{J}/\text{pulsation}$ ) et est séparé en deux parties. Une petite portion ( $1.4 \mu\text{J}/\text{pulsation}$ ) est focalisée (lentille de focale  $f=150 \text{ mm}$ ) dans un cristal de saphir ( $1 \text{ mm}$ ) pour générer par automodulation de phase, le continuum qui sert de sonde. Le continuum exploitable s'étend de  $\sim 450 \text{ nm}$  à  $\sim 750 \text{ nm}$ . Un miroir parabolique hors d'axe ( $90^\circ$ ,  $f = 50 \text{ mm}$ ) placé après le cristal de saphir, permet de rendre le faisceau du continuum parallèle. L'autre partie du faisceau IR sert à générer l'impulsion pompe par doublage de fréquence dans un cristal de BBO ( $1.5 \text{ mm}$ ,  $\theta=29.2^\circ$ ). Le faisceau traverse d'abord une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) permettant de retrouver une polarisation  $p$ . Après génération de l'onde doublée, le restant d'infrarouge est éliminé par une séparatrice (S) (dichroïque) puis un filtre BG 18 (F). La ligne à retard (Newport, course de  $250 \text{ mm}$ , résolution de  $0.5 \mu\text{m}$ ), permettant d'introduire un retard entre la pompe et la sonde, est placée sur le trajet de la pompe. La pompe et la sonde sont focalisées sur l'échantillon avec un miroir parabolique hors d'axe ( $90^\circ$ ,  $f =$

100 mm). L'utilisation d'éléments en réflexion est privilégiée pour minimiser la dispersion de la vitesse de groupe. L'échantillon est porté par une cellule tournante (3000 tours /min) pour éviter d'éventuels effets thermiques ou de photoblanchiment. Derrière l'échantillon un diaphragme arrête le faisceau pompe et laisse passer le faisceau sonde qui est collimaté puis focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre. Il est alors dispersé par un réseau (300 traits/mm) et l'intensité spectrale est enregistrée sur une caméra CCD (Princeton Instruments, 1024x1024 pixels). Les données sont acheminées vers la carte PCI de l'ordinateur. Un programme Labview développé au laboratoire permet de commander la ligne à retard et se charge de l'acquisition des données.



**FIG. 2.10** – Schéma du montage. Le faisceau pompe est obtenu par doublage de fréquence dans un cristal de BBO (1.5 mm), le faisceau sonde est un continuum généré par automodulation de phase dans un cristal de Saphir (Sa) (1 mm). Les deux faisceaux sont focalisés sur l'échantillon par un miroir parabolique (MP) hors d'axe. Le signal (sonde) est dispersé dans un spectromètre puis détecté par une caméra CCD.

#### 2.4.6 Caractérisation des impulsions.

Dans une expérience pompe-sonde il est important de caractériser les impulsions. Par exemple, la durée des impulsions pompe impose la résolution temporelle des expériences et la dispersion de la vitesse de groupe qui apparaît dans l'impulsion sonde peut engendrer un écart temporel important entre les longueurs d'ondes "bleues" et les longueurs d'ondes "rouges", écart qu'il faudra alors corriger. Nous présenterons dans cette partie les différentes techniques que nous avons employées pour caractériser les impulsions. Nous verrons que ces techniques mettent également en jeu des effets nonlinéaires.

## Dispersion de la vitesse de groupe et dérive des fréquences.

Lorsque les impulsions courtes voyagent dans un milieu transparent, elles sont sujettes à la dispersion de la vitesse de groupes (DVG) : toutes les longueurs d'onde ne voyagent pas à la même vitesse. Cela est dû à la dépendance spectrale de l'indice de réfraction. Ce phénomène conduit à l'augmentation de la durée de l'impulsion lors de sa propagation, ce qui constitue un handicap important pour les expériences de spectroscopie pompe-sonde, ces dernières étant des expériences résolues en temps.

Considérons un paquet d'onde, le champ électrique correspondant  $E(t)$  est composé de deux termes : une fonction enveloppe et une fonction de phase qui oscille à une pulsation moyenne  $\omega_0$ . Si on considère une impulsion gaussienne avant toute traversée d'un milieu dense, on peut écrire  $E(t)$  sous la forme :

$$E(t) = E_0 e^{-\left(2\ln 2 \frac{t^2}{\tau^2}\right)} e^{i\omega_0 t} \quad (2.5)$$

où  $\tau$  est la durée à mi-hauteur de l'impulsion.  $\Gamma = \frac{2\ln 2}{\tau^2}$  est nommé facteur de forme.

Écrivons maintenant le champ dans le domaine spectral en calculant la transformée de Fourier. On obtient :

$$E(\omega) = E'_0 e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma}} dt, \quad E'_0 = \frac{E_0 \Delta \tau}{\sqrt{2\ln 2}} \quad (2.6)$$

Après propagation sur une distance  $z$ , le spectre de cette impulsion se trouve modifié par une phase  $k(\omega)z$  :

$$E(\omega, z) = E(\omega) e^{ik(\omega)z} \quad (2.7)$$

avec  $k(\omega)$  qui est maintenant un facteur dépendant de la fréquence.

On peut développer  $k(\omega)$  sous la forme d'une série de Taylor en supposant que  $\Delta\omega \ll \omega_0$  :

$$k(\omega) = k(\omega_0) + k'(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}k''(\omega - \omega_0) + \dots \quad (2.8)$$

avec

$$k' = \left( \frac{dk(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega_0} \quad (2.9)$$

$$k'' = \left( \frac{d^2k(\omega)}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} \quad (2.10)$$

En remplaçant alors  $k(\omega)$  dans l'équation 2.7 on peut écrire :

$$E(\omega, z) = E'_0 \exp \left[ -ik(\omega_0) - ik'z(\omega - \omega_0) - \left( \frac{1}{4\Gamma} + \frac{i}{2}k'' \right) (\omega - \omega_0)^2 \right] \quad (2.11)$$

L'évolution temporelle s'obtient en calculant la transformée de Fourier inverse de  $E(\omega, z)$ . On obtient :

$$\varepsilon(t, z) = E'_0 \sqrt{\frac{\Gamma(z)}{\pi}} \exp \left[ i\omega_0 \left( t - \frac{z}{v_\phi(\omega_0)} \right) \right] \exp \left[ -\Gamma(z) \left( t - \frac{z}{v_g(\omega_0)} \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

avec

$$v_\phi(\omega_0) = \left( \frac{\omega}{k} \right)_{\omega_0}, \quad v_g(\omega_0) = \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{\omega_0}, \quad \Gamma(z) = \frac{1}{\frac{1}{\Gamma} + 2ik''z} \quad (2.13)$$

$v_\phi$  présent dans le premier terme exponentiel de l'expression 2.12 est la vitesse de phase. Dans cette expression on voit que la phase est modifiée, cependant celle-ci n'étant pas une quantité mesurable, elle n'entraîne pas de conséquence observable. En revanche dans le deuxième terme on voit qu'après une propagation sur une distance  $z$  l'impulsion garde une enveloppe gaussienne et que son centre est déplacé temporellement par une quantité  $z/v_g$ , avec  $v_g$  correspondant à la vitesse de groupe. Cette enveloppe gaussienne est déformée pendant la propagation à cause de la dépendance de  $\Gamma(z)$  en  $\omega$  à travers l'expression de  $k''$  (cf équation 2.13) :

$$k''(\omega) = \left( \frac{d^2k(\omega)}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} = \frac{d}{d\omega} \left( \frac{1}{v_g(\omega)} \right) \quad (2.14)$$

$k''$  correspond à la dispersion des vitesses de groupe.

Écrivons  $\Gamma(z)$  sous la forme

$$\Gamma(z) = \frac{\Gamma}{1 + \zeta^2 z^2} - i \frac{\Gamma \zeta z}{1 + \zeta^2 z^2}, \quad \zeta = 2\Gamma k'' \quad (2.15)$$

Si on remplace  $\Gamma(z)$  dans l'équation 2.12, on obtient :

$$\varepsilon(t, z) \propto \exp \left[ -\frac{\Gamma}{1 + \zeta^2 z^2} \left( t - \frac{z}{v_g} \right)^2 + i \frac{\Gamma \zeta z}{1 + \zeta^2 z^2} \left( t - \frac{z}{v_g} \right) \right] \quad (2.16)$$

En observant la partie réelle on voit une fonction gaussienne retardée avec le nouveau facteur de forme :

$$\frac{\Gamma}{1 + \zeta^2 z^2} \quad (2.17)$$

L'expression 2.17 est toujours inférieure à  $\Gamma$ , inversement proportionnelle à durée de l'impulsion. Ce qui signifie que la durée de l'impulsion est toujours augmentée pendant la propagation.

Intéressons nous maintenant à la fréquence angulaire instantanée  $\omega_t$  définie comme la dérivée temporelle de la phase. Pour une impulsion gaussienne simple, de la forme de l'expression 2.5, la phase, correspondant à la partie imaginaire, s'écrit  $\omega_0 t$ . On a donc pour la fréquence angulaire instantanée :

$$\omega(t) = \frac{\delta\phi}{\delta t} = \omega_0 \quad (2.18)$$

Or dans l'équation 2.16 la dérivée temporelle de la partie imaginaire est une expression dépendant linéairement du temps :

$$\omega(t) = \frac{2\Gamma\zeta z}{1 + \zeta^2 z^2} \quad (2.19)$$

C'est ce qu'on appelle la dérive des fréquences ou "chirp". Les fréquences sont donc linéairement réparties dans l'impulsion de telle sorte que pour une dispersion positive  $k'' > 0$ , les basses fréquences voyagent plus vite que les hautes fréquences.

En général on a l'habitude d'exprimer la dispersion de vitesse de groupe en termes de longueur d'ondes. Pour une impulsion traversant un milieu transparent et isotrope avec  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  et  $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega n(\omega)}$ , on a alors

$$k' = \frac{-\lambda}{c} \frac{dn}{d\lambda} + \frac{n}{c} \quad (2.20)$$

et la DVG s'écrit

$$k'' = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (2.21)$$

La dispersion sera donc positive ou négative selon le signe de  $\frac{d^2 n}{d\lambda^2}$ . La plupart des composants optiques introduisent une dispersion positive. Afin de compenser cette DVG positive, des dispositifs optiques spécifiques ont été mis en place afin d'avoir une DVG globale négative. La solution couramment employée dans ce but est un système de quatre prismes identiques [67] [63]. Pour corriger la DVG le système joue sur la dispersion angulaire des différentes longueurs d'onde présentes dans l'impulsion et modifie leur trajectoire. Il existe également des dispositifs à réseaux pour corriger la DVG [68].

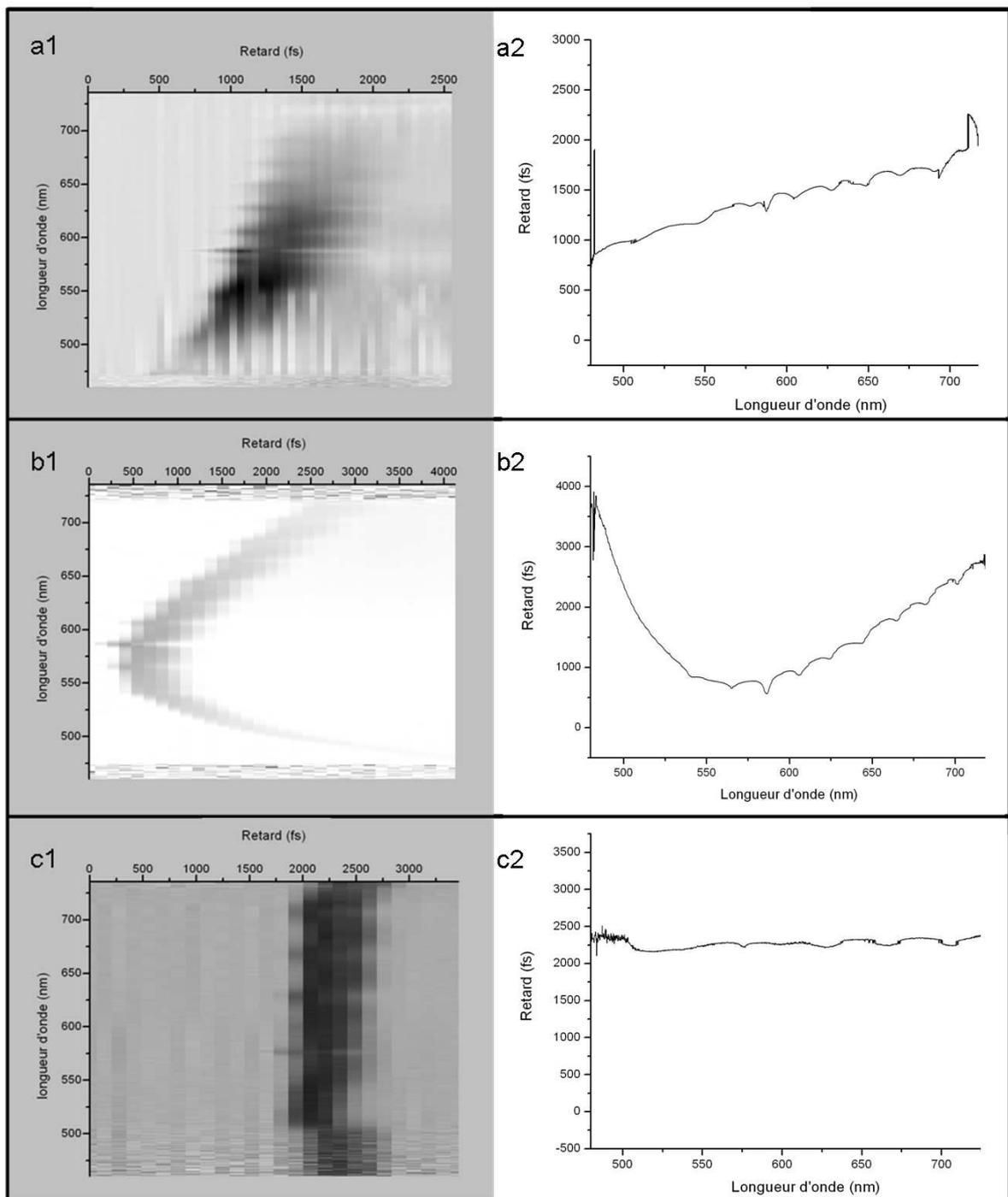
## Dérive des fréquences dans les impulsions sondes.

Pour caractériser les impulsions sonde, nous avons utilisé la technique d'absorption à deux photons (ADP) dans un cristal de ZnS qui est un semi conducteur à grande bande interdite (gap). La méthode consiste à faire coïncider dans le cristal de ZnS le faisceau sonde et le faisceaux pompe, ce dernier traversant une ligne à retard. Le gap du ZnS ( $E_g=3.7$  eV) est tel qu'un seul photon de la pompe ou un seul photon du continuum composant la sonde, ne possède pas une énergie suffisante pour franchir ce gap et être absorbé dans le cristal. En revanche si un photon de pompe et un photon de sonde arrivent simultanément dans le cristal, ils ont alors suffisamment d'énergie pour le franchir par ADP. Pour cette expérience, nous avons directement utilisé le montage expérimental du schéma 2.10 en remplaçant l'échantillon par un cristal de ZnS. Il s'agit ensuite d'observer la transmission différentielle de la sonde, en faisant varier le retard entre celle-ci et la pompe. On peut dans ce cas évaluer la dérive des fréquences dans l'impulsion sonde : les différentes longueurs d'onde voyageant à des vitesses différentes, l'absorption à deux photons dans le cristal de ZnS pour chaque longueur d'onde a lieu pour une position différente de la ligne à retard. La figure 2.11 représente l'intensité du faisceau sonde transmis en fonction du retard pour différentes longueurs d'ondes. Le premier cas (a) correspond à une situation où nous avons utilisé des lentilles en BK7 à la place des miroirs paraboliques. On voit qu'il y a une différence d'environ une picoseconde entre les longueurs d'ondes "bleues" et les longueurs d'ondes "rouges". Le second cas correspond à une situation où nous avons réalisé une compression du continuum par un double passage dans un compresseur à prisme. On observe un écart maximum de 3 ps entre différentes longueurs d'ondes. La dernière situation correspond à la configuration que nous finalement avons adoptée : le continuum n'est pas compressé mais les lentilles sont remplacées par des miroirs paraboliques hors d'axe ( $90^\circ$ ). La dérive est réduit à 200 fs. Cela met bien en évidence l'intérêt de l'utilisation d'une optique en réflexion pour minimiser la dispersion de la vitesse de groupe.

## Mesure de la durée des impulsions.

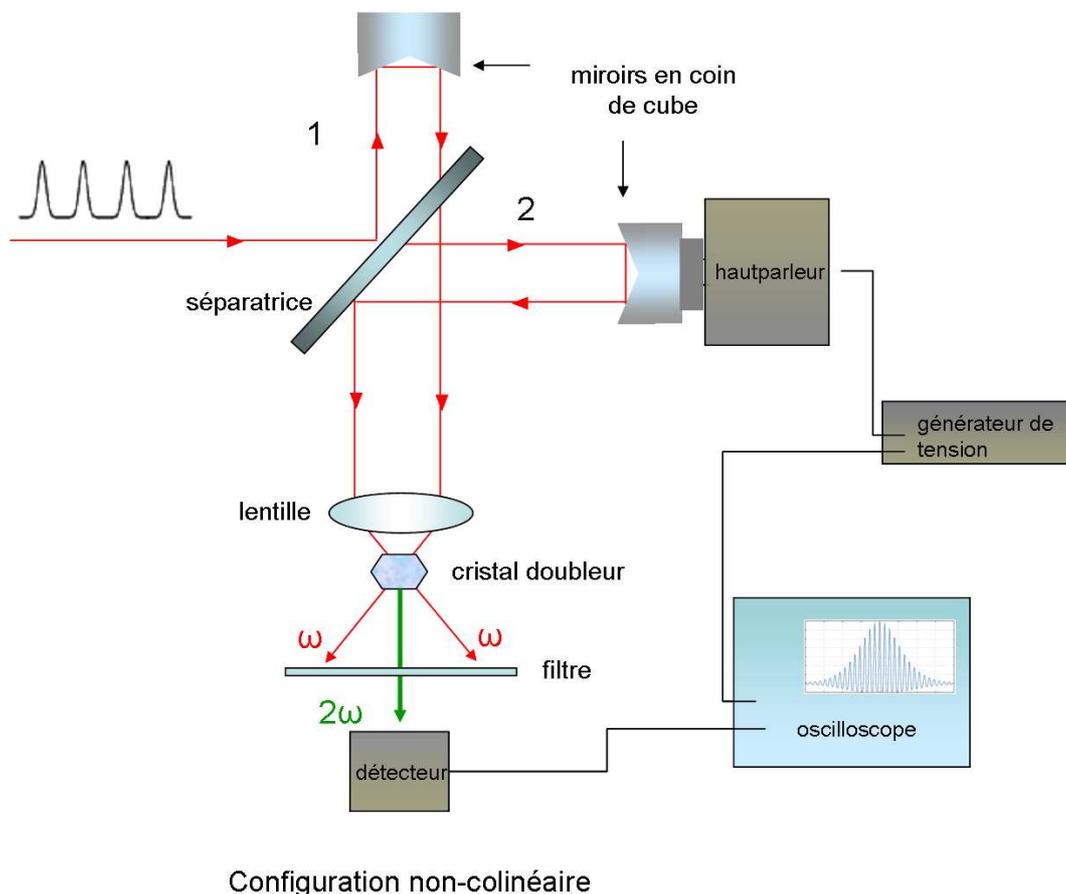
Les moyens électroniques classiques ne sont pas suffisamment rapides pour mesurer la durée des impulsions courtes subpicosecondes. Il est alors courant d'utiliser des techniques faisant appel au principe de corrélation optique, appelées autocorrélation. Nous allons présenter dans ce qui suit les méthodes d'autocorrélation que nous avons mises en place pour mesurer la durée des différentes impulsions.

Pour mesurer la durée des impulsions délivrées par la source nous avons utilisé un autocorrélateur inten-



**FIG. 2.11** – Spectre de transmission différentiel du continuum après traversée du ZnS en présence de la pompe pour différents retards ( $a_1, b_1, c_1$ ) et retard de groupe en fonction de la longueur d'onde ( $a_2, b_2, c_2$ ). Cas (a) : sans compression et après traversée de lentilles en BK7. Cas (b) : après traversée de lentilles en BK7 et avec compression par compresseur à prisme. Cas (c) : sans compression, les lentilles étant remplacées par des miroirs paraboliques.

symétrique. Le schéma de l'autocorrélateur est présenté sur la figure 2.12. Cela consiste tout d'abord à séparer, par une lame séparatrice, le faisceau laser en deux faisceaux d'égale intensité. Ensuite, les deux faisceaux se réfléchissent sur des miroirs en coin de cube de façon à sortir parallèle de l'interféromètre. Une lentille les focalise alors sur un cristal doubleur qui est placé de manière à satisfaire l'accord de phase.



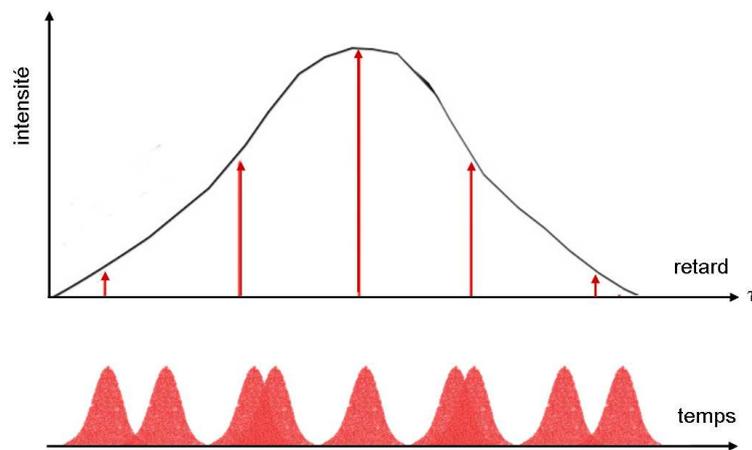
**FIG. 2.12** – Schéma de l'autocorrélateur intensimétrique (configuration non collinéaire).

Il s'agit dans notre cas d'un cristal de KDP de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Lorsque les impulsions qui avaient été séparées se recombinaient dans le KDP, un signal de second harmonique est généré à la coïncidence spatio-temporelle. Une fois la coïncidence obtenue on fait varier le délai temporel entre les deux impulsions grâce au coin de cube monté sur un support vibrant (haut-parleur). Le second harmonique qui est la signature de la coïncidence spatio-temporelle est détecté par une photodiode et le signal est envoyé sur un oscilloscope afin d'acquérir la fonction d'autocorrélation. Les impulsions ont une certaine durée donc la coïncidence n'est pas limitée à un instant mais elle est plus ou moins forte selon le délai existant entre les deux impulsions (voir figure 2.13). L'intensité détectée par la photodiode, en fonction du délai

$\tau$  entre les deux bras 1 et 2 de l'interféromètre, est de la forme :

$$S(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E(t-\tau)dt \propto \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau)dt \quad (2.22)$$

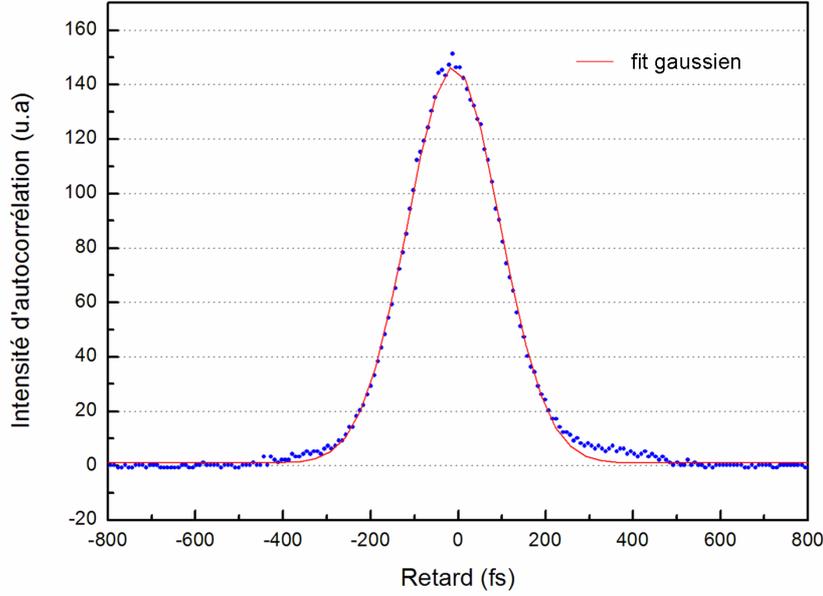
Cette fonction est appelée fonction d'autocorrélation. La mesure du déplacement  $\Delta x$  du coin de cube permet un étalonnage en temps ( $\Delta t = 2c\Delta x$ , avec  $c$  vitesse de la lumière). La fonction d'autocorrélation est ensuite ajustée par un profil temporel. La mesure de la durée à mi-hauteur permet alors de déduire la durée de l'impulsion en divisant par un facteur de déconvolution. Les deux formes de profil temporel les plus couramment utilisées pour les impulsion courtes sont le profil gaussien pour lequel le facteur de déconvolution est  $\sqrt{2}$  et la sécante hyperbolique pour laquelle le facteur vaut 1.55 [69].



**FIG. 2.13** – Principe de l'autocorrélation intensimétrique. Coïncidence des impulsions (en bas) et intensité d'autocorrélation en résultant (en haut).

### Durée des impulsions délivrées par la source

Il est intéressant de connaître la durée des impulsions délivrées par les sources lasers pour pouvoir vérifier leur stabilité au cours des expériences. La mesure par autocorrélation de la durée des impulsions délivrées par le Tsunami a montré que, pour un réglage de la cavité optimal, nous pouvons obtenir des impulsions de l'ordre de 80 fs. Pour les impulsions délivrées par l'amplificateur Spifire nous avons obtenu une durée d'impulsions de  $\sim 150$  fs. La figure 2.14 représente un exemple de fonction d'autocorrélation expérimental que l'on peut obtenir par cette méthode d'autocorrélation intensimétrique.



**FIG. 2.14** – Autocorrélation intensimétrique des impulsions délivrées par l’amplificateur Spitfire dans un cristal de KDP de  $100\ \mu m$  d’épaisseur. Les pointillés représentent les données expérimentales et la courbe, l’ajustement gaussien. La durée des impulsions obtenue par cette méthode est de  $\sim 148$  fs

**Durée des impulsions pompes.**

Après avoir caractérisé la dérive de fréquences dans l’impulsion sonde et la durée des impulsions délivrées par l’amplificateur régénératif, il nous reste à caractériser les impulsions pompe.

Les deux autocorrélateurs utilisés pour la mesure de la durée des impulsions de la source ne peuvent être utilisés dans le cas de la pompe à cause de la longueur d’onde de 400 nm qui constitue un problème pour le doublage de fréquence dans un cristal nonlinéaire. En effet il n’existe aucun cristal qui puisse doubler efficacement dans des fréquences correspondant à l’UV. Pour mesurer la durée des impulsions pompes nous avons utilisé, comme dans le cas de la sonde, la technique d’absorption à deux photons dans le cristal de ZnS. Dans ce cas le faisceau est séparé en deux et l’un des deux faisceaux traverse une ligne à retard. Les deux faisceaux se rejoignent ensuite dans le cristal de ZnS, l’un d’entre eux (le plus fort) étant modulé par un hacheur. Une photodiode couplée à un système de détection synchrone enregistre alors la transmission de l’autre faisceau. Le signal mesuré correspond à :

$$I_{transmise} = I_0 - I_{ADP} \tag{2.23}$$

avec  $I_0$  l'intensité du faisceau avant de passer dans le ZnS et  $I_{ADP}$  l'intensité de la lumière absorbée par ADP. Nous rappelons que l'un des deux faisceaux ne peut être absorbé en l'absence de l'autre, ainsi le signal obtenu correspond à un signal d'autocorrelation en configuration dégénérée et permet d'estimer la durée de l'impulsion. La durée que nous avons mesurée par cette méthode, pour les impulsions pompes, est de l'ordre de  $250fs$ .

#### 2.4.7 Signal mesuré et système de détection.

Le signal que nous acquérons lors de nos expérience pompe-sonde correspond à la transmission différentielle de la sonde ( $dT/T$ ). Celle-ci est donnée par la formule suivante :

$$\frac{dT}{T} = \log \left( \frac{I_s^{pump} - Background^{pump}}{I_s^{withoutpump} - Background^{withoutpump}} \right) \quad (2.24)$$

$I_s^{pompe}$  correspond à l'intensité de la sonde en présence d'excitation par la pompe,  $I_s^{sanspompe}$  correspond à celle en absence d'excitation,  $Background^{pompe}$  correspond à l'intensité collectée par la CCD après excitation par la pompe et en absence de sonde, finalement  $Background^{sanspompe}$  correspond à l'intensité collectée en absence d'excitation et de la sonde (bruit ou background). Pour obtenir ces séquences le programme commande un obturateur placé sur le trajet du faisceau pompe.

Dans le cas des mesures réalisées sur les molécules de DR1 nous avons étudié l'absorption transitoire. Nous traçons donc les spectres correspondant à  $-(dT/T)$  que l'on notera  $dA/A$  (A pour absorption).

Au cours des expériences réalisées sur les molécules, il est courant de rencontrer des problèmes de photodégradation. Par exemple, en subissant un grand nombre d'excitations, les molécules peuvent être bloquées dans un état noir à longue durée de vie : il s'agit d'un état qui ne peut pas faire de transition vers un état excité. Ces molécules deviennent alors invisibles pour la sonde, on parle de photoblanchiment. Les effet thermiques engendrés par les faisceaux lasers peuvent également fausser les résultats. Pour une bonne interprétation des expériences, il est donc important que les molécules se trouvent à l'état fondamental pour chaque excitation. Pour remédier à ces problèmes, il est possible d'utiliser des cuves à drainage ou des cellules tournantes, ces dernières permettant une économie de produit. C'est cette technique que nous avons adoptée. La cellule est composée de deux disques de silice fondue de 1 mm d'épaisseur séparés par un joint torique de 1 mm de diamètre, choisi pour résister au solvant employé. Elle est montée sur un mécanisme qui est composé d'un roulement à bille relié à un moteur électrique par

une courroie crantée. Le moteur fait tourner la cellule à une vitesse de 3000 tour/min (50 Hz). La cellule ayant un diamètre de 4 cm et deux impulsions étant séparées de 200  $\mu$ s, lorsque les faisceaux pompe et sonde sont focalisés près de la circonférence de la cellule, deux impulsions successives sont distantes de  $\sim 1,25$  mm. Les diamètres des faisceaux focalisés sont de l'ordre de centaines de microns, donc c'est une nouvelle zone de l'échantillon qui est excitée pour chaque impulsion.

#### 2.4.8 Résultats des tests pompe-sondes sur la molécule DR1.

Nous avons étudié la photoisomérisation de la molécule DR1 par le dispositif pompe-sonde que nous venons de décrire. La molécule DR1 est un azobenzène substitué push-pull. Il est donc intéressant de rappeler tout d'abord les propriétés de photoisomérisation de la molécule d'azobenzène (AB).

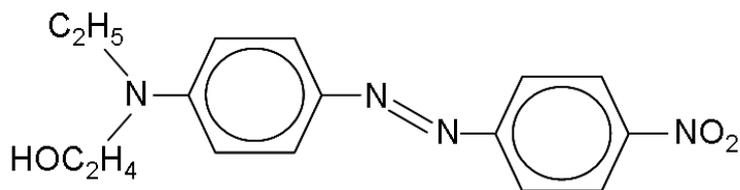


FIG. 2.15 – Structure chimique du DR1 (N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo)aniline).

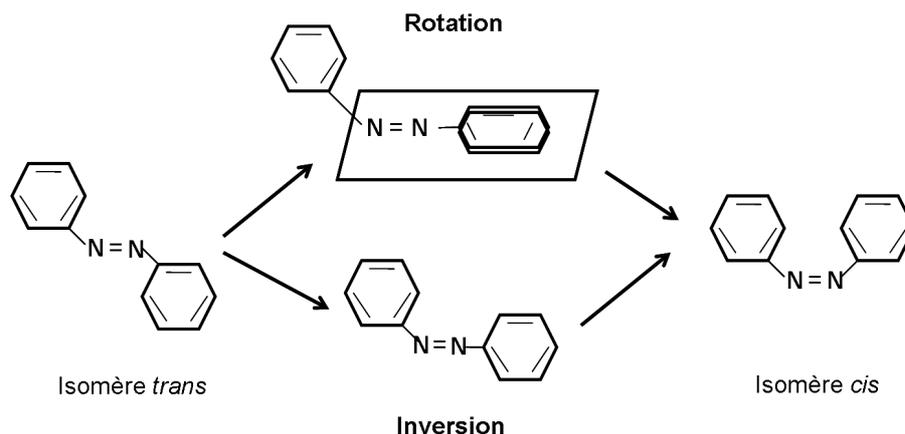
#### *Rappels sur les propriétés de photoisomérisation de la molécule d'azobenzène*

La photoisomérisation de l'azobenzène est assez bien étudiée. La réaction commence par l'excitation de la molécule vers un état de haute énergie, puis une cascade non radiative ramène la molécule à l'état fondamental, soit de la forme Z, soit de la forme E. Deux mécanismes d'isomérisation sont acceptés :

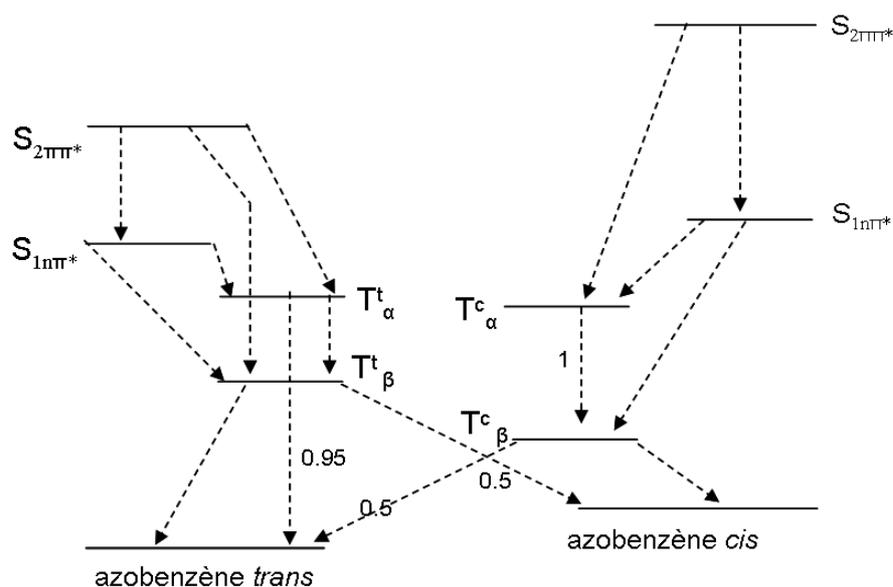
-le mécanisme d'inversion où l'un des cycles benzéniques se déplace latéralement dans le plan de la molécule,

-la rotation autour de la double liaison N=N, celle-ci devenant possible une fois l'électron excité car la liaison n'est alors plus rigide [60] (voir figure 2.16).

Dans la molécule d'AB l'état excité le plus bas correspond à une transition  $n - \pi^*$ . Cette transition interdite par symétrie donne un faible pic d'absorption dans la région visible du spectre. C'est la transition  $\pi - \pi^*$  à caractère fortement permis qui est dominante. Elle produit un pic dans la région UV qui peut être 30 fois supérieur à celui de la transition  $n - \pi^*$  [70] [71]. La molécule d'AB présente également un second pic de nature  $\pi - \pi^*$  dans la région de plus haute énergie.



**FIG. 2.16** – Mécanisme de la rotation et de l'inversion au cours de l'isomérisation de la molécule d'azobenzène.



**FIG. 2.17** – Diagramme des niveaux d'énergies pour la photoisomérisation de la molécule d'azobenzène par l'intermédiaire du triplet [72].

En se basant sur le modèle de Fischer *et al*, Lemaire *et al* ont proposé en 1974, un mécanisme pour l'isomérisation de la molécule d'AB, représenté sur le diagramme d'énergie de la figure 2.17 [72] [73]. Dans cette expérience, les niveaux triplets  $T_{\alpha}^t$  et  $T_{\alpha}^c$  des formes *trans* et *cis* ont été peuplés par transferts d'énergie triplet-triplet contrôlés par diffusion. Lemaire *et al* montrent alors que ces niveaux se désactivent de façon non radiative jusqu'à des niveaux  $T_{\beta}^t$  et  $T_{\beta}^c$ . Ils déterminent que ce sont ces niveaux  $T_{\beta}^t$  et  $T_{\beta}^c$  qui sont responsables de l'isomérisation. Ces derniers se désactivent vers les deux formes isomères

de l'AB avec une probabilité identique. Des études supplémentaires montrent, comme Lemaire *et al.*, qu'après excitation vers un état  $S_2$  ( $\pi\pi^*$ ) la molécule se désexcite de façon non radiative vers un état intermédiaire  $S_i$  ( $n\pi^*$ ) [74] [75]. Ils proposent que cet état  $S_i$  retourne à l'état fondamental, formant un état vibrationnellement excité à durée de vie longue ("état fondamental chaud"). Pendant ce processus les deux isomères à l'état fondamental sont formés via la désexcitation des espèces excités vers la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental par un processus d'intersection conique. L'état intermédiaire  $S_i$  est attribué avec circonspection à un état excité de l'isomère E qui se trouve torsadée. L'intersection conique correspond à l'ensemble des points où deux surfaces d'énergie potentielles, formées par les variations d'énergies produite par des petits changements de structures, sont dégénérées.

### *Propriétés de photoisomérisation de la molécule DR1*

Dans la molécule DR1, la plus haute orbitale occupée (HOMO-n) possède l'électron de valence (n) du doublet non liant de l'azote. La forme du HOMO-n est assez similaire dans le cas de la molécule d'AB et des AB substitués push-pull : dans ces deux cas elle est symétrique. En revanche la plus haute orbitale occupée  $\pi$  (HOMO- $\pi$ ) et la plus basse orbitale inoccupée  $\pi^*$  (LUMO- $\pi^*$ ) est asymétriquement localisée, respectivement, plus du côté électro-donneur et plus du côté électro-accepteur du système  $\pi$ , ce qui confère un caractère de fort transfert de charge à ces molécules substituées. Ceci peut avoir des conséquences sur l'identification de l'orbitale inoccupée de plus basse énergie. Par exemple, des études de fluorescence et d'absorption transitoire résolues en temps ont montré que pour la molécule de 4-nitro-4-(diméthylamino)-azobenzène (DMANAB), la forte substitution provoque l'inversion des niveaux  $\pi\pi^*$  et  $n\pi^*$  [76]. La courbe d'absorbance de la molécule de DR1 dans une solution d'acétone est représentée en figure 2.18. Elle présente deux bandes : une bande dans le visible avec un maximum d'absorption vers 490 nm et une bande dans l'UV avec un maximum vers 290 nm. En revanche, nous rappelons que la courbe d'absorbance de la molécule d'azobenzène comporte trois bandes. Ceci peut s'expliquer par le fait que le DR1 est un AB de type stilbène selon la classification donnée par Rau. C'est à dire que la substitution push-pull induisant la délocalisation asymétrique de la densité électronique, responsable du fort caractère de transfert de charge dans la transition  $\pi - \pi^*$ , provoque le décalage du pic  $\pi - \pi^*$  vers les grandes longueurs d'onde [77] [78]. D'un autre coté, la transition  $n - \pi^*$  n'est pas très affectée par la substitution. Comme nous l'avons signalé, l'orbitale n reste assez symétrique. La bande  $n - \pi^*$  de faible intensité se retrouve alors cachée sous la bande  $\pi - \pi^*$ . Poprawa-Smoluch *et al.* ont montré que dans la molécule

DR1, malgré le décalage vers les grandes longueurs d'onde de la bande  $\pi - \pi^*$ , on peut considérer que la transition  $n - \pi^*$  est toujours celle de plus basse énergie [79].

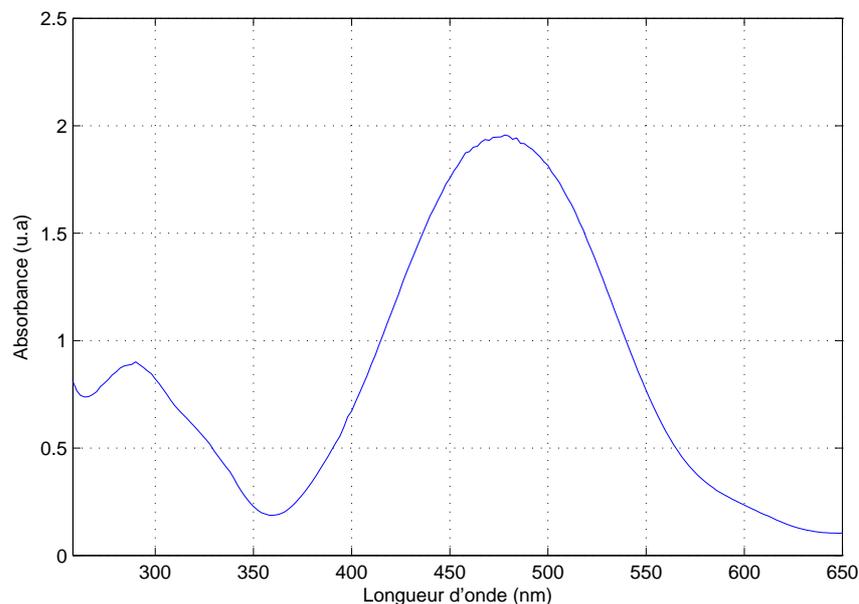
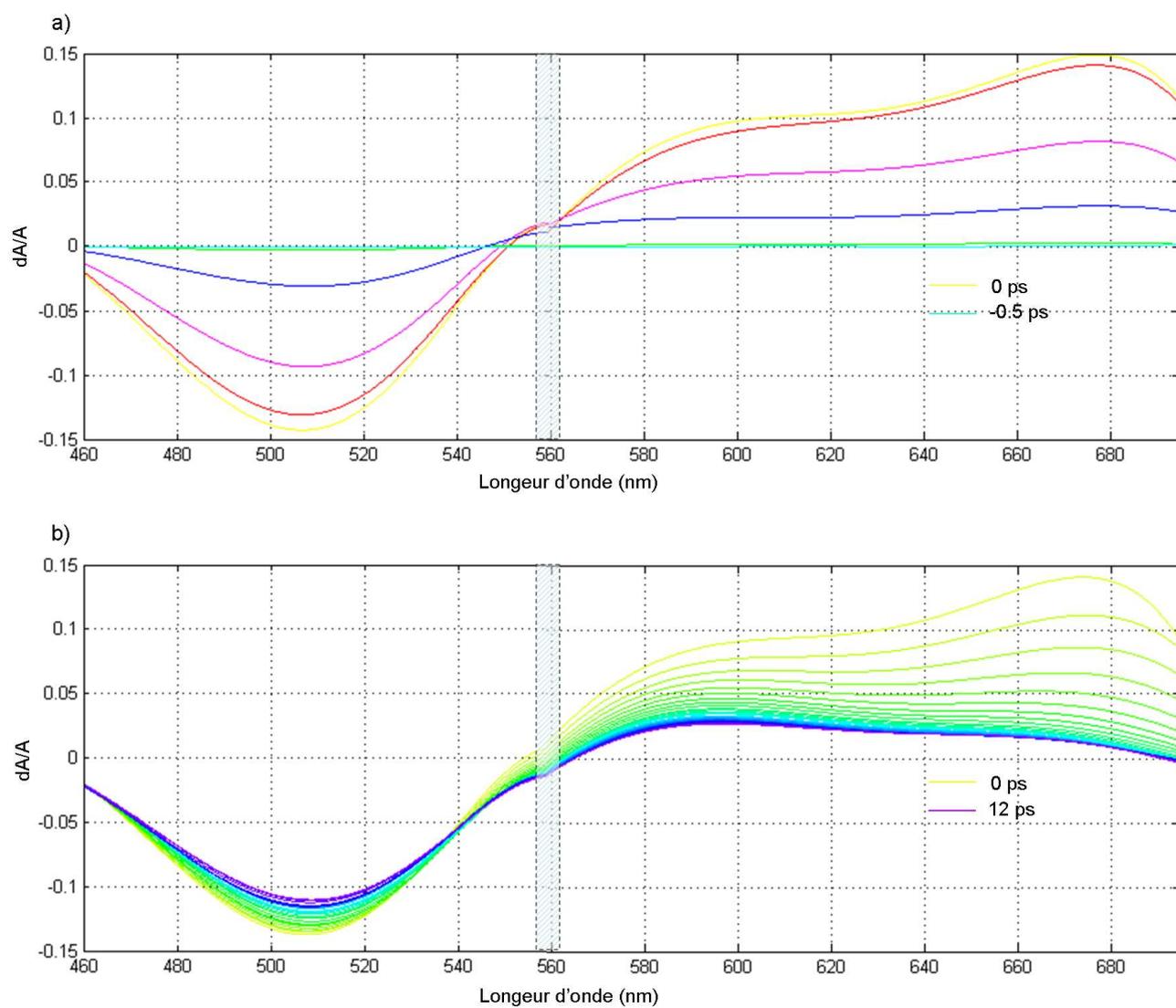


FIG. 2.18 – Spectre d'absorbance du DR1 dans l'acétone

### Spectres d'absorption transitoire

Nous avons mesuré les spectres d'absorption transitoire de la molécule DR1 en solution dans l'acétone. Ces spectres sont représentés sur la figure 2.19. La longueur d'onde de la pompe (400 nm) est située du côté des petites longueurs d'ondes par rapport au maximum de l'absorption. La pompe excite donc les molécules DR1 vers les niveaux d'énergie élevée de l'état  $\pi\pi^*$ . Ainsi la bande de saturation de l'absorption (bande de "bleaching"), due au dépeuplement de l'état fondamental, peut bien être distinguée. Elle correspond à la bande négative située vers 510 nm, longueur d'onde concordante avec l'absorption de l'état fondamental. Dans le spectre d'absorption transitoire on remarque trois bandes différentes : la bande négative dont le maximum est situé vers 510 nm, une faible bande positive vers 590 nm et une forte et large bande positive avec un maximum situé vers 680 nm. Par analogie avec la molécule d'azobenzène et les différentes données de la littérature, nous avons essayé de proposer un diagramme d'énergie pour la photoisomérisation de la molécule DR1.



**FIG. 2.19** – Spectres d'absorption du DR1 dans l'acétone pour différents retard. (a) les temps courts (avant le maximum de signal) et en (b) les temps longs (après le maximum du signal).

## Proposition d'un schéma de réaction

Commençons par analyser les traces cinétiques des différentes bandes. On remarque que la bande positive de basse énergie qui présente un pic vers 680 nm décroît plus rapidement que celle de haute énergie (505 nm). La décroissance est monoexponentielle avec une constante de temps de  $\sim 1.1$  ps. La bande de haute énergie peut être ajustée avec deux constantes de temps. La première partie de la décroissance est rapide avec la même constante de temps que pour la bande de basse énergie. Cela est sans doute dû à la superposition des bandes. La seconde partie de la décroissance est lente, avec une constante de temps d'une dizaine de picosecondes. Cette bande ne disparaît jamais complètement tout au long de l'expérience. Au bout de 30 ps (retard maximal mesuré) un signal d'absorption transitoire reste présent. On remarque que la bande négative décroît lentement en même temps que la bande de haute énergie et que le rétablissement de l'état fondamental n'est pas complet.

Nous proposons un schéma de réaction. Le mécanisme de photoisomérisation débute par l'excitation qui produit initialement l'état  $\pi\pi^*$  à fort caractère de transfert de charge. La bande d'absorption d'état excité dont le maximum est situé vers 680 nm semble avoir un caractère fortement permis, faisant présager une transition de type  $\pi - \pi^*$ . Or ce type de transitions est possible à partir des deux états  $\pi\pi^*$  et  $n\pi^*$ . C'est l'observation des spectres d'émission stimulée qui pourrait permettre de trancher entre ces deux solutions. Si cette absorption transitoire se fait à partir d'un état  $\pi\pi^*$ , un fort signal d'émission stimulé pourrait être attendu, en revanche, si elle prend origine à partir d'un état  $n\pi^*$ , l'émission serait faible à cause de la nature interdite de la transition. Dans notre cas, il n'est pas possible de trancher. Cependant nous sommes tentés d'attribuer l'origine de la transition à l'état  $n\pi^*$ , comme le proposent Poprawa-Smoluch *et al.* [79]. Comme pour le cas de la molécule d'azobenzène (cf figure 2.17), on peut supposer que la pompe excite la molécule vers l'état  $S_2(\pi\pi^*)$  à partir duquel elle se désexcite vers l'état transitoire  $S_1$  qui correspond à l'état excité de plus basse énergie ( $n\pi^*$ ). Cette transition est rapide (concordante avec la rapide montée de la bande d'absorption transitoire) et non radiative, sous forme de conversion interne. L'état  $S_1$  serait alors à l'origine de la bande d'absorption d'état excité.

La bande de haute énergie peut être attribuée à la formation d'un état fondamental "chaud" formé par la désexcitation des états excités. L'état fondamental étant vibrationnellement excité, son spectre est décalé vers le rouge, ce qui le rend alors visible sur nos spectres d'absorption transitoire. Il se relaxe

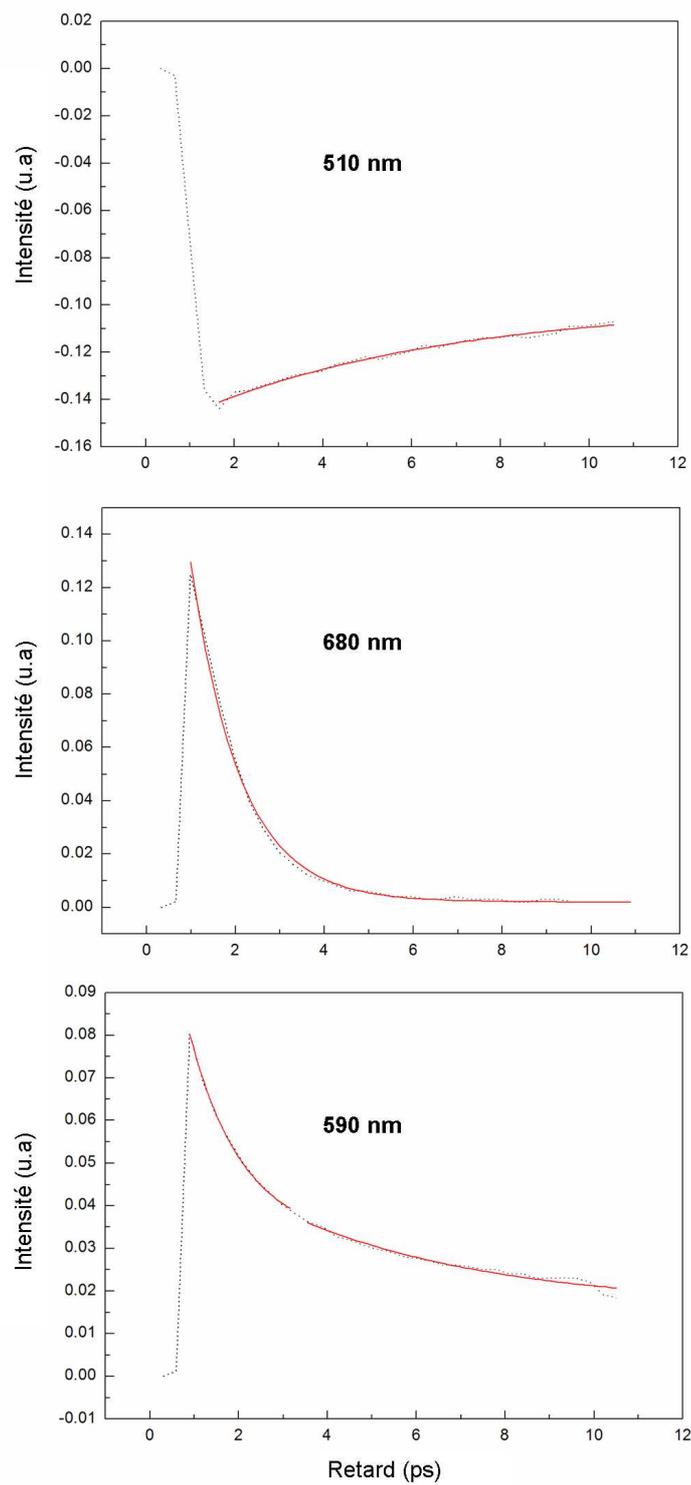


FIG. 2.20 – Traces cinétiques à différentes longueurs d'ondes pour la dynamique du DR1.

en plusieurs picosecondes en même temps que la réduction du dépeuplement de l'état fondamental. À la fin de cette décroissance, un signal transitoire à longue durée de vie persiste. On peut attribuer ce phénomène, ainsi que le non rétablissement de la bande de "bleaching", à la formation de l'isomère Z dont le spectre de l'état fondamental diffère de celui de l'isomère E. Le point isobestique qui apparaît vers 540 nm peut également être attribué à la coexistence des deux isomères [60] [80].

Dans les chromophores azoïques, deux mécanismes de photoisomérisation peuvent avoir lieu : l'un à partir de la transition à haute énergie  $\pi - \pi^*$  qui aboutit à une rotation autour de la double liaison et l'autre à partir de la transition à basse énergie, qui induit l'isomérisation par inversion autour d'un des atomes d'azote. À la fin d'un cycle complet d'isomérisation *trans-cis-trans*, l'isomère Z à l'état fondamental retourne à l'état fondamental de l'isomère E par isomérisation thermique inverse. Ce processus peut être assez long ( $> \text{ms}$ ).

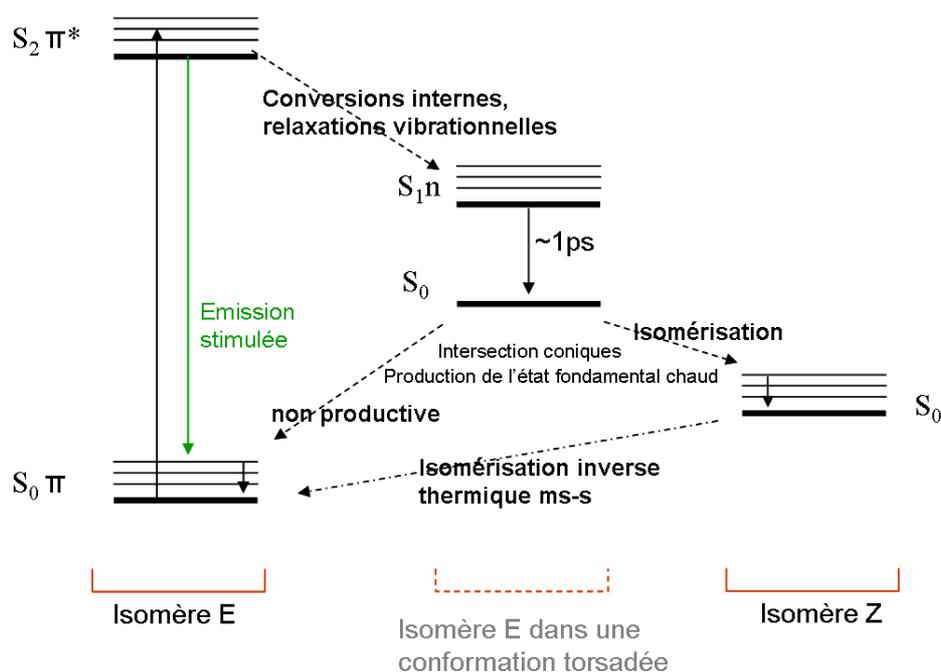


FIG. 2.21 – Diagramme de niveaux pour la photoisomérisation du DR1

Nous avons traité la dynamique de la photoisomérisation de la molécule DR1 en solution. Or les cinétiques d'isomérisation des dérivés d'azobenzène inclus dans les films de polymère sont différentes. Que cela soit sous forme de polymères greffés (copolymère) ou de système "host-guest" (polymère dopé), l'environnement polymérique autour des molécules a forcément une répercussion sur la cinétique d'isomérisation qui présente un comportement plus complexe que dans le cas des chromophores en solution. Par exemple,

les cinétiques des variations d'absorption, dans le cas du poly-methyl-methacrylate (PMMA) dopé avec la molécule DR1, sont au moins biexponentielles [81] [82]. Pour le cas de l'isomérisation inverse *cis-trans* thermique, là encore une cinétique monoexponentielle ne suffit pas pour décrire l'isomérisation inverse, alors que dans le cas des solutions ou des polymères au dessus de la température de transition vitreuse, la cinétique est monoexponentielle [83] [84]. En general la désexcitation thermique de l'isomère *cis* fait intervenir deux constantes de temps, une constante rapide et une constante lente [81] [82] [85] [86]. La double nature des mécanismes de photoisomérisation (rotation, inversion) pendant les transitions mentionnées plus haut, peut constituer une explication. En effet, le volume libre autour du chromophore est un paramètre important [85] : le volume nécessaire pour un mécanisme de rotation est supérieur à celui nécessaire pour l'inversion.

Il existe des différences entre les cinétiques de photoisomérisation dans le cas des polymères dopés et des copolymères. Par exemple, de par la construction de la matrice, les chromophores ont plus d'espace dans le cas des copolymère. Ceci favorise l'excitation ou la désexcitation par rotation [86]. Nous précisons que dans les matrices PMMA/DR1 les chaînes polymériques sont globalement flexibles et permettent ainsi le mouvement des molécules suite à la photoexcitation.

Les changements de géométrie des molécules lors des processus de photoisomérisation permettent d'induire la perte de leur orientation initiale à la suite de cycles complets d'isomérisation *trans-cis-trans*. Une anisotropie peut alors être induite si les molécules ont une forme anisotropique, comme c'est les cas des dérivées d'azobenzène. Nous expliquerons dans le chapitre suivant comment nous tirons profit de ce phénomène pour réaliser des systèmes de mémoires optiques.

---

## Système de stockage optique par microscopie à deux photons.

---

**Résumé :** *Nous avons développé un système de stockage optique de l'information dans une matrice de polymère fonctionnalisé par des chromophores azoïques. La technique consiste à élaborer un film initialement orienté capable de générer un signal de second harmonique et à coder l'information en réduisant localement cette capacité grâce à la focalisation d'un laser femtoseconde proche-infrarouge servant à désorienter les chromophores. Nous avons démontré les différentes possibilités de cette technique : grande densité de stockage, inscriptions invisibles par des moyens conventionnels de microscopie, mémoires ré-inscriptibles, possibilité d'un encodage en niveau de gris et la perspective d'un stockage en volume.*

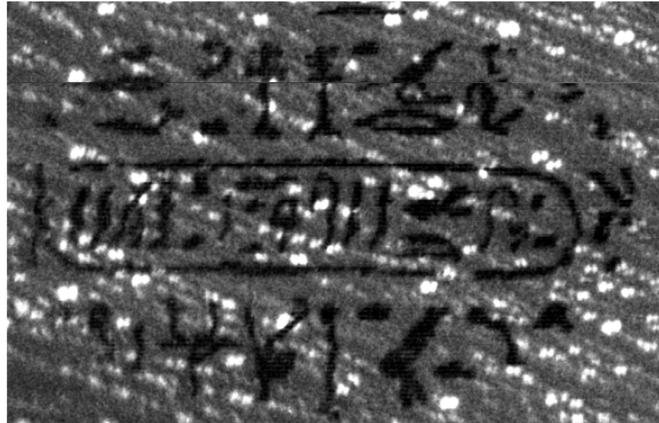


Ce chapitre est consacré aux travaux que nous avons effectués en vue de l'élaboration de mémoires optiques de grande capacité de stockage d'information. Avec l'augmentation des besoins en capacité de stockage, la nécessité de médias de stockage de plus en plus dense augmente également. Les recherches se tournent alors vers le stockage volumique. Dans le domaine du stockage optique, le stockage de données dans le volume de matériaux organiques apparaît alors comme une technique prometteuse. Dans ce chapitre nous proposons un stockage "bit par bit" dans une matrice de polymère (polyméthacrylate de méthyle, PMMA) fonctionnalisée par des chromophores actifs en optique nonlinéaire (Disperse Red 1). L'approche que nous avons développée utilise les processus d'absorption à deux photons (ADP) et de génération de second harmonique (GSH). Il repose sur la maîtrise de l'émission des signaux de GSH via le contrôle de l'orientation des molécules DR1. Grâce à la technique d'orientation sous champ électrique et à la photo-isomérisation à deux photons nous pouvons influencer sur l'orientation de ces chromophores azoïques. Nous jouons ainsi sur la capacité de l'échantillon à générer ou non un signal de second harmonique. Après avoir expliqué comment ces phénomènes permettent de coder l'information, nous présenterons nos résultats sur les films minces. Nous montrerons que grâce à l'utilisation des phénomènes quadratiques, à la fois pour le processus d'écriture et de lecture, nous sommes capables de stocker des données avec une grande densité. Nous verrons que cette méthode de stockage est totalement réinscriptible et nous démontrerons que cette technique permet non seulement de stocker des données sous forme de bits "0" et "1", mais également de stocker des images en niveaux de gris. Finalement, nous présenterons les perspectives de stockage en volume en exposant les résultats préliminaires que nous avons obtenus.

### 3.1 Historique.

Dès les temps anciens l'homme a fait appel au stockage de l'information. Les hommes des cavernes ont gravé des informations sur les parois des grottes, laissant ainsi des traces de leur civilisation. Puis apparurent les premiers systèmes d'écriture que l'on date vers -3300 ans av. J-C, sous forme de pictogrammes cunéiformes chez les sumériens et des hiéroglyphes chez les égyptiens. Ces pictogrammes étaient réalisés par gravures sur des palettes d'argile ou de pierre, puis le papyrus, précurseur du papier, fut utilisé par les égyptiens. Beaucoup plus proche de nous, après l'invention du premier ordinateur, la carte perforée et le ruban perforé ont constitué les premières mémoires de masse (modèle breveté par IBM en 1928). Apparurent ensuite les premiers ordinateurs utilisant des mémoires à tambour (1956). Il s'agit d'une mémoire magnétique de masse, composée d'un cylindre central qui supporte les éléments magnétisables

formant les pistes.



**FIG. 3.1** – Partie de la pierre de Rosette contenant le cartouche de Cléopâtre. Image réalisée par microscopie de second harmonique dans un films de polymères fonctionnalisés (DR1-co-PMMA) avec la technique de mémoire optique développée au laboratoire.

Tous ces médias de stockage sont maintenant révolus. En ce qui concerne les technologies toujours en usage, trois catégories de mémoires sont actuellement utilisées. Les premières sont les mémoires magnétiques comme les disques durs qui remplacèrent les tambours dans les années 70. On peut citer comme autres types de mémoires magnétiques, les bandes magnétiques et les disquettes, ces dernières étant maintenant dépassées vue leur faible capacité de stockage. La seconde catégorie est constituée par les mémoires optiques comme les " Disques Compacts " CD qui se développent dans les années 80 et les " Digital Versatile Disc", DVD qui se développent dans les années 90, permettant un archivage et la distribution de données. Une nouvelle génération de disques optiques est apparue plus récemment, il s'agit du Blu-Ray présentant une plus grande capacité de stockage. Enfin, la troisième catégorie de mémoires est constituée par les mémoires flash que l'on appelle également les mémoires à état solide. Ce sont des mémoires à semi-conducteur, ne possédant aucune partie mobile, pratiques pour le transfert de données, également très utiles pour de nombreuses applications comme par exemple les appareils photos numériques, les baladeurs mp3, ou encore les clefs USB, *etc.* Une autre forme de mémoire que l'on peut situer entre les mémoires optiques et les mémoires magnétiques émerge. Il s'agit des mémoires magnéto-optiques, créées à la fin des années 80 et qui possèdent une grande fiabilité. Contrairement aux disques purement magnétiques, les supports magnéto-optiques sont insensibles aux perturbations électromagnétiques avoisinantes, sachant que l'inscription des données nécessite un apport de chaleur considérable. Tous ces médias de stockage mentionnés ci-dessus peuvent être considérés comme des systèmes à deux dimensions car le stockage de données se fait dans une zone très proche de la surface du matériau. En

termes de capacité de stockage par support, toutes ces technologies ont atteint ou vont atteindre leurs limites physiques. Il devient alors intéressant d'exploiter les systèmes d'écriture et de lecture en volume. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce chapitre.

Dans cette section nous présenterons brièvement les systèmes actuels de mémoires optiques, à savoir le CD, le DVD et le disque Blu-Ray, avant d'introduire les méthodes de stockage volumique.

### 3.1.1 Contexte actuel : CD, DVD, Blu-Ray.

En terme de Gigaoctets/cm<sup>2</sup> la capacité de stockage a été multiplié par 38 entre le CD et le disque Blu-Ray (1 octect correspondant à 8 bits). Le CD apparaît en 1979, résultant d'une collaboration entre Phillips et Sony Corporation. Depuis sa création, le disque optique a vu sa capacité de stockage augmenter de près de 2 ordres de grandeur. Les CD qui permettent un stockage de 700 Megaoctet (Mo) ont vu leur capacité dépassée en une dizaine d'années par l'apparition des DVD. Ces derniers permettant un stockage de 4.7 Go dans le cas des DVD à une couche, de 8.5 Go dans le cas des DVD composés d'une face et de deux couches inscriptibles (le laser est capable de bouger son point focal pour accéder à l'une ou l'autre des deux couches) ou finalement de 17 Go pour les DVD composés de deux faces et de deux couches. Enfin, ces dernières années sont apparus les disques Blu-Ray dont la capacité de base est de 25 Go et passe à 50 Go dans le cas de doubles couches (un laser de longueur d'onde 405 nm remplace les lasers dans le proche infrarouge permettant de graver et de lire les DVD et les CD).

Dans un disque l'information est stockée sous forme de cavités ("pits") séparées par des surfaces planes ("lands"). Le laser focalisé sur le disque est détecté après réflexion par ces deux surfaces. Les cavités ont une profondeur telle que la lumière du laser parcourt une distance d'une demi-longueur d'onde de plus par rapport à la surface plane. Au passage d'une cavité à une partie plane, la lumière réfléchi est quasiment annulée par une interférence destructive et vice versa. Ce sont ces changements d'intensité qui sont interprétés lors de la lecture : la valeur "1" est attribuée au passage d'un "pit" à un "land" ou d'un "land" à un "pit" et l'espace se trouvant entre correspond aux zéros (voir figure 3.3).

Le nombre d'informations stockées dépend de la taille de ces cavités et de l'espace entre chaque piste. Ces caractéristiques sont données par la taille de la tache focale du laser d'écriture/lecture, elle dépend d'une part de la longueur d'onde  $\lambda$  du laser utilisé et d'autre part de l'ouverture numérique  $ON$  des objectifs (voir Chapitre 1 section 1.2.2). La densité de bits stockées est proportionnelle à  $ON/\lambda^2$ . La capacité de stockage peut donc être augmentée en réduisant la longueur d'onde du laser et en augmentant l'ouverture

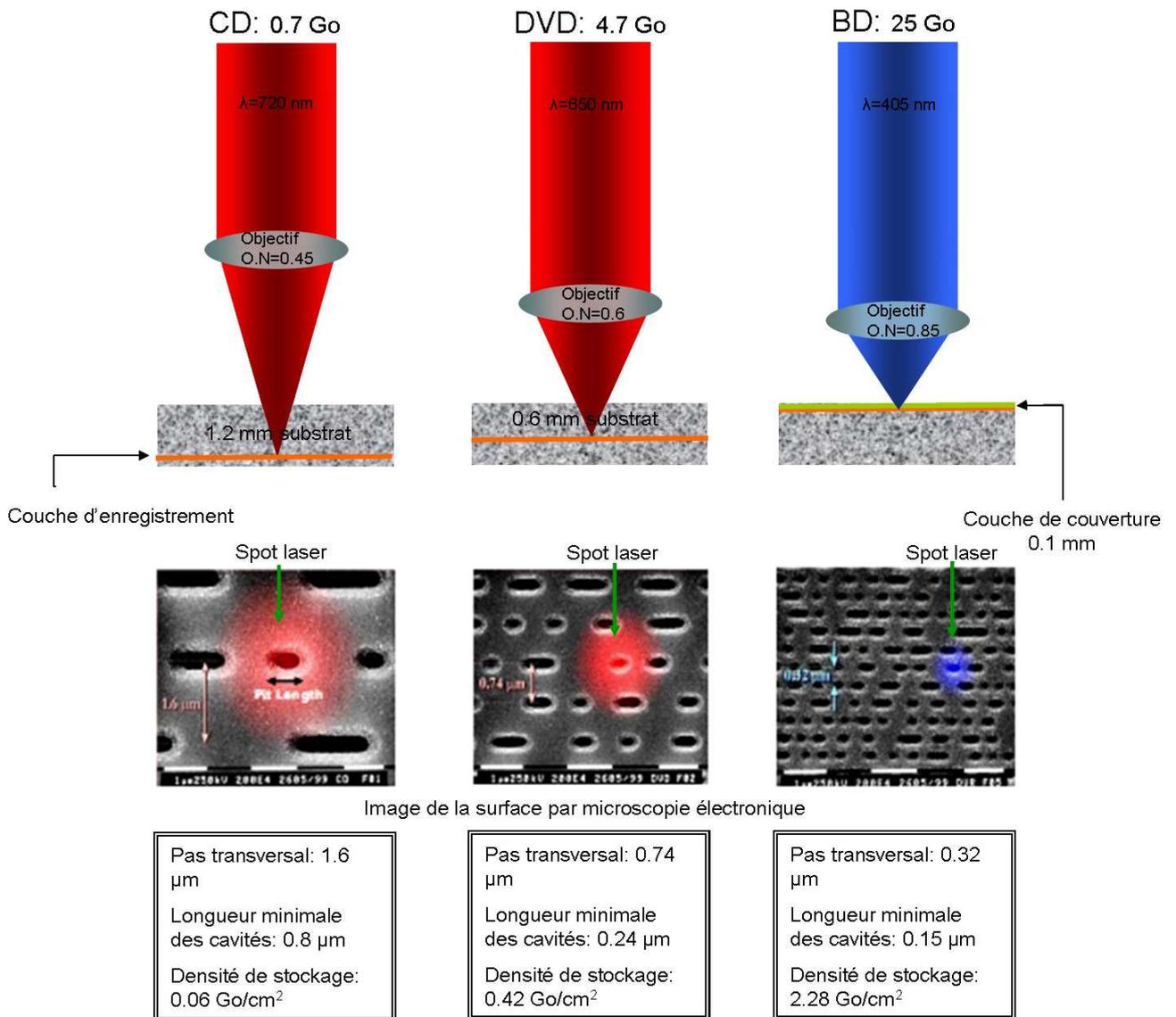


FIG. 3.2 – Comparaison des trois supports de stockage optique : CD, DVD, Blu-ray

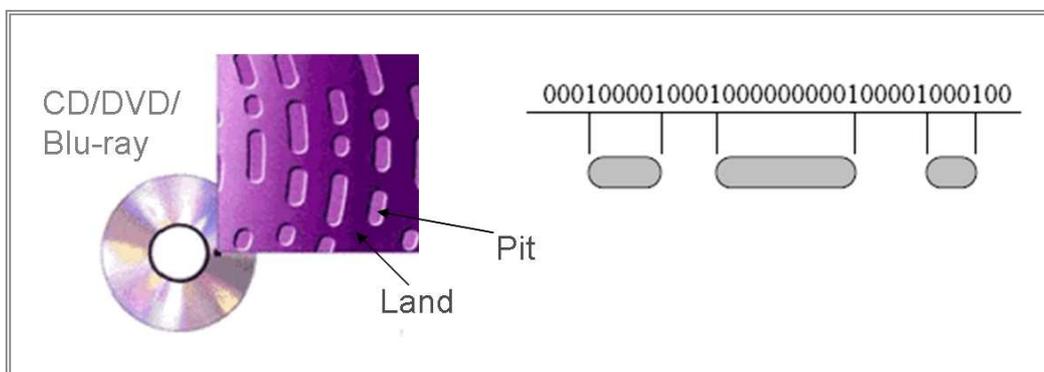


FIG. 3.3 – L'enregistrement de l'information sous forme de cavités (pits) et de surfaces planes (lands).

numérique. Cette dernière reste généralement inférieure à 1. Pour dépasser cette valeur, des objectifs à immersion peuvent être utilisés. Un liquide à adaptation d'indice est placé entre l'objectif et le disque, visant à augmenter l'indice de réfraction. Mais ce dispositif n'est pas facilement transposable dans le domaine grand public.

On entrevoit que la technique du laser bleu, utilisée dans le cas du Blu-Ray, va également atteindre ses limites, car actuellement on ne dispose pas de lasers compact et peu coûteux, descendant encore plus bas en longueur d'onde.

Une autre façon d'augmenter la capacité de stockage est de choisir des disques à deux couches et d'utiliser les deux faces des couches pour graver l'information. On accède à ces faces en changeant le plan focal du faisceau laser, l'autre couche étant accessible en retournant le disque. Le signal étant considérablement dégradé pour accéder à une couche inférieure, la production d'autres couches n'est actuellement pas réalisée.

## 3.2 Introduction au stockage volumique d'information.

### 3.2.1 Stockage holographique.

Les méthodes présentées précédemment utilisent seulement un très petit pourcentage du volume du matériau. Pour augmenter la densité de stockage les recherches se sont donc portées vers la possibilité de stocker l'information dans le volume d'un disque et non plus sur une surface.

L'holographie initiée dès 1947 par les travaux de Dennis Gabor [87] [88] est une technique d'inscription en volume. C'est à partir des années 70 que l'holographie a commencé à être utilisée pour le stockage de l'information [6]. La capacité de stockage qui a été prédite pour ce système de mémoire est de 1 Tbit/cm<sup>3</sup> [89]. Sony, qui a déjà atteint 500 Gbit/in<sup>2</sup> annonce à présent une densité surfacique de 1 Tbit/in<sup>2</sup> [90].

Le stockage holographique de données consiste à enregistrer l'information en utilisant une figure d'interférence à l'intérieur d'un matériau photosensible d'épaisseur donnée. Le principe de l'inscription repose sur la modulation spatiale de la phase de la figure d'interférence produite entre deux ondes cohérentes identiques : une onde directe (onde référence) et une onde déphasée par l'objet à enregistrer (onde objet). L'onde objet est codée par un modulateur spatial. Le motif résultant est enregistré sur le matériau photo-

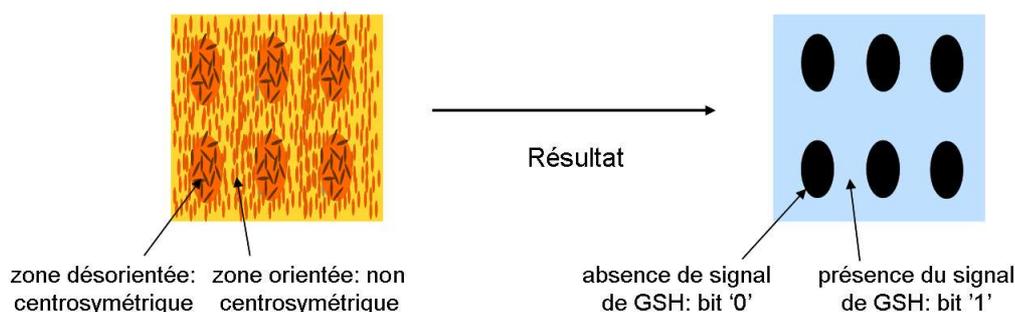
sensible qui est placé à l'interférence des deux ondes. Une multitude d'hologrammes peut être enregistrée dans un même volume en ajustant l'angle, la longueur d'onde ou la position des faisceaux dans le matériau de stockage. Les données enregistrées sont lues par la reproduction de la même onde référence utilisée pour créer l'hologramme. Le faisceau est focalisé sur le matériau photosensible qui contient l'image de la figure d'interférence et la lumière diffractée contenant les informations est projetée vers un détecteur.

### 3.2.2 Stockage bit par bit.

Le stockage bit par bit est une autre technique de stockage d'information dans le volume. Les "pits" décrits pour le CD, DVD ou Blu Ray sont le résultat de procédures de gravures. En revanche, dans le cas du stockage optique bit par bit, un bit est le résultat d'un changement chimique et/ou physique et n'est pas forcément une zone de renforcement dans le matériau. Les premiers travaux développant une inscription en volume bit par bit dans un polymère fonctionnalisé par des molécules organiques ont été réalisés par D. Parthenopoulos et P. Rentzepis en 1989 [7]. Le principe repose sur la propriété des molécules photochromes de posséder deux états stables différents A et B, aux propriétés optiques distinctes. Ces états porteront respectivement les bits " 0 " et " 1 ". Ces molécules peuvent passer d'un état à l'autre sous l'effet soit de la température, soit d'un rayonnement lumineux. Elles ont un spectre d'absorption, de réflexion ou de luminescence, propre à chaque état. Le passage d'un état à l'autre se fait en un temps très court, en général de l'ordre de la picoseconde. La caractéristique nouvelle de ces travaux était la possibilité de manipuler l'état des molécules, non pas en surface, mais à l'intérieur d'un disque d'épaisseur  $100 \mu m$  et de lire ensuite leur état via la détection de la fluorescence, celle-ci différant en longueur d'onde suivant l'état sondé. Le stockage de l'information sur plusieurs couches dans le volume du matériau, sans physiquement créer ces couches, nécessite une méthode d'enregistrement qui doit permettre d'adresser une zone délimitée dans le volume du matériau. L'accès à l'écriture/lecture dans le volume était alors obtenu via le processus d'absorption à deux photons qui possède une sélectivité spatiale suffisante pour séparer en principe des contributions de molécules situées dans des plans séparés de quelques microns. La plupart des travaux succédant à ceux réalisés par Parthenopoulos et Rentzepis *et al.*, ont utilisé le processus d'ADP pour réaliser un stockage en volume fondé sur des modifications locales soit réversibles soit permanentes [91] [92] [93] [94] [95] [96].

### 3.3 Stockage volumique dans des films organiques par la maîtrise de l'orientation des chromophores.

Nous proposons une technique de stockage optique "bit par bit" dans des films de polymères (PMMA) greffés par des chromophores (DR1), fondée sur le contrôle de l'orientation de ces derniers. Les bits "1" et "0" correspondent à des zones où les chromophores sont respectivement orientés ou non. Dans les zones où les chromophores sont orientés dans une même direction ils forment des microvolumes non centrosymétriques, alors que les microvolumes sont centrosymétriques lorsque les chromophores sont désorientés. Ces deux types de zones ont un comportement différent par rapport à leur capacité de générer un signal de second harmonique (SH) : une zone non centrosymétrique génère un signal de SH lorsqu'un faisceau laser adéquat y est focalisé, alors que ce signal ne peut être émis par une zone centrosymétrique. On attribue alors à chacune de ces situations respectivement les bits "1" et "0" (voir figure 3.4). On part initialement d'un échantillon complètement orienté (comportant uniquement des bits "1") pour y inscrire des bits "0".



**FIG. 3.4** – Codage de l'information sous forme de microvolumes de désorientation des chromophores.

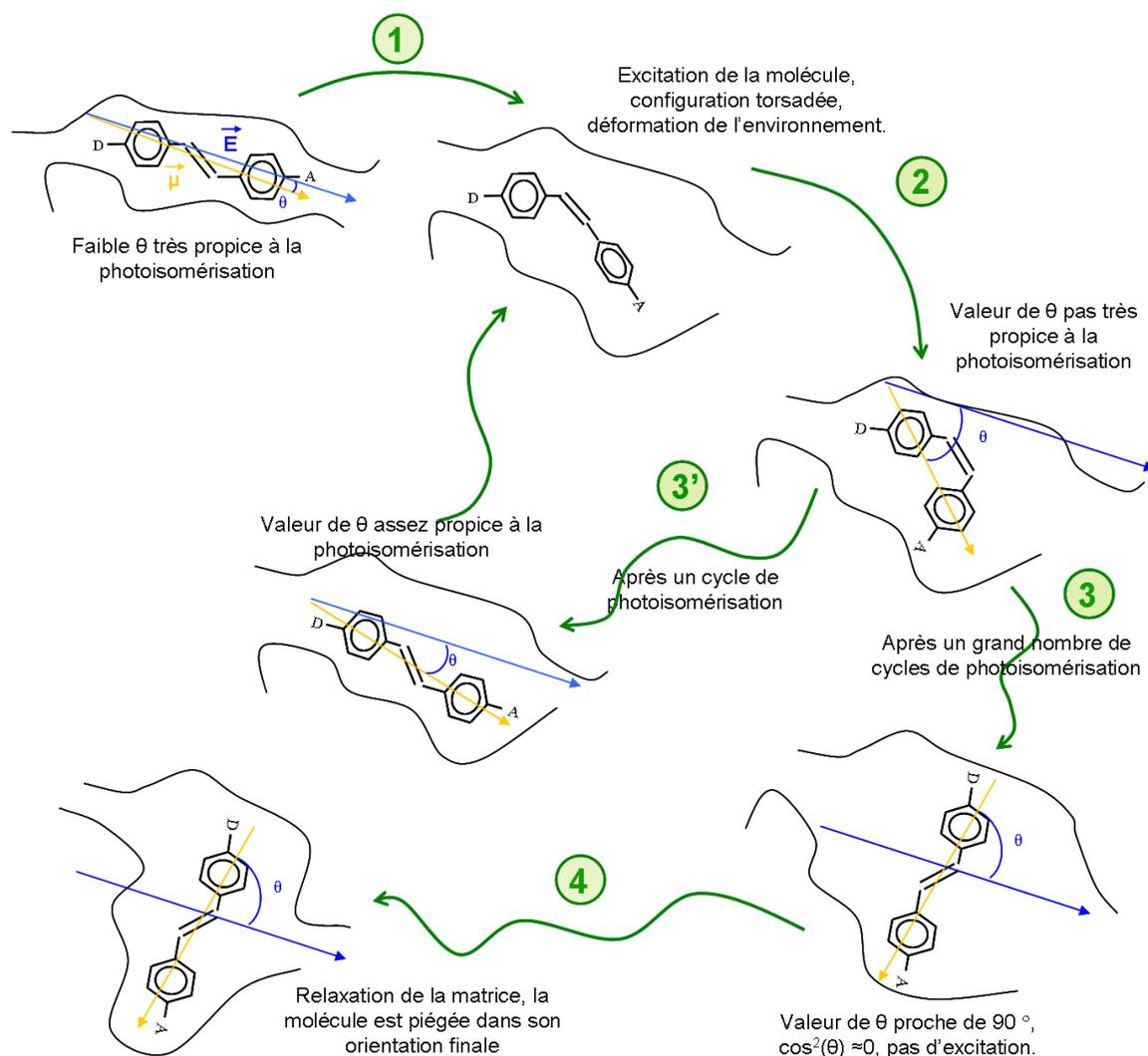
Avant de présenter, dans la section suivante, notre méthode de stockage en détail, nous résumerons dans cette partie les différents phénomènes que nous avons utilisés pour manipuler l'orientation des chromophores incorporés dans la matrice polymère.

#### 3.3.1 Réorientation des chromophores azoïques par photo-isomérisation.

Le fait de coder l'information dans un film de polymère par la réorientation des chromophores azoïques suite à leur photoisomérisation a déjà été exploité [97] [98] [99] [100]. Les différentes méthodes consistent en un codage de l'information par l'orientation photo-induite des chromophores dans des zones données du film. À l'origine de cette application se trouvent les études sur le dichroïsme et la biréfringence photo-

induits grâce à l'utilisation des chromophores azoïques. En effet, en 1971 Makushenko a associé l'induction d'un dichroïsme dû à une irradiation par une lumière polarisée, à la photo-isomérisation d'un azobenzène [101] [102]. En 1984 Todorov *et al.* ont obtenu cet effet en couches polymères utilisant une matrice d'alcool polyvinylique (PVA) dopée avec un chromophore azoïque [61]. Ils ont démontré que l'on peut réaliser un enregistrement holographique dans ce type de matériaux grâce à la réorientation des molécules perpendiculairement à la polarisation de la lumière de la pompe, suite à la photo-isomérisation. Lors d'une transition entre les états *cis* et *trans*, la molécule doit pouvoir adopter une conformation tournée de  $180^\circ$  autour de la double liaison. En passant dans l'état excité intermédiaire qui donne naissance à l'isomère *cis* (cf. schéma 2.21, Chapitre 2 - section 2.4.8), la molécule adopte une conformation torsadée et déforme son environnement en créant un volume libre plus important. L'orientation de la forme *cis* plus compacte peut alors diffuser plus facilement. Le processus est résumé en figure 3.5. La sensibilité du processus de photo-isomérisation de ces dérivés d'azobenzène par rapport à la polarisation de la lumière excitatrice permet de créer une redistribution orientationnelle [103]. Ceci vient de la nature unidimensionnelle des ces molécules. Nous rappelons, qu'avec une bonne approximation, on peut considérer que leur tenseur de polarisabilité,  $\alpha$ , ainsi que leurs tenseurs d'hyperpolarisabilités  $\beta$  et  $\gamma$ , n'ont qu'une composante selon l'axe moléculaire  $z$ . Le dipôle permanent de la molécule est également parallèle à l'axe  $z$ . La probabilité pour qu'une molécule soit excitée vers l'état *cis* est alors proportionnelle à  $\alpha_z \cos^2 \theta$  où  $\theta$  est l'angle entre le champ électrique de la pompe et l'axe moléculaire  $z$ . Une molécule dont le moment dipolaire  $\mu$  est parallèle à la polarisation de la lumière a plus de chance d'être excitée. Après diffusion et relaxation vers la forme *trans*, si la molécule n'a plus une orientation favorable pour être excitée, la relaxation de l'environnement polymérique va la figer dans son orientation finale. Le fait que les molécules parallèles à la polarisation de la lumière soient excitées plus efficacement que les autres, a pour conséquence de créer une redistribution orientationnelle : ces molécules qui ont été excitées reviennent à la forme *trans*, orientées dans une direction plus ou moins aléatoire, on a alors une augmentation du nombre des molécules orientées perpendiculairement à la polarisation de la pompe. Ceci "creuse un trou" dans la fonction de distribution angulaire des molécules *trans*. On appelle ce phénomène "hole burning" et il a pour effet d'engendrer l'anisotropie et le dichroïsme. Enfin, on assiste à une lente diffusion : les molécules relaxent lentement vers une distribution angulaire isotrope. Pour que la réorientation photoinduite soit efficace la diffusion brownienne doit être lente devant les temps caractéristiques de la réorientation (pouvant atteindre plusieurs minutes) et les volumes libres dans la matrice polymère doivent être tels qu'il existe un compromis entre rigidité et libre rotation. Le PMMA est en ce sens un bon matériau. Des études

présentent également le cas d'une diffusion translationnelle photo-induite qui explique la formation de réseaux de surface dans les expériences de photo-isomérisation de polymères fonctionnalisés par des colorants azoïques [104] [105].



**FIG. 3.5** – Mécanisme de réorientation des chromophores azoïques dans une matrice polymère. Lorsque l'angle  $\theta$ , entre le champ d'excitation  $E$  et le moment dipolaire  $\mu$  de la molécule, est petit, celle-ci peut être excitée d'un état *trans* vers un état *cis* (étapes 1 + 2). À partir de l'état *cis*, la molécule peut relaxer vers l'état *trans*. Si elle se trouve alors dans une orientation propice à l'excitation (étape 3') les étapes 1, 2 et 3' peuvent être répétées, ceci jusqu'à ce que la molécule se retrouve dans une orientation où la lumière n'a plus d'effet sur elle (étape 3). La molécule ne se déforme donc plus et la relaxation de la matrice polymère la fige dans son orientation finale (étape 4).

### 3.3.2 Orientation thermo-assistée des chromophores insérées dans les matrices polymères.

Un matériau polymère fonctionnalisé ou dopé est naturellement isotrope. Pour accéder à des propriétés d'optique nonlinéaire du premier ordre il faut briser la centrosymétrie. Dans le cas de molécules azoïques, il existe essentiellement trois méthodes pour orienter les molécules afin d'engendrer la non centrosymétrie : une méthode thermo-assistée par champ électrique et deux autres méthodes où l'orientation des molécule est induite optiquement, à savoir, l'orientation photo-assistée par champ électrique [106] et l'orientation tout-optique [107] [108] [109] [110]. Ces deux dernières méthodes ont l'avantage de pouvoir être effectuées à température ambiante car la mobilité des molécules est obtenue optiquement, sans nécessiter un apport thermique par un moyen extérieur. La méthode tout-optique rend également possible l'orientation de molécules privées de moment dipolaire permanent, qui ne peuvent donc pas interagir avec un champ électrique.

Nous avons utilisé la méthode de l'orientation thermo-assistée sous champ électrique qui est la méthode la plus couramment utilisée pour orienter des molécules polaires incluses dans des polymères. Pour diminuer les contraintes mécaniques imposées par la matrice hôte, on chauffe le matériau jusqu'à la température de transition vitreuse. En appliquant un champ électrique, il devient alors possible d'orienter les molécules. Ensuite la température est diminuée tout en maintenant le champ électrique, afin de figer l'orientation des molécules. Le choix de la température à laquelle on doit porter l'échantillon est importante. Si celle-ci est trop basse, l'orientation sera lente et peu avancée. En revanche, une température trop élevée augmente la conductivité du matériau et peut accroître les risques de claquages diélectriques.

Pour appliquer un champ électrique à travers une couche mince, on utilise généralement deux méthodes : soit la couche est mise en contact avec deux électrodes conductrices, soit on utilise une décharge corona ("corona poling"). La décharge corona consiste à produire un claquage partiel de l'air (ou du gaz) se trouvant entre une électrode et la surface de la couche mince placée sur une électrode plane. Selon les dimensions de la surface à charger, la source corona peut être une pointe (aiguille), un fil conducteur mince (quelques dizaines de micromètres de diamètre) ou une grille, que l'on porte à un potentiel généralement de l'ordre de 5 kV. Les ions formés sont de même signe que la tension appliquée. Ils sont accélérés sous l'effet du champ électrique et s'accumulent à la surface de la couche mince placée sur la contre-électrode, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Les molécules polaires s'orientent alors sous l'effet du champ induit.

L'échantillon est ensuite refroidi lentement tout en maintenant le champ de "poling". L'orientation des molécules est alors figée dans la matrice. La figure 3.6 résume le principe du corona poling.

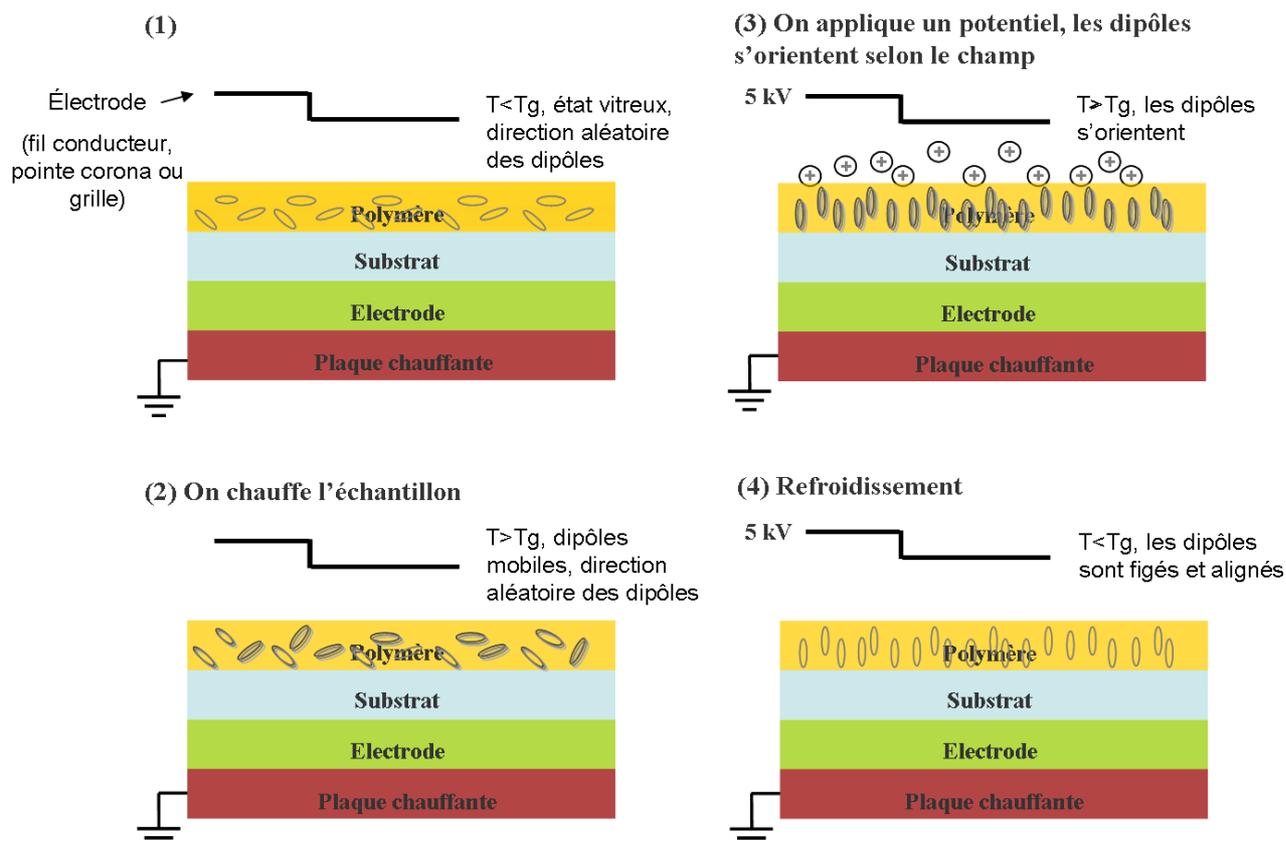


FIG. 3.6 – Technique de Corona poling.

### 3.4 Méthode de stockage d'information dans un film de DR1-co-PMMA par microscopie à deux photons.

#### 3.4.1 Principe : désorientation photo-induite des chromophores initialement orientés.

Alternativement à la génération d'une orientation des chromophores sur des zones données, nous pouvons détruire l'orientation : la méthode de stockage que nous avons choisie d'explorer consiste en la destruction de l'orientation des chromophores azoïques dans un film où ils ont été initialement orientés. Les chromophores sont tout d'abord orientés de manière thermo-assistées par champ électrique. L'échantillon est alors capable de générer un signal uniforme de second harmonique (ensemble de bits "1") [111] [112]. On peut alors altérer localement cette capacité en désorientant les chromophores par

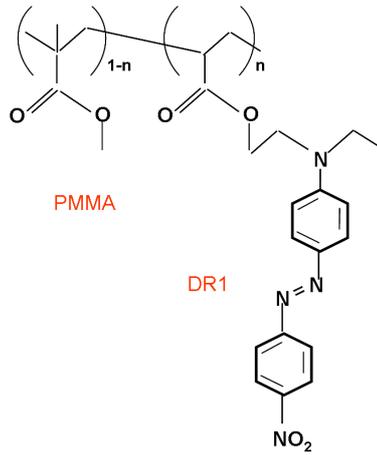
photoisomérisation (création de bits "0").

Loucif-Saïbi *et al.* [85] ont étudié le signal de GSH dans un échantillon de DR1-co-PMMA initialement orienté par la méthode corona. L'échantillon initialement polarisé est illuminé par la raie bleue ( $\lambda = 488nm$ ) du laser Argon et pendant ce temps un faisceau sonde (laser Nd-YAG  $\lambda = 1,06\mu m$ ) traverse l'échantillon. La modulation induite par la photo-isomérisation dans le signal du second harmonique ( $I_{2\omega}$ ) est observée. Les auteurs montrent que pendant le pompage, la GSH diminue. Cependant, après l'arrêt de la pompe, le signal de GSH présente une légère augmentation dans l'échantillon dopé, alors que la diminution est irréversible dans le cas du copolymère. Par ailleurs, la géométrie de la forme Z a été déterminée comme n'étant pas complètement plane [113]. Ceci a pour conséquence de diminuer la valeur de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  [112]. Cependant, Loucif-Saïbi *et al.* démontrent que ce phénomène, étant thermiquement réversible, ne peut pas expliquer la variation de la GSH, car celle-ci présente une chute initiale qui est irréversible. La diminution de la GSH traduit le fait qu'une partie de l'orientation initiale est détruite. Les molécules DR1 ont changé leurs orientations au cours de leurs retours à la forme E par isomérisation inverse. La partie réversible du signal dans le cas du polymère dopé, s'explique par le fait qu'une partie des chromophores retrouvent leur orientation initiale. Le comportement totalement irréversible de  $I_{2\omega}$  dans le cas du copolymère peut être dû au fait que les molécules DR1 sont liées aux chaînes polymériques. Seule l'excitation de la pompe peut changer l'orientation des chromophores, des phénomènes comme la diffusion thermodynamique n'ont pas d'effet [114]. L'environnement des chromophores serait donc responsable de la stabilité de l'orientation une fois l'excitation arrêtée.

### 3.4.2 Préparation des films.

#### *Les constituants*

Comme support des mémoires optiques nous avons choisi d'utiliser des films de copolymères DR1-co-PMMA pour la longue stabilité de l'orientation des chromophores dans ce matériau. Dans le cas des systèmes "host-guest", en plus d'une désorientation plus rapide, un autre inconvénient est la formation d'agrégats qui peut survenir rapidement avec l'augmentation de la concentration en colorant. Les copolymères permettent également d'incorporer une plus grande quantité de molécules actives sans agrégation, mais dans notre cas, ceci n'est pas un but recherché. Les molécules de DR1 sont accrochées aux polymères par l'intermédiaire d'une chaîne alkyl greffée, par une liaison covalente, sur l'amine primaire constituant le groupement donneur de la molécule. La structure du copolymère est représentée sur la figure 3.7.



**FIG. 3.7** – Structure moléculaire du copolymère DR1-co-PMMA.  $n$  représente la concentration des chromophores, dans notre cas  $n=0.1$  : un monomère de MMA sur 10 porte une molécule DR1.

Nous avons utilisé le DR1-co -PMMA de Specific Polymer (masse moléculaire =20,000, température de transition vitreuse,  $T_g=125^\circ\text{C}$ ) avec un monomère sur dix portant une molécule DR1.

### *Préparation*

Nous commençons par dissoudre du PMMA seul dans du 1,1,2-trichloroéthane ( $\sim 20$  g/L), puis le DR1-co-PMMA est ajouté à la solution jusqu'à obtenir le pourcentage en masse voulu (20 %). (La préparation des films selon l'épaisseur finale diffère. L'élaboration des films épais sera décrite dans la section 3.11). La solution obtenue est homogénéisée (agitateur magnétique) puis filtrée au moyen d'un filtre téflon ( $45 \mu\text{m}$ ). Finalement elle subit un traitement au bac à ultrasons pour éliminer les bulles d'air qui pourraient dégrader les films lors de l'évaporation.

Les films sont préparés par centrifugation de la solution à la tournette ("spin coating"). Une goutte ( $\sim 3$  mL) de solution est déposée sur une lame de microscope classique, le liquide s'étale alors par rotation du substrat dans la tournette (4000 tours/min pendant 30 secondes pour une épaisseur de film de  $\sim 400$  nm). L'échantillon est ensuite séché à  $100^\circ\text{C}$  par évaporation sous vide pendant plusieurs heures. Finalement le film obtenu est orienté par "corona poling". La décharge corona est réalisée en portant deux fils de tungstène de  $30 \mu\text{m}$  d'épaisseur à une tension de 4,7 kV. Le "poling" se fait sous atmosphère d'azote. L'influence de l'atmosphère gazeuse lors du corona poling a été étudiée par Hampsch *et al* [115]. Les auteurs rapportent une meilleure stabilité lorsque les échantillons sont polarisés en présence d'azote

et un plus grand taux d'orientation dans le cas d'une tension positive. Le champ est appliqué pendant  $\sim 1$ h heures sous haute temperature puis l'échantillon est laissé à refroidir  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  tout en maintenant le champ. Cette procédure aboutit à la production d'échantillons de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  capables de générer un signal uniforme de second harmonique et prêts à être microstructurés.

### 3.4.3 Dispositif expérimental.

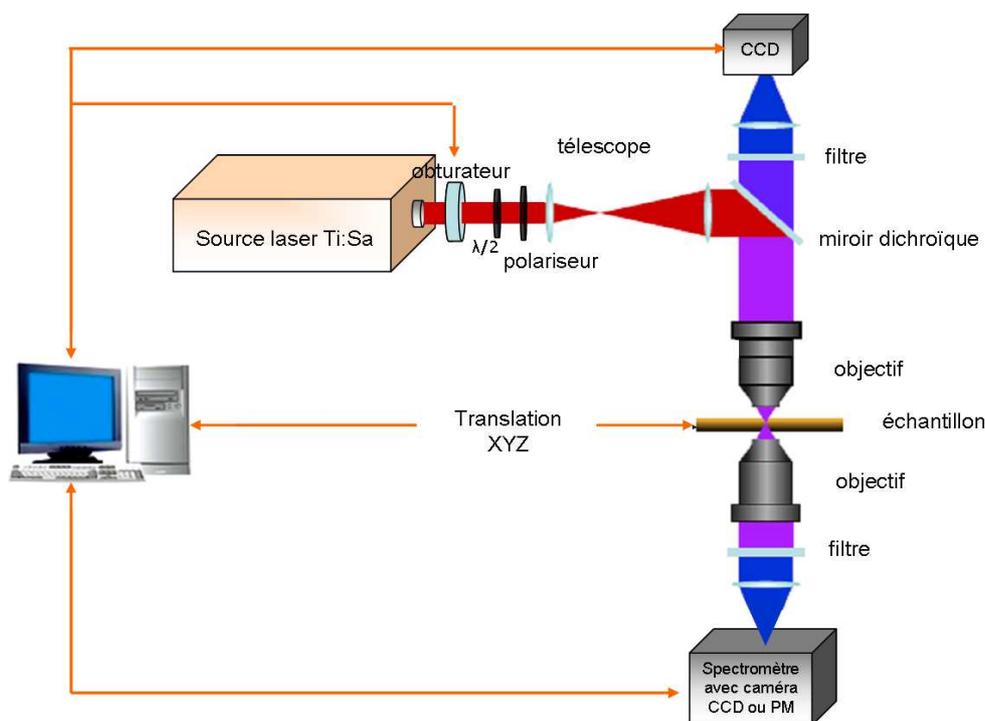


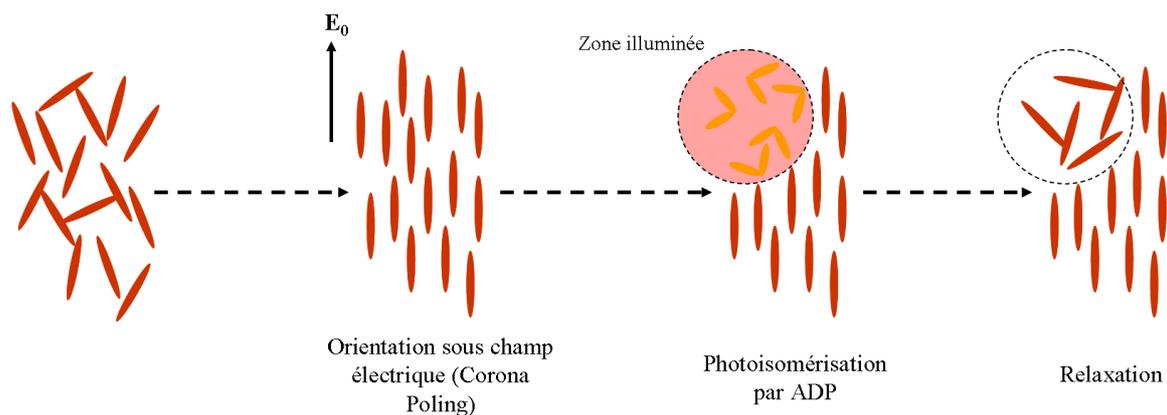
FIG. 3.8 – Schéma du dispositif expérimental.

La figure 3.8 représente le dispositif expérimental qui s'articule autour d'un microscope biphotonique. La source laser est le Tsunami de Spectra-Physics (voir Annexe A). Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon placé sous l'objectif du microscope. Un second objectif de microscope collecte le signal de second harmonique par transmission. Ce signal est ensuite dirigé vers un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu (H7467) (réponse spectrale 300 nm - 650 nm, temps d'intégration pouvant descendre jusqu'à 10 ms) ou bien un spectromètre (1200 traits/mm) combiné à une camera CCD refroidie à l'azote liquide (Princeton Instrument, 1340x400 pixels, temps d'intégration 40 ms). Un filtre BG 18 ou un filtre interférentiel est placé après l'échantillon pour éliminer le rayonnement IR résiduel ou pour isoler le signal de second harmonique. L'échantillon repose sur des platines de translation Newport X,Y,Z avec une résolution de 55 nm. Une lame  $\lambda/2$  combinée à un polariseur permet de moduler la puissance du laser. Le

faisceau est élargi par un système de télescope pour couvrir la pupille d'entrée des objectifs de microscope et optimiser ainsi la résolution spatiale. Enfin, une caméra CCD montée au dessus du microscope permet la visualisation de l'échantillon en lumière blanche. Un obturateur est placé sur le trajet du laser à l'entrée du microscope pour moduler le temps d'exposition. Les platines de translation, l'obturateur, ainsi que les systèmes de détections sont contrôlés par ordinateur avec un programme C++ développé au laboratoire.

### 3.4.4 Écriture et lecture des données.

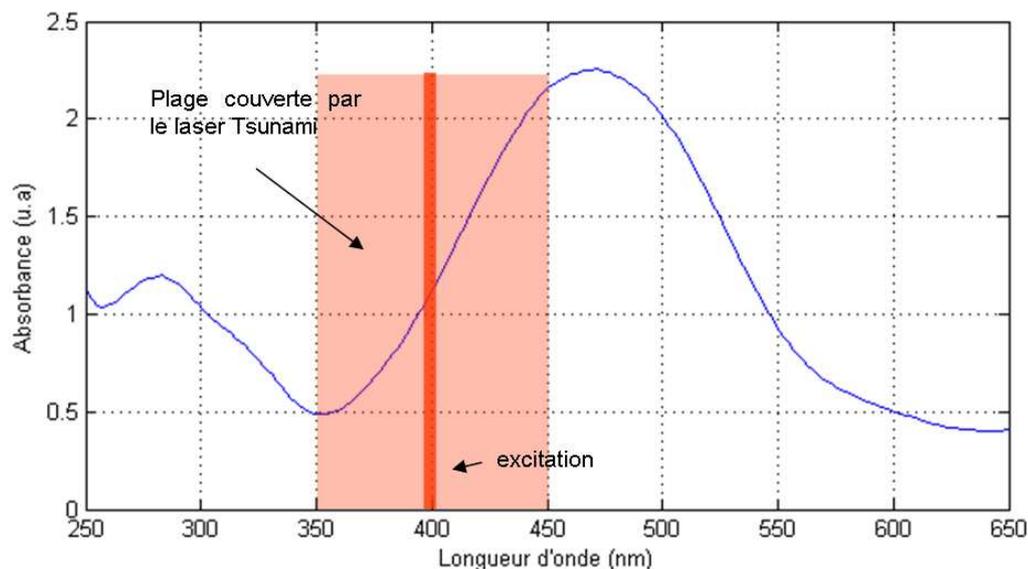
On peut dire que le principe repose sur un disque formé initialement de bits "1" dans lequel on écrit les bits "0". L'inscription des bits "0" se fait par la destruction de l'orientation des molécules DR1 sur des zones microscopiques. Pour obtenir une grande sélectivité spatiale nous réalisons une photoisomérisation induite par ADP à l'aide du faisceau proche-infrarouge du Tsunami, focalisé sur l'échantillon. Le PMMA est optiquement inactif et entièrement transparent dans le visible et le proche-IR. Cela permet de s'affranchir de l'influence de la matrice. L'inscription se fait ainsi bit par bit au moyen de la translation de l'échantillon par les platines piezoélectriques.



**FIG. 3.9** – L'écriture des données par photoisomérisation à deux photons : les molécules DR1 sont orientées par "Corona Poling", après photoisomérisation à deux photons les molécules se trouvant dans le voxel d'absorption à deux photons sont désorientées.

Le principe de l'écriture est résumé en figure 3.9. Pendant l'écriture des données, le faisceau IR est réglé aux alentours des 800 nm, longueur d'onde d'efficacité maximale du laser. À cette longueur d'onde, l'ADP correspond à une absorbance linéaire de 400 nm, valeur qui se situe dans le pic d'absorbance du DR1-co-PMMA, décalée par rapport au maximum, vers les petites longueurs d'ondes (voir figure 3.10). À 800 nm, la section efficace à deux photons est assez basse (100 GM). En effet, les composés du type

pseudostilbène présentent un maximum pour la section efficace à deux photons située à une longueur d'onde double du maximum d'absorbance. Dans ces composés la variation de la section efficace suit en général la variation de l'absorbance [116]. Nous disposons suffisamment d'énergie pour effacer complètement l'ordre polaire du matériau. Cette section efficace faible devient alors un atout car elle permet de localiser d'avantage les effet nonlinéaires.

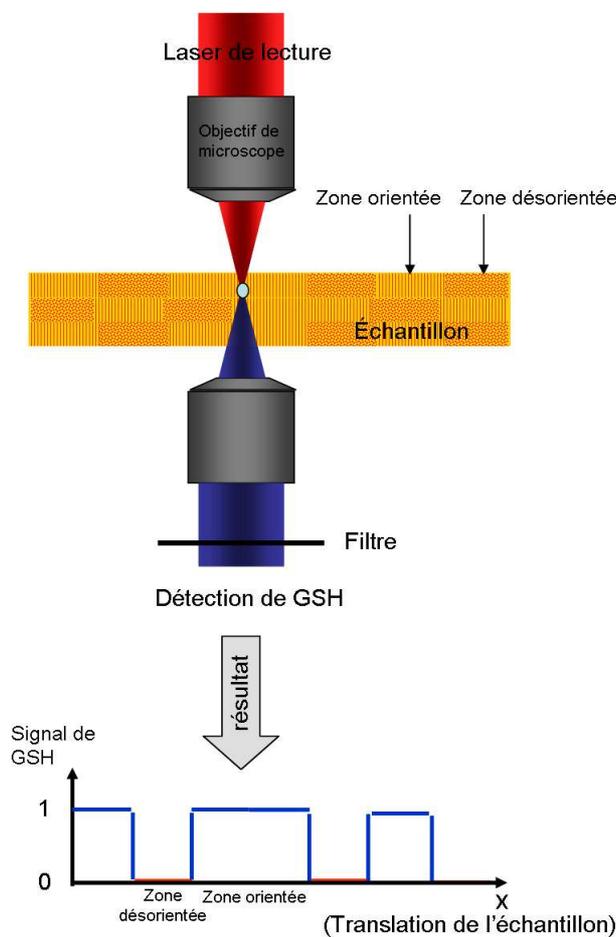


**FIG. 3.10** – Courbe d'absorbance du DR1 dans un film de DR1-co-PMMA.

La lecture des données se fait par la mesure du signal de GSH émis par l'échantillon. Nous utilisons le même dispositif que pour l'écriture, cependant il est préférable d'utiliser une longueur d'onde qui soit située hors de la zone d'absorption du matériau pour ne pas réinscrire en même temps que l'on lit. Sinon, il convient d'utiliser des puissances de lecture plus basses que les puissances nécessaires à la désorientation des chromophores. L'échantillon est balayé bit par bit par le faisceau IR et le signal de second harmonique est collecté par l'objectif de microscope inférieur. Les zones de l'échantillon où les molécules DR1 sont orientées, émettent un bon signal de GSH, tandis que les zones qui ont été désorientées, émettent un faible signal de GSH, voire aucun signal dans le cas où la centrosymétrie est totale. L'information est donc codée sous forme de présence ou d'absence de GSH. La figure 3.11 résume le processus. Grâce à la nature quadratique de la GSH, une grande sélectivité spatiale est également atteinte lors de la lecture.

Un des atouts de cette technique de stockage est le fait que les longueurs d'onde utilisées pour l'écriture

et la lecture peuvent être séparées. En effet, prenons l'exemple des techniques de mémoires optiques qui utilisent pour l'écriture l'ADP et pour la lecture la détection de la fluorescence. Dans ce cas les longueurs d'onde d'écriture et de lecture ne sont pas séparées. Une des difficultés des méthodes de codage de l'information dans les polymères fonctionnalisés est le fait que la lecture peut à son tour graver des informations et abîmer le support [117] [118] [119]. Dans notre méthode la lecture peut se faire hors résonance, c'est à dire plus loin du maximum de la courbe d'absorbance des chromophores. Il suffit que la longueur d'onde envoyée puisse être doublée dans l'échantillon pour générer le signal de second harmonique. Nous pouvons même imaginer l'utilisation de sources pulsées comme les lasers à diode plus compactes et compatibles avec un usage commercial. Il faut que la tache focale soit suffisamment petite pour pouvoir lire qu'un seul bit à la fois et que le rapport signal sur bruit soit suffisamment grand. Dans notre cas, pour des raisons de commodité, nous avons le plus souvent utilisé les mêmes longueurs d'ondes pour l'écriture et la lecture, en changeant la puissance du laser dans les deux cas.



**FIG. 3.11** – Principe de la lecture des données par génération de second harmonique.

## 3.5 Résultats expérimentaux

Les expériences constituant ce chapitre font suite aux travaux antérieurs réalisés dans notre équipe. Ces premiers travaux ont permis de d'établir les conditions expérimentales de l'approche proposé et de démontrer la possibilité de réaliser une grande densité de stockage, un stockage réinscriptible et la ainsi qu'un stockage en niveaux de gris. Dans les sections suivantes, après avoir résumé les travaux antérieurs, nous présenterons les nouveautés ou les améliorations que nous avons apportées.

### 3.5.1 Mise en évidence des processus quadratiques et détermination des conditions expérimentales.

#### Identification de la génération de second harmonique.

En premier lieu, la génération de second harmonique à partir des films produits a été examinée. Le faisceau IR du Tsunami est focalisé sur l'échantillon. Le signal généré par celui-ci est dirigé vers le spectromètre puis sur la caméra CCD. Placé sous la focale d'un objectif x 50 ON : 0.45, excité à 800 nm avec une puissance de 8 mW (16 MW/cm<sup>2</sup> au centre de la tache focale), l'échantillon génère un signal de second harmonique quasi-uniforme, centré à 400 nm, avec une largeur à mi-hauteur de 10 nm. Dans ces conditions, on obtient un rapport signal sur bruit de  $\sim 10$  (voir figure 3.12). Le spectre, qui est centré sur la longueur d'onde moitié de celle de l'excitation, et la largeur spectrale en concordance avec les caractéristiques de l'impulsion fondamentale, permettent d'identifier la GSH.

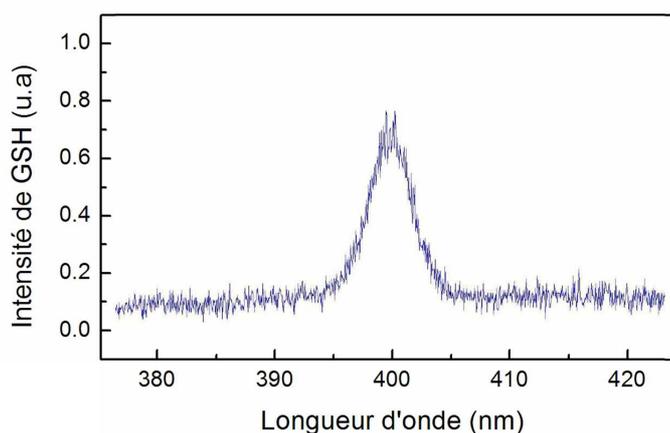


FIG. 3.12 – Spectre du signal de génération de second harmonique.

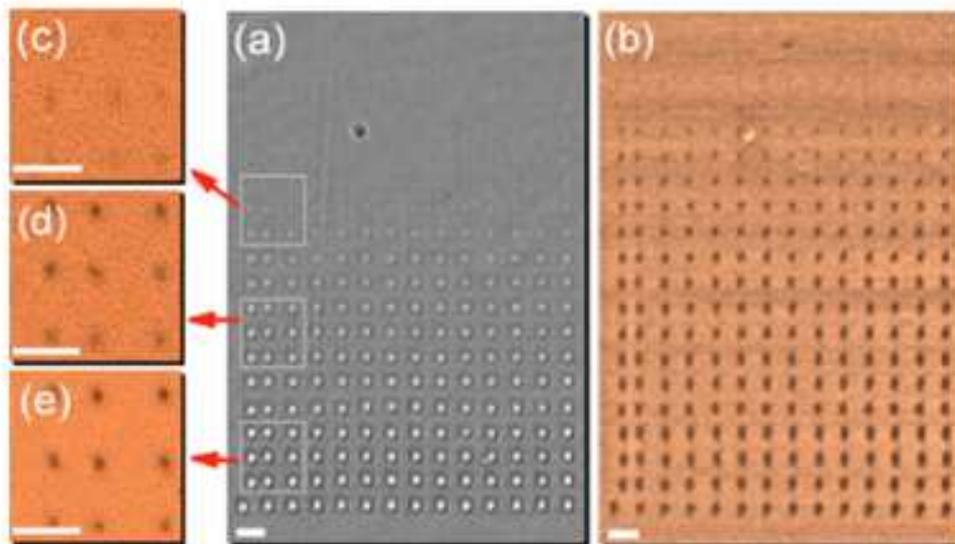
## **Identification de l'absorption à deux photons à la base de la désorientation des chromophores.**

La décroissance du signal de GSH suite à la focalisation du faisceau laser IR, a été étudiée dans le but d'identifier le processus responsable de la désorientation des chromophores. Il a été montré que pour des faibles puissances d'illumination, les taux de relaxation des chromophores peuvent être assez bien ajustés par une loi quadratique [120]. On peut donc identifier le phénomène quadratique de l'absorption à deux photons comme étant le majeur processus responsable de la désorientation des chromophores. Cette dépendance quadratique nous permet d'écarter une désorientation d'origine thermique qui serait engendré par une absorption linéaire résiduelle.

## **Détermination des conditions d'écriture et de lecture.**

Pour utiliser notre technique de désorientation des chromophores en tant qu'outil de stockage optique, nous devons vérifier plusieurs conditions. Par exemple, pour ne pas dégrader l'écriture, la lecture doit se faire de façon passive sans affecter l'orientation des chromophores. Il est alors essentiel de déterminer les puissances lasers qui nous permettent de générer un signal de second harmonique sans provoquer une réinscription dans l'échantillon. Il faut également déterminer les conditions d'écriture pour lesquelles il n'y a pas de modifications irréversibles du matériau. En effet, l'information est enregistrée en changeant uniquement l'ordre orientationnel des chromophores. Les inscriptions ne doivent donc pas engendrer des modifications dans la morphologie du matériau détectables par microscopie conventionnelle. Nous présentons les images réalisées antérieurement au laboratoire qui résument bien la détermination de ces conditions d'écriture (voir figure 3.13) : un enregistrement de données sous forme de bits a été réalisé pour différentes puissances d'écriture. Une série de points sur 20 lignes a été inscrite avec un temps d'exposition de 300 ms et une puissance d'écriture allant de 1.3 mW à 48.1 mW. Pour la lecture de l'échantillon, il a été vérifié qu'une exposition à 2,1 mW pendant 100 ms permet la génération d'un signal de SH, sans que l'intensité de ce signal subisse une baisse pendant toute la durée de l'exposition. On peut donc affirmer qu'une lecture à 2.1 mW à une vitesse de  $10 \mu\text{m/s}$  (ce qui correspond, supposant une taille de spot d'illumination de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre, à une irradiation pendant à peu près 100 ms de chaque point de l'échantillon) permet de lire sans réinscrire. Le résultat de la lecture est présenté en figure 3.13. Une photographie en lumière blanche permet de détecter les variations au niveau de l'indice de réfraction des films. Un balayage en microscopie à force atomique (AFM) a été réalisé pour déterminer les variations morphologiques de la surface. Quand on compare les parties supérieures des différentes images, on

remarque qu'il existe une zone où les points ne sont visibles ni sur l'image en lumière blanche, ni sur l'image AFM. A partir d'un certain niveau (puissances supérieures à 17 mW) l'imagerie AFM met en évidence la formation de cavités avec des profondeurs typiquement de 4 nm (3.13-c), 7 nm (3.13-d), 20 nm (3.13-e). On remarque que le seuil de détection des points en microscopie optique ou en AFM est presque le même. L'affaissement observé, très faible par rapport à l'épaisseur du matériau, peut être attribué en premier lieu à la relaxation de la configuration spatiale métastable de l'échantillon. En effet, pendant la photoisomérisation, les chromophores en mouvement rotationnel et translationnel entraînent les segments de la matrice polymère (cf. section 3.2.1). Ces modifications topographiques sont d'ailleurs mis à profit dans les expériences de réseaux de surface induits optiquement dans les polymères contenant des chromophores azoïques [104] [105] [121]. La variation de la densité se traduit par une variation de l'indice de réfraction, ce qui entraîne la détection des points en microscopie optique. La zone la plus intéressante sur ces images est la partie supérieure de l'échantillon (correspondant à une puissance d'illumination entre 9 mW et 23 mW) où les points ne sont visibles que sur l'image de second harmonique. On démontre ainsi que cette technique permet le stockage d'information optique dans des zones microscopiques qui ne sont détectables que par l'imagerie de second harmonique.



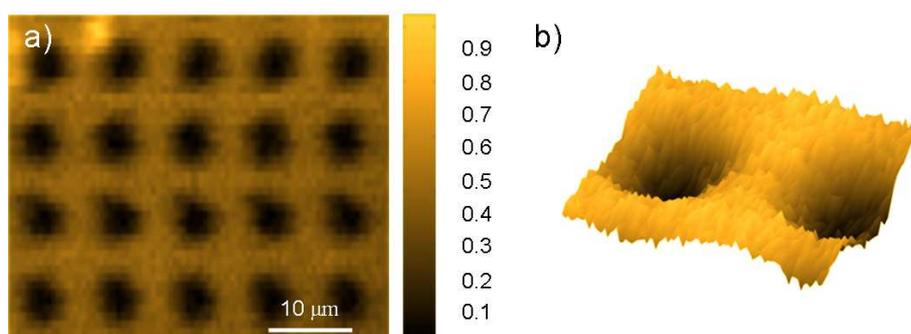
**FIG. 3.13** – (a) Image en microscopie optique d'une série de points réalisés avec une puissance croissante du faisceau laser (b) Image obtenue par génération de second harmonique (c) (d) (e) Images AFM de trois zones différentes indiquées par des flèches. La barre d'échelle correspond à  $7.5 \mu\text{m}$  sur toutes les images (d'après les travaux de Gindre *et al.* [120]).

Les valeurs que nous avons présentées correspondent au cas précis d'un échantillon donné. Nous avons

travaillé avec différents échantillons, avec différentes concentrations de chromophores et différentes épaisseurs. Nous avons utilisé différents objectifs de microscope, des temps d'illuminations variés et deux méthodes distinctes de lecture (à la volée ou bit par bit). L'important est de veiller à obtenir un bon contraste afin d'avoir une bonne lisibilité des données, tout en faisant attention aux conditions d'écriture (puissance du laser, temps d'exposition) et de lecture (puissance du laser et vitesse de lecture) pour écrire sans altérer les échantillons et lire sans détériorer l'inscription.

### 3.6 Stockage surfacique de grande capacité et stockage réinscriptible.

Notre technique de mémoire optique permet d'obtenir d'importantes densités de stockage. La figure 3.14-a représente l'image en GSH de points réalisés avec un objectif x 50 ON : 0.45. L'image 3.14-b correspond à une image en faux relief de deux points, réalisée avec une importante résolution pour obtenir une vue détaillée. Un ajustement gaussien du profil radial des points donne une dimension à mi-hauteur de  $\sim 2 \mu m$ . Cette valeur a pu être réduite grâce à l'utilisation d'objectifs avec une ouverture numérique plus élevée : nous avons obtenu une dimension à mi-hauteur de  $\sim 1 \mu m$  pour un objectif x100 ON : 1, ce qui représente une densité de stockage supérieure à  $100 \text{ Mbits}/\text{cm}^2$ . La taille expérimentale des bits est bien supérieure à la valeur théorique de la dimension radiale du voxel pour l'ADP. Elle représente à peu près 5.5 fois la valeur théorique. Ceci peut être attribué à la diffusion de la désorientation des chromophores. On rappelle également que la valeur théorique suppose un recouvrement parfaitement uniforme de la pupille de l'objectif.



**FIG. 3.14** – (a) Image en génération de second harmonique de points inscrits avec un objectif x50 ON : 1, une puissance de 20 mW et un temps d'exposition de 200 ms. La puissance de lecture est de 4 mW avec une vitesse de  $15 \mu m/s$ . (b) Vue détaillée de l'image en génération de second harmonique de deux points avec une résolution de 400 nm (représentation en faux relief).

Un autre point intéressant de cette technique de stockage est le fait qu'elle soit réinscriptible (cf. référence [122]). Les données inscrites dans les échantillons peuvent être effacées en chauffant ce dernier jusqu'à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. Après chauffage, la matrice polymère n'est plus rigide, les chromophores adoptent des orientations aléatoires et créent à nouveau un échantillon isotrope. En repolarisant le film isotrope par la méthode corona, on obtient à nouveau un échantillon capable de générer un signal de second harmonique. On peut alors inscrire de nouvelles données selon la procédure déjà décrite.

### 3.7 Stockage en niveaux de gris.

Après avoir démontré le stockage de l'information sous forme de bits, il est intéressant d'utiliser la possibilité de moduler le taux de désorientation des chromophore pour un stockage d'images en niveaux de gris.

Il est possible de jouer sur le taux de désorientation des chromophores en faisant varier le temps d'exposition. Gindre *et al.* ont montré la validité de cette approche en enregistrant une photographie en noir et blanc de Greta-Garbo. L'image est d'abord pixelisée puis le niveau de gris mesuré pour chaque pixel est converti en un temps d'exposition correspondant (de 0 à 255 ms) (cf. référence [123]). Il est cependant difficile de coder les 255 niveaux de gris dans les films de polymère, c'est pourquoi nous avons développé la méthode que nous décrivons dans la suite.

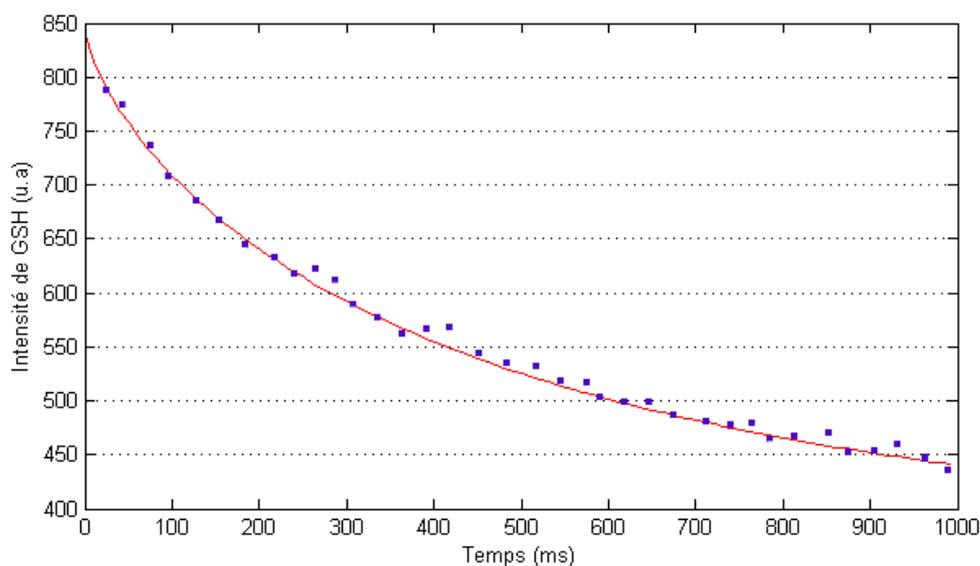
Nous avons travaillé avec des échantillons de 2  $\mu m$  d'épaisseur avec une concentration de DR1 à 10% en masse. Après avoir vérifié qu'un temps d'exposition de 1 s avec une puissance d'écriture de 70 mW sous un objectif x20 ON=0.35, ne provoque pas de traces visibles en lumière blanche, nous avons enregistré l'intensité du signal de GSH en fonction du temps pendant une seconde d'exposition (voir figure 3.15). Nous avons ensuite ajusté les données par la fonction de Kohlraush-Williams-Watts (KWW), Dans le chapitre précédant nous avons déjà évoqué la loi biexponentielle pour décrire la redistribution des chromophores, cependant il existe un modèle empirique qui est très souvent utilisé pour représenter la relaxation des molécules dans un environnement vitreux. Il s'agit du modèle de l'exponentielle étendue, ou KWW, qui est donnée par [124] [125] [126] :

$$y(t) = y_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (3.1)$$

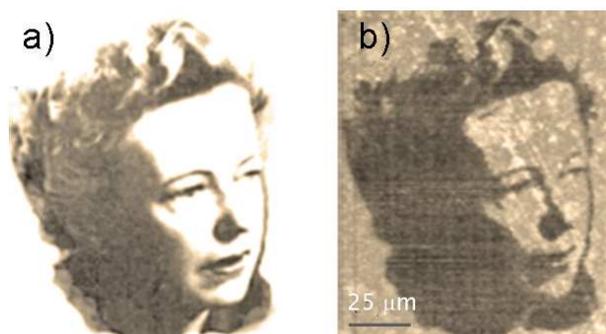
$\tau$  est un temps de relaxation caractéristique et  $\beta$  un paramètre d'extension qui est compris entre 0 et 1. (équation 3.1).

Ainsi, à partir de la courbe obtenue par l'ajustement des données (figure 3.15), on peut déduire la fonction inverse qui permet d'obtenir le temps en fonction de l'intensité :

$$I_{GSH}(t) = a \cdot \exp\left(-\frac{t^c}{b}\right) + d \quad \Rightarrow \quad t(I_{GSH}) = \sqrt{-\log\left(\frac{I_{GSH} - d}{a}\right) \cdot b^c}$$



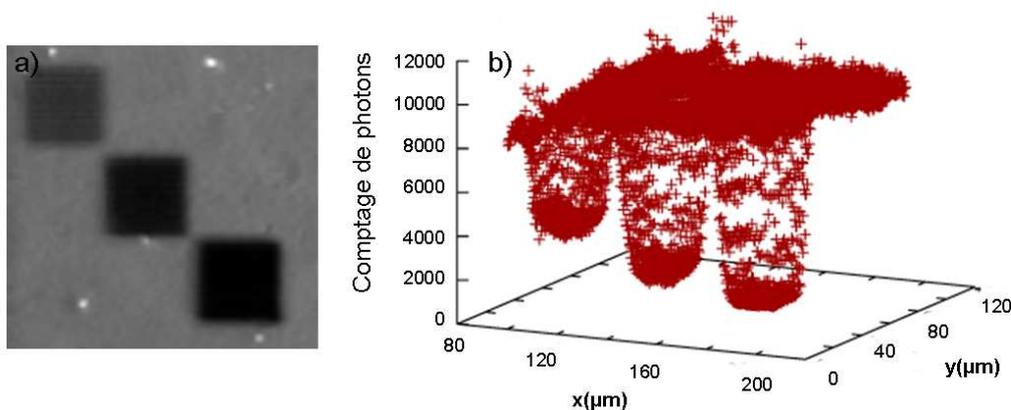
**FIG. 3.15** – Intensité du signal de génération de second harmonique en fonction du temps d'exposition.



**FIG. 3.16** – (a) Image à inscrire : photographie de Goepper Mayer , (b) image restituée en génération de seconde harmonique.

On fait alors correspondre au niveau le plus bas (le blanc) le temps d'exposition de 0 ms avec une intensité correspondante de 850 u.a. Au niveau le plus haut (le noir), on fait correspondre le temps d'exposition

de 1 s avec une intensité de 440 u.a. On étalonne ainsi la courbe de correspondance entre les niveaux de gris et les temps d'exposition. Des niveaux de gris donnant des temps d'exposition inférieurs à 5 ms sont considérés comme nuls pour ne pas dépasser la limitation technique de l'obturateur qui permet de régler les temps d'exposition grâce à l'ouverture et la fermeture d'un clapet qui risquerait d'être endommagé à très haute fréquences. Nous avons testé notre technique sur une image de Goepper Mayer représentée en figure 3.16. Les taches blanches apparaissant sur une figure de GSH sont dues à une qualité médiocre de l'échantillon.



**FIG. 3.17** – (a) Image en génération de second harmonique de 3 carrés inscrits avec différents temps d'expositions : 0.4 s, 1.3 s, 5 s. (b) Comptages de photons en fonction de la position pour l'image présentée en (a).

Nous avons vérifié le nombre effectif de niveaux de gris que l'on peut stocker dans nos échantillons pour avoir la meilleure qualité d'image. Nous avons mesuré l'intensité moyenne et la déviation standard d'une zone qui n'a pas subi de désorientation et d'une zone de dimensions identiques complètement désorientée. Les comptages de photons pour ces deux zones ont donné les valeurs de  $12700 \pm 380$  et  $130 \pm 40$  (voir figure 3.17). Si on veut séparer deux niveaux de gris par au moins deux déviations standards  $\sigma$ , en prenant pour  $\sigma$  la valeur maximale de 380, on obtient 16 niveaux. En réalité, on ne peut pas utiliser entièrement ces 16 niveaux, car les temps d'exposition trop importants modifient de façon irréversible le matériau. On prend alors pour limite inférieure la valeur de 2200 photons qui correspond à une exposition de 1.3 s. Ceci nous laisse alors 13 niveaux. Mais, encore une fois, les tests montrent que ces valeurs ne sont pas réalistes. La figure 3.18 représente un ensemble de neuf carrés inscrits avec des temps d'expositions allant de 50 ms à 850 ms et la figure 3.19 représente un ensemble de cinq carrés pour le même écart de temps d'exposition. Dans le premier cas, on peut voir que les différences des niveaux de gris ne se

distinguent pas bien. Le partage en cinq niveaux permet une meilleure différentiation.



**FIG. 3.18** – Image de génération de second harmonique de 9 niveaux de gris (+1) représenté par la zone non inscrite) obtenus en faisant varier l'intensité de 0 à 0.85 s



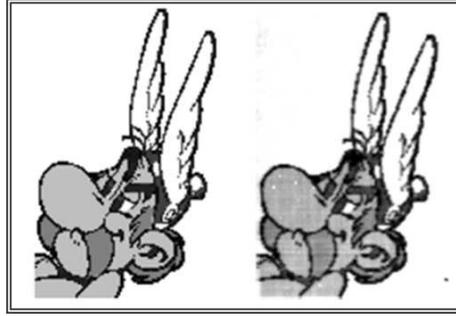
**FIG. 3.19** – Image de génération de second harmonique de 5 niveaux de gris (+1) représenté par la zone non inscrite) obtenus en faisant varier l'intensité de 0 à 0.85 s



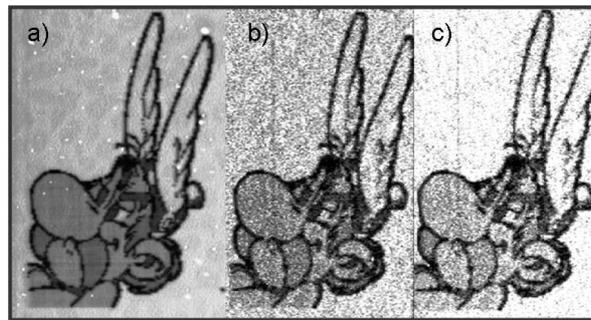
**FIG. 3.20** – Image génération de second harmonique d'Astérix sur 5 niveaux.

Nous avons testé les capacités de l'enregistrement avec cinq niveaux de gris sur une image d'Astérix. Nous avons quantifié l'image en cinq niveaux, la conversion en temps d'exposition par notre courbe d'étalonnage a donné des temps de 20 ms, 120 ms, 370 ms et 1s avec les parties blanches correspondant à 0 ms. Le résultat de la lecture est présenté sur la figure 3.20. La figure 3.21 représente l'image originelle ainsi que le résultat de la lecture qui a été normalisé afin de couvrir le même intervalle de luminosité que l'image originelle. On voit que nous avons une bonne reproduction des niveaux de gris. La qualité de l'image est globalement très bonne, on remarque cependant un effet de fondu dû à la résolution spatiale finie de l'écriture et de la lecture. On remarque également quelques marques dues à des irrégularités dans l'échantillon, comme le point noir en bas à droite et les points blancs sur le nez du personnage. La figure 3.22 témoigne de la durabilité de l'échantillon inscrit. L'image en (b) correspond à la lecture de la même zone qu'en (a) avec un écart de 7 mois entre les deux lectures (l'échantillon ayant été conservé dans le noir, à une température ambiante). L'aspect bruité des images (b) et (c) est dû à un faible signal de GSH, conséquence du vieillissement de l'échantillon. Malgré cela, on remarque que l'image d'Asterix est

bien préservée et que les niveaux de gris sont toujours différentiables.



**FIG. 3.21** – Image d’Astérix. A gauche image originelle quantifiée en 5 niveaux, à droite image en génération de seconde harmonique renormalisée pour comparaison, avec la partie la plus claire en blanc et la partie la plus foncée en noir.



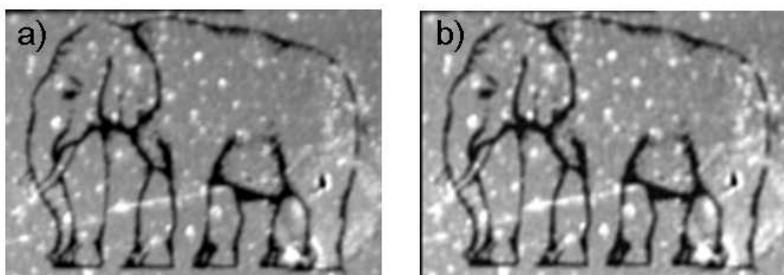
**FIG. 3.22** – (a) Image en génération de seconde harmonique, (b) image de la même zone qu’en (a) mais réalisée 7 mois plus tard, (c) renormalisation de l’image en (b).

### 3.8 Lecture des données en réflexion.

Dans le premier chapitre nous avons évoqué la génération de second harmonique à partir d’un ensemble de molécules sous un faisceau fortement focalisé. Nous avons décrit la propagation du signal de GSH qui se fait dans le même sens que la propagation du faisceau d’excitation tout en s’écartant de l’axe optique sous l’effet du phénomène d’accord de phase. Cependant dans certaines conditions, il est possible d’avoir une génération de second harmonique vers l’arrière (dans le sens opposé à la propagation du faisceau fondamental) que l’on notera  $GSH^-$ . C’est le cas, par exemple, lorsque les chromophores se trouvent fortement confinés au niveau du point focal au lieu d’être distribués dans le volume actif (voxel où la GSH est susceptible d’être détectée). Dans ce cas le signal de second harmonique est émis d’une manière similaire au signal d’un dipôle. Il sera donc équitablement distribué vers l’avant et vers l’arrière [127]. En effet quand, "l’élément émetteur" a une dimension  $l_z$  dans la direction de l’axe optique qui est telle que  $l_z$

$< \lambda_f$  ( $\lambda_f$  étant la longueur d'onde du fondamental), on peut assister à une émission dans le sens opposé à l'excitation. En revanche quand  $l_z > \lambda_f$ , la  $GSH^-$  est éliminée par interférence destructive. (voir Annexe B)

Nous avons testé la détection de la GSH en réflexion sur un échantillon de 400 nm d'épaisseur. Une image a été réalisée, en détectant simultanément le signal de second harmonique par deux photomultiplicateurs (PM), l'un placé en configuration de transmission, l'autre en configuration de réflexion. Le signal réfléchi est dirigé sur le second PM après élimination du fondamental par un miroir dichroïque. Le résultat est présenté sur la figure 3.23. On voit que les deux images sont très similaires. On obtient en moyenne le même nombre de photons émis vers l'avant et vers l'arrière. Il faut cependant préciser que les deux PM ne sont pas identiques et les éléments traversés sont également différents. Ces deux valeurs ne peuvent donc pas vraiment être comparées. Néanmoins, on est tenté de penser que les deux valeurs ne doivent pas être éloignées. La comparaison des figures 3.23-a et 3.23-b permet de conclure que le contraste obtenu dans les deux cas est très similaire.



**FIG. 3.23** – Images en génération de second harmonique réalisées en configuration de transmission (a) et en configuration de réflexion (b).

Le signal enregistré par réflexion peut avoir deux origines : il peut s'agir, soit d'une réflexion à partir de l'interface film/air, soit de la  $GSH^-$ . Pour pouvoir les identifier, nous avons utilisé un liquide de compensation que nous avons étalé sur la surface du film de façon à éliminer la réflexion. Nous avons pu ainsi déterminer que la réflexion par la couche inférieure constitue moins de 50 % du signal collecté en configuration de réflexion. Nous pouvons alors attribuer le restant du signal à une  $GSH^-$ . En effet, dans cet échantillon de 400 nm, on a bien  $l_z$  qui est inférieur à  $\lambda_f$ . Cette approche simplifie le montage expérimental en offrant la possibilité d'écrire et de lire avec un même objectif de microscope.

Nous avons également noté la possibilité de détecter la GSH par réflexion dans le cas d'échantillons épais. Cependant dans ces conditions on se trouve dans des dimensions bien supérieures à la longueur de cohérence. Dans ce cas, il serait peut être judicieux de considérer une troisième possibilité que nous avons

omise jusque là : il pourrait s'agir d'une émission de second harmonique provoquée par la diffusion du fondamental vers l'arrière [128].

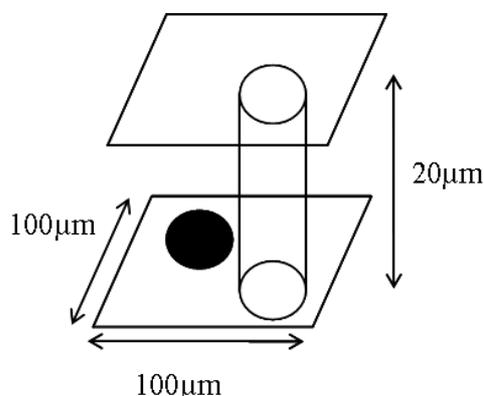
### 3.9 Perspectives de stockage en volume.

Après avoir démontré les capacités de notre technique de stockage dans le cas des échantillons minces, nous avons entrepris des essais de stockage en volume dans des films plus épais. Le but du stockage optique dans les matériaux organiques est d'enregistrer une très grande densité d'informations dans le plus petit volume possible. Nous présenterons dans cette section les premiers résultats que nous avons obtenus pour le stockage volumique.

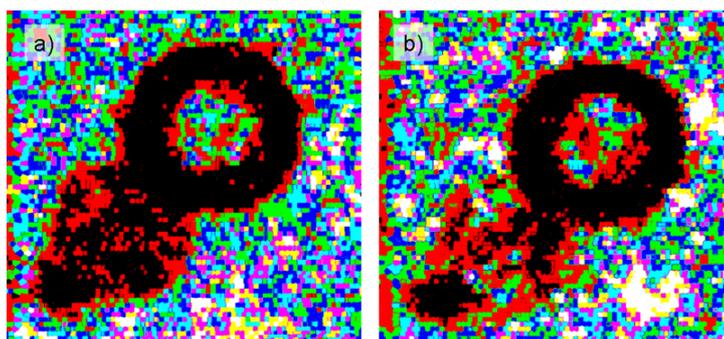
La méthode de production des films épais diffère de celle décrite précédemment dans le cas des films minces. Les films épais de quelques dizaines de micromètres ne peuvent pas être produits par "spin coating". Pour un premier essai nous avons dissous du PMMA dans du chloroforme (60 g/L), ensuite nous y avons ajouté le copolymère afin d'atteindre au final une concentration de DR1 de 6% en masse. En effet ces films doivent être moins opaques que les films minces pour permettre la détection du signal à travers l'épaisseur du matériau. La solution est homogénéisée, puis filtrée (filtre Teflon 45  $\mu\text{m}$ ). Elle est ensuite déposée dans le bac à ultrasons durant quelques minutes, pour éliminer les bulles d'air, avant d'être coulée dans un moule. Le moule est constitué d'un anneau en acier inoxydable monté sur un miroir plan. Le produit subit une première évaporation à 100 °C pendant toute une nuit, sous atmosphère de chloroforme (ceci afin d'éviter une trop rapide évaporation pouvant entraîner des fissures dans le film). Le film ainsi obtenu peut être détaché de la surface du miroir par simple trempe dans de l'eau distillée : la différence des tensions de surfaces film-eau et film-miroir facilite le détachement de celui-ci. Finalement le film est séché sous vide, à 100 °C, pendant plusieurs heures afin d'évaporer le solvant résiduel. Comme dans le cas des film minces, l'échantillon subit un "corona poling" qui permet d'orienter les molécules de DR1.

Les échantillons obtenus par cette méthode présentent un aspect assez granuleux. Nous avons malgré tout essayé d'encoder une image dans le volume d'un de ces échantillons de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Nous avons enregistré sur un plan que nous appelons  $z=0 \mu\text{m}$ , proche du plan inférieur du matériau, un cercle accolé à un disque. Puis, sur des plans supérieurs séparés de 2  $\mu\text{m}$  nous avons continué d'inscrire l'image

du disque, obtenant ainsi un tube (voir figure 3.24). La figure 3.25 représente la lecture en imagerie de second harmonique du plan inférieur et du plan supérieur décalés de  $20 \mu m$ . On remarque que l'image est mal définie, ceci est dû au caractère inhomogène du film. Le signal de second harmonique dans l'échantillon fluctue de façon très importante, même sur des zones non inscrites. Par exemple, pour une moyenne de comptage de 150 photons/s, on obtient des pics de signal à 1000 photons/s. Sur le plan  $z= 20 \mu m$  on voit l'anneau, mais on observe quelques "restes" du disque inférieur. La tache noire visible dans les deux images (a) et (b) correspond à une impureté. La qualité des images est très dégradée par rapport à celle obtenue dans le cas des films minces, cependant les tests montrent qu'il est malgré tout possible d'enregistrer et de détecter une information dans le volume du matériau. Dans une seconde expérience nous avons essayé d'améliorer la qualité des films.



**FIG. 3.24** – Schéma de la figure enregistrée dans l'échantillon épais.

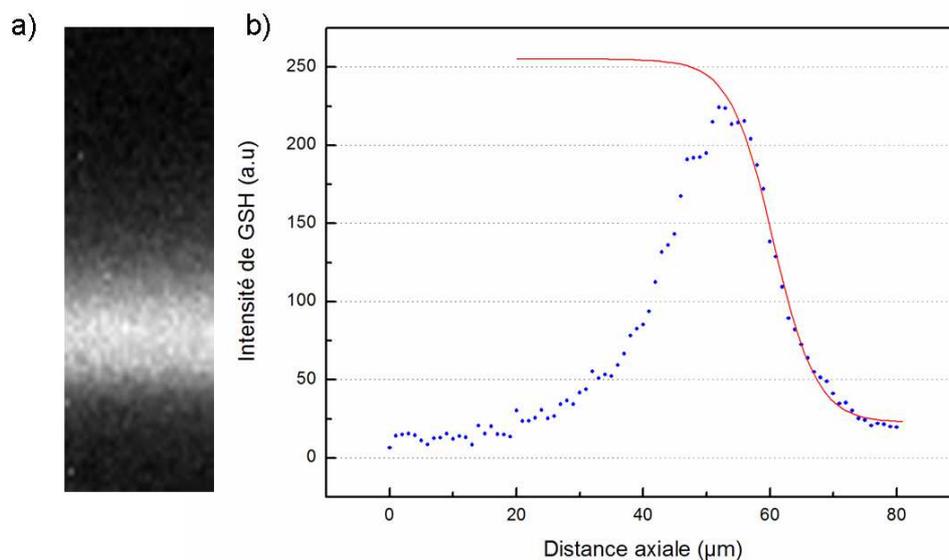


**FIG. 3.25** – Lecture de deux plans séparés de  $20 \mu m$  (a) plan  $z=0 \mu m$ , (b) plan  $z= 20 \mu m$ . La représentation en couleur est utilisée pour mieux mettre en évidence l'image. Les inscriptions et les lectures sont réalisées à l'aide d'un objectif de microscope d'ouverture numérique 0.8 avec respectivement une puissance de 70 mW et de 20 mW.

Nous avons dissous le PMMA dans du dichlorobenzène (moins nocif) à 60 g/L, ensuite le DR1-co-PMMA a été ajouté pour obtenir une concentration finale en masse de DR1 de 5 %. La solution est homogénéisée, puis filtrée avec un filtre à membrane qui permet d'éliminer des agrégats encore plus petits que ceux éliminés avec le filtre Teflon. Cette fois, nous avons utilisé une autre technique d'orientation thermo-assistée sous champ électrique. Il s'agit du "poling" par contact. Dans ce cas, le film se trouve en "sandwich" entre deux couches conductrices qui constituent les électrodes de contact permettant d'appliquer le champ de "poling". Pour cela le film doit être positionné sur une lame de verre couverte par une couche conductrice de ITO ("indium tin oxide"). Pour préparer cet échantillon, la solution après être déposée dans un bac à ultrasons est étalée sur une lame ITO et une raclette permet d'égaliser le niveau. Elle est ensuite évaporée sous vide, à une température de 100°C, pendant une nuit. Une couche d'aluminium est alors déposée sur la surface de l'échantillon. Deux électrodes d'argent sont ensuite reliées à la couche d'aluminium et à la couche de ITO pour permettre l'application du champ de poling. L'échantillon est placé dans un boîtier à effet Peltier pour être chauffé jusqu'à une température de 120 °C et une tension de 300 V est appliquée pendant 40 minutes. Finalement l'échantillon est ramené à la température ambiante (-1,5 °C/minute) tout en maintenant la tension. La couche d'aluminium peut être enlevée par simple trempe dans une solution d'hydroxide de potassium (KOH).

Nous avons tout d'abord réalisé l'image d'une coupe axiale d'un échantillon de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour essayer de déterminer la dimension axiale du voxel de GSH. La figure 3.26-a représente la cartographie du signal de GSH réalisée avec un objectif x100 ON : 1. La courbe de la figure 3.26-b représente l'intensité du GSH en fonction de la profondeur. L'aspect asymétrique de la courbe est dû à l'augmentation de la réabsorption du signal de second harmonique qui croit en fonction de l'épaisseur du matériau traversé. On suppose un profil gaussien pour l'intensité selon une coupe axiale du volume d'excitation. Dans ce cas, l'ajustement de la partie correspondant à la transition "signal nul"- "maximum du signal", par la fonction d'erreur de Gauss, permet d'estimer la dimension axiale du voxel. En effet la dérivée de la courbe d'ajustement permet de remonter à la dimension à mi-hauteur de la gaussienne. On en déduit alors la dimension axiale du voxel de GSH sachant que celle-ci a une dépendance quadratique en fonction de l'intensité de l'excitation. Sur la courbe de la figure 3.26-b on n'observe pas vraiment de plateau ; on ne peut donc pas se prononcer, *a priori*, sur l'exactitude du maximum atteint. Nous avons alors réalisé plusieurs ajustements avec différents paramètres d'approximation. Le résultat obtenu varie alors entre 9 et 13  $\mu\text{m}$ , soit une moyenne de 11  $\mu\text{m}$ . La valeur obtenue est très supérieure à la valeur théorique qui

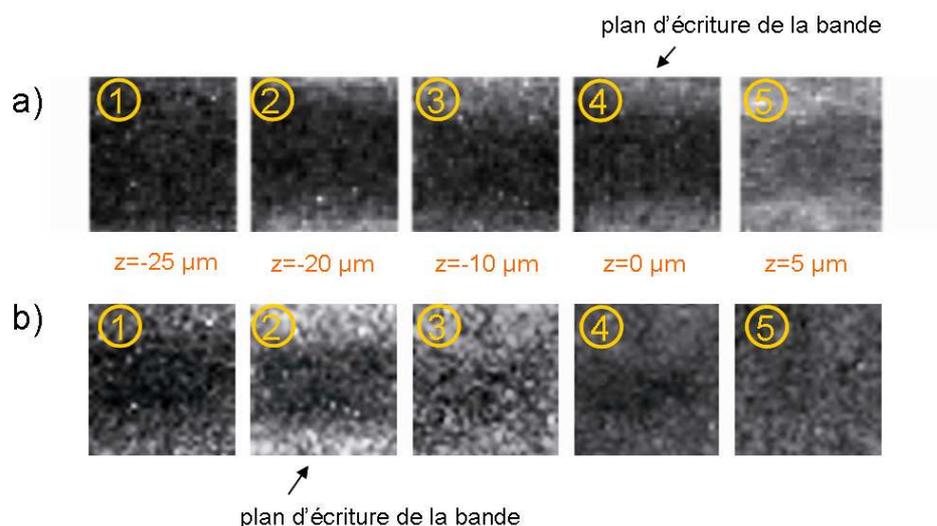
est de  $0.88 \mu\text{m}$ . On rappelle que cette valeur théorique suppose un recouvrement optimal de la pupille d'entrée du microscope. Cet écart peut s'expliquer par un recouvrement imparfait malgré nos effort pour l'optimiser avant la réalisation des expériences et par une excitation restant trop intense malgré la faible puissance de lecture qui a été choisie. La GSH n'étant pas un phénomène à seuil, la diminution du signal fait baisser globalement l'intensité de celle-ci. L'intensité devient alors de plus en plus faible sur les bord du voxel, jusqu'à être indétectable. Dans ce cas le voxel diminue, mais il existe un compromis la taille du voxel et le contraste qui baisse en même temps.



**FIG. 3.26** – (a) Coupe axiale d'un échantillon de  $40 \mu\text{m}$  d'épaisseur par imagerie de second harmonique (puissance de lecture 20 mW, ouverture numérique 1). (b) Profil d'intensité correspondant à l'image (a).

Dans un échantillon de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur, nous avons testé l'enregistrement de deux bandes séparées par une profondeur de  $20 \mu\text{m}$ . La figure 3.27-a représente l'image en GSH de ces bandes sur différentes couches. La première remarque que l'on puisse faire est l'élargissement de la bande vers les couches inférieures entre l'image 1 et 4. Ceci peut s'expliquer par une inscription des couches inférieures due au signal de second harmonique (SH) généré lors de l'inscription. En effet, cela concorde avec l'émission d'un signal de SH qui se propage en s'écartant de l'axe optique (cf Chapitre 1 - figure 1.14 et Annexe B). On rappelle que la longueur d'onde de 400 nm du SH se situe dans la bande d'absorption de la molécule du DR1. La deuxième remarque concerne la séparation des deux bandes. La taille du voxel de GSH que nous avons estimé plus haut donne la limite inférieure de la distance nécessaire pour séparer

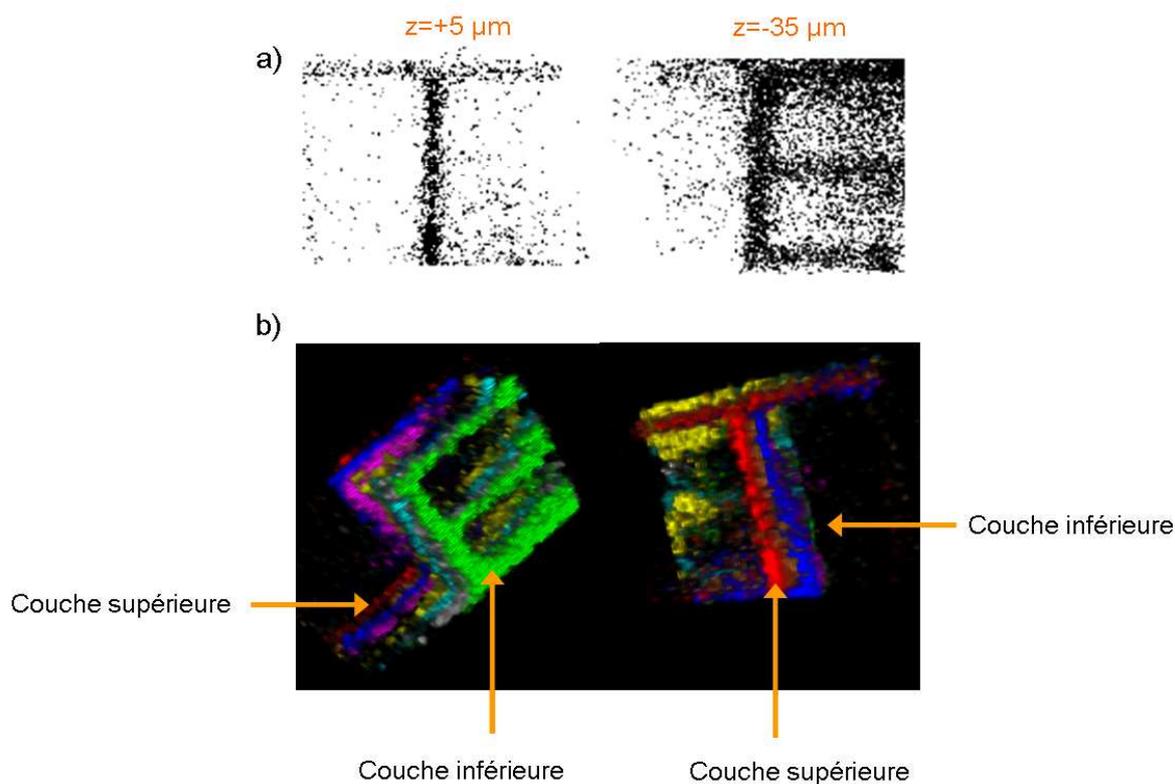
deux images. Cependant, il faut également prendre en compte la taille de l'inscription, critère qui peut encore augmenter la distance nécessaire à la séparation des images. Sur la figure 3.27 on voit que les deux bandes ne sont jamais séparées à l'exception du plan 5 (sur le plan 1 les deux bandes sont présentes, sur le plan 4 la bande inférieure s'efface et sur le plan 5 on ne repère que la bande supérieure). Sur le plan 4 figure 3.27-b qui se trouve à  $20 \mu\text{m}$  au dessus de la couche d'inscription, on remarque toujours la présence de la bande. Ceci peut faire à nouveau penser à une autoinscription lors de l'écriture, cette fois-ci par la génération d'un signal de second harmonique vers l'arrière, mais il faut sûrement considérer également le phénomène de diffusion de la désorientation des chromophores. Ceci augmente la taille des inscriptions, comme nous l'avons déjà évoqué pour les inscriptions dans les films minces. Nous pouvons conclure que, dans ce cas de figure, deux phénomènes sont responsables de l'impossibilité de séparer les deux images. Il s'agit de l'autoinscription des couches inférieures par le signal de second harmonique qui photoisomérisé les chromophores des couches inférieures et la diffusion de la désorientation qui augmente le volume inscrit.



**FIG. 3.27** – (a) Lecture à différentes profondeurs d'une bande inscrite dans le plan  $z=0 \mu\text{m}$  vers la couche supérieure de l'échantillon. (b) Lecture à différentes profondeurs d'une bande inscrite dans le plan  $z=-20 \mu\text{m}$  vers la couche inférieure de l'échantillon. Les inscriptions et les lectures sont réalisées avec un objectif de microscope d'ouverture numérique 1 et une puissance respectivement de 70 mW et de 20 mW.

Nous avons réalisé un deuxième essai, en inscrivant une lettre T sur la couche supérieure de l'échantillon et une lettre E superposée,  $25 \mu\text{m}$  plus bas. La figure 3.28 représente la reconstruction 3D de l'image après balayage de différentes couches de l'échantillon séparées de  $5 \mu\text{m}$ . Les différentes couleurs correspondent à différentes couches. On remarque que la lettre T qui se trouve sur la couche supérieure est plus fine

que la lettre E se trouvant sur la couche inférieure. Ces deux lettres sont en réalité constituées par des lignes de même épaisseur. On identifie donc encore une fois le phénomène d'autoinscription des couches inférieures par le signal de second harmonique généré au cours de l'écriture. La figure 3.28 montre qu'il est possible de séparer les deux lettres inscrites sur des couches distantes de  $25 \mu\text{m}$ , à condition que les deux plans de lecture soit séparés de  $40 \mu\text{m}$ .



**FIG. 3.28** – Lecture, sur différentes profondeurs espacées de  $5 \mu\text{m}$ , d'une inscription constituée par une lettre T enregistrée sur la couche supérieure ( $z=0$ ) d'un échantillon de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur et d'une lettre E enregistrée  $25 \mu\text{m}$  en dessous de la lettre T. (a) Lecture du plan  $z=+5 \mu\text{m}$  et du plan  $z=-35 \mu\text{m}$ . (c) Reconstruction 3D des résultats de lectures de différents plans. Les inscriptions et les lectures sont réalisées avec un objectif de microscope d'ouverture numérique 1 et une puissance respectivement de 60 mW et de 20 mW.

Les écarts entre les couches, nécessaires pour séparer les images, sont assez importants. Cependant l'optimisation du processus est possible. La diminution de la concentration des chromophores peut permettre de réduire la taille des voxel d'écriture et de lecture, ainsi que l'autoinscription des couches inférieures lors de l'écriture. Mais une diminution de la qualité des images pourrait en résulter. On peut également penser à l'élaboration d'échantillons multicouches, dans lesquels des couches minces de DR1-co-PMMA seraient séparées par des couches inertes, sans chromophores, transparentes à 800 nm et à 400 nm. Ainsi

le phénomène de diffusion de la désorientation des chromophores serait réduit à l'épaisseur de la couche mince. En revanche le problème de photoisomérisation des chromophores des couches inférieures persisterait. Cependant, celui-ci peut être réduit par la rétrécissement de la zone excitée diminuant le taux de second harmonique produit lors de l'inscription. Les deux couches actives doivent être séparées d'une dizaine de  $\mu m$  pour éviter que celles-ci soient lues en même temps. Cela laisse alors présager des densités de stockage de l'ordre du dixième de Tbits/cm<sup>3</sup>.

### 3.10 Conclusion

L'utilisation des processus quadratiques qui sont l'absorption à deux photons et la génération de second harmonique, apparaît comme une méthode pertinente pour le stockage optique de données dans les polymères fonctionnalisés avec des chromophores. La technique tirant profit du caractère localisé des deux processus permet de créer des mémoires de grande capacité : 0.1 Gbit /cm<sup>2</sup> dans le cas d'un stockage surfacique et laisse présager des capacités de l'ordre de 0.1 Tbits/cm<sup>3</sup> pour un stockage en volume. Cette méthode d'enregistrement débute par un alignement en volume des molécules de colorant (DR1) présentes dans le film de polymère (PMMA) grâce à une méthode d'orientation sous champ électrique thermo-assistée. L'écriture est alors réalisée en désorientant localement les chromophores par photo-isomérisation à deux photons. Cette désorientation est le résultat de la réorientation des molécules lors des cycles de photoisomérisation *trans-cis-trans*. La lecture se fait ensuite en mesurant le signal de GSH généré par l'échantillon. L'inscription correspondant à des zones de désorientation (centrosymétriques) apparaît alors comme une absence (ou une diminution) du signal de second harmonique. Cette méthode de stockage de données ne reposant que sur une orientation/désorientation des chromophores, ne crée pas d'altération dans l'échantillon. Elle permet alors de produire des mémoires complètement réinscriptibles. Nous avons montré que les données peuvent être effacées par l'augmentation de la température de l'échantillon jusqu'à sa température de transition vitreuse. Après une nouvelle orientation sous champ, l'échantillon est de nouveau prêt pour l'inscription de nouvelles données. Notre technique d'inscription ne créant aucune autre modification que la désorientation des molécules permet une inscription qui est complètement invisible par microscopie conventionnelle en lumière blanche. Nous pouvons alors songer à l'utilisation de cette technique comme moyen de marquage d'objets de valeur pour lutter contre la contrefaçon. Nous avons également démontré que la capacité de moduler le taux de désorientation des chromophores permet, en plus d'une inscription de bits, l'inscription d'images en niveaux de gris. En ce qui concerne le stockage de

données en volume, nous avons été limités, pour le moment, par l'importance de la dimension axiale du voxel de GSH et par l'importance des dimensions axiales des inscriptions due notamment à la diffusion de la désorientation des chromophores. Un autre phénomène fort gênant est la photoisomérisation des chromophores des couches inférieures due au signal de second harmonique généré lors de l'écriture des données. Cependant des améliorations peuvent être apportées. Il serait en particulier intéressant de produire des échantillons multicouches, dans lesquels les couches actives seraient séparées par des couches transparentes visant à concentrer la désorientation dans des couches très fines.



---

Microsystèmes stimulables dans un élastomère nématique.

---

**Résumé :** *Nous avons photostructuré un élastomères nématique thermoactif. Deux approches sont utilisées, à savoir la polymérisation sous lumière ultraviolette et la polymérisation à deux photons. Tirant profit des propriétés de contraction du matériau sous l'effet de la température, des réseaux diffractifs à pas variable ont pu être élaborés. La réalisation des élastomères thermoactifs est décrite ainsi que l'obtention des réseaux. Le comportement de ces derniers est étudié. La mécanique moléculaire est utilisée pour modéliser la contraction du matériau. Les propriétés de diffraction et de polarisation des réseaux sont présentées et analysées.*



Ce chapitre est consacré à la microstructuration d'élastomères de cristaux liquides (ECL) par photopolymérisation à un ou à deux photons. Un élastomère est formé par un réseau de polymères faiblement réticulé, ce qui lui confère une grande élasticité. Le réseau polymère a une entropie maximale dans son état non déformé, et de ce fait, il résiste à la déformation [129]. Quant aux cristaux liquides, ce sont des molécules qui présentent des phases intermédiaires entre la phase cristalline et la phase liquide isotrope. Ces phases sont appelées mésophases et les molécules qui en sont responsables, des mésogènes.

Le matériau que nous utilisons a un comportement de muscle artificiel. On attribue l'appellation muscle artificiel à des actuateurs souples capables d'avoir une action imitant celle du muscle. Un muscle est en réalité un convertisseur d'énergie chimique en mouvement mécanique. Les actuateurs sont des convertisseurs pouvant accepter différentes sortes d'énergies à l'entrée, pour délivrer une quantité mécanique à la sortie, comme un déplacement, une tension, une vitesse, etc. Les ECLs peuvent être considérés comme des muscles artificiels dans le sens où ils présentent une déformation, pouvant être par exemple une contraction/extension, engendrée par la transition de phase cristalline-isotrope. Nous avons utilisé cette propriété de contraction/extension pour créer des microsystèmes stimulables. Nous avons voulu explorer ce domaine en commençant par exploiter l'utilisation de la température pour induire la déformation des élastomères préalablement microstructurés par photopolymérisation à deux photons. En l'occurrence nous avons réalisé des réseaux diffractifs stimulables par la température.

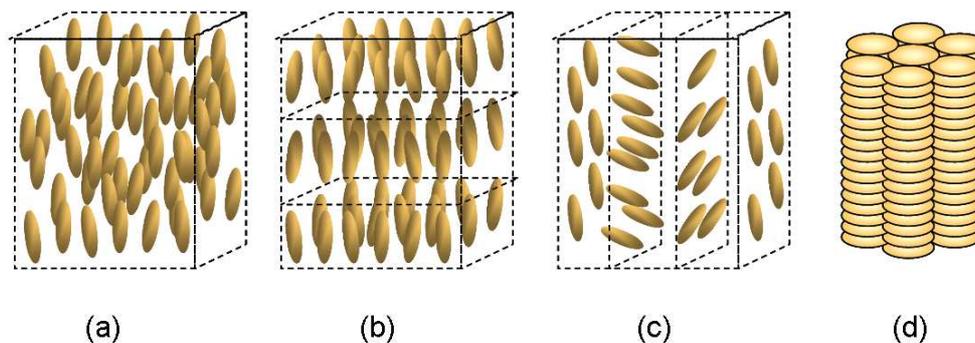
Nous commencerons ce chapitre par quelques rappels sur les cristaux liquides et les élastomères pour expliquer le concept de muscle artificiel. Nous présenterons ensuite le mode d'élaboration de l'ECL à microstructurer. Puis, après avoir décrit notre technique expérimentale, nous comparerons les résultats des photopolymérisations à un et à deux photons. Nous étudierons ensuite les propriétés des réseaux diffractifs que nous avons inscrits dans l'élastomère. Nous étudierons en particulier leurs propriétés de contraction et de diffraction, ainsi que la polarisation de la lumière diffractée.

## **4.1 Cristaux liquides, élastomères de cristaux liquides, concept de muscle artificiel**

### *Rappels sur les cristaux liquides*

Les cristaux liquides donnent naissance à des phases intermédiaires entre le solide cristallin et le liquide

isotrope. Ces phases intermédiaires sont aussi appelées mésomorphes. Elle ont été mises en évidence par le biochimiste Reinitzer en 1888 [130]. L'existence de ces phases est due à la forme anisotrope des molécules (par exemple bâtonnet) et à leur constitution chimique. Des molécules qui comportent une partie rigide et une partie flexible sont susceptibles de présenter ce comportement. Selon l'alignement des mésogènes, les cristaux liquides sont répertoriés en différentes catégories. En 1922, Georges Friedel a proposé une classification en trois catégories : nématique, smectique et cholestérique [131] (voir figure 4.1).

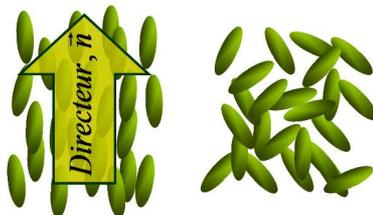


**FIG. 4.1** – Alignements des mésogènes pour différentes phases : (a) la phase nématique (pas d'ordre positionnel, les molécules tendent vers une même direction), (b) la phase smectique (les molécules tendent vers une même direction et sont alignées sur des étages), (c) la phase cholestérique (les molécules ont un centre chiral aboutissant à une disposition qui peut être vue comme un empilement de lamelles d'organisation nématique, avec une rotation progressive du directeur qui décrit une hélice), (d) la phase colonnaire (les molécules ont des formes de disques et s'empilent pour former des colonnes).

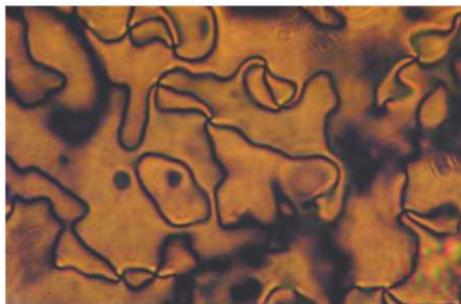
La phase nématique est caractérisée par l'existence d'un ordre orientationnel, avec une orientation privilégiée des grands axes moléculaires. La phase smectique possède en plus d'un ordre orientationnel, un ordre positionnel : les molécules se trouvent disposées parallèles entre elles à l'intérieur de couches équidistantes superposées les unes sur les autres. La phase cholestérique est une phase nématique chirale. Les molécules ont un centre chiral aboutissant à une disposition qui peut être vue comme un empilement de lamelles d'organisation nématique, avec une rotation progressive du directeur qui décrit une hélice. On peut également citer la phase colonnaire, découverte plus tardivement, présente dans des cristaux liquides obtenus à partir de molécules organiques en forme de disque. Ces molécules discotiques s'empilent pour former des colonnes. En dehors de ces classifications, les cristaux liquides peuvent être séparés en deux autres groupes : thermotropes et lyotropes. Pour les cristaux thermotropes le changement de phase est initié par des variations de température alors que dans le cas des cristaux lyotropes le changement de phase peut être initié par des variations de concentrations, grâce à l'addition d'un solvant approprié.

Lors de nos travaux nous avons utilisé un cristal liquide thermotrope nématique. La phase nématique est

la phase la plus simple. Dans les cristaux nématiques les molécules ont une position quelconque et sont en moyenne parallèles les unes aux autres. Cette orientation moyenne est représentée par le directeur nématique,  $\mathbf{n}$  (voir figure 4.2). Les molécules ont une forme plutôt allongée encourageant ce comportement directionnel collectif. Généralement un cristal liquide nématique va contenir différents domaines. L'orientation du directeur est constant dans chaque domaine mais diffère d'un domaine à l'autre. Visionnées sous un microscope polarisé, les régions reliant les domaines apparaissent comme des fils noirs (voir figure 4.3). Cet aspect est à l'origine de la dénomination "nématique" (nema = fil en grec).



**FIG. 4.2** – Représentation schématique d'un cristal liquide dans la phase nématique (à gauche) et dans la phase isotrope (à droite).



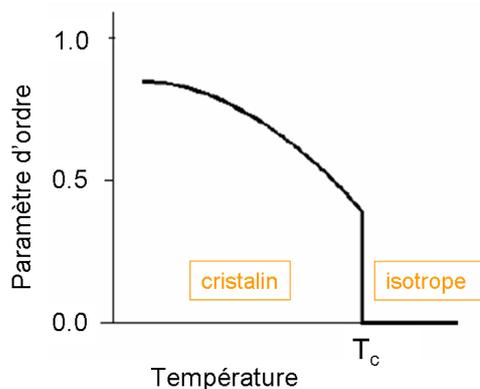
**FIG. 4.3** – Image sous microscopie optique d'une phase nématique.

Pour un cristal nématique l'ordre d'orientation peut être caractérisé par un paramètre d'ordre,  $P_2$ , qui s'écrit sous la forme de la moyenne suivante :

$$P_2 = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle \quad (4.1)$$

$\theta$  correspond à l'angle que fait l'axe long de la molécule avec le directeur nématique.  $P_2$  est tel que pour une phase complètement désordonnée (isotrope) on a  $P_2=0$  et pour une phase complètement ordonnée on a  $P_2=1$ . Les molécules interagissent *via* des interactions à longue portée de type dipolaire ou Van der

Waals. En dessous d'une certaine température, les interactions entre molécules sont suffisamment fortes pour les orienter selon l'axe du directeur nématique et ordonner le système. Au delà de cette température l'orientation préférentielle des mésogènes est détruite sous l'effet de l'entropie et une phase isotrope apparaît. La figure 4.4 représente une courbe typique de dépendance du paramètre d'ordre en fonction de la température.

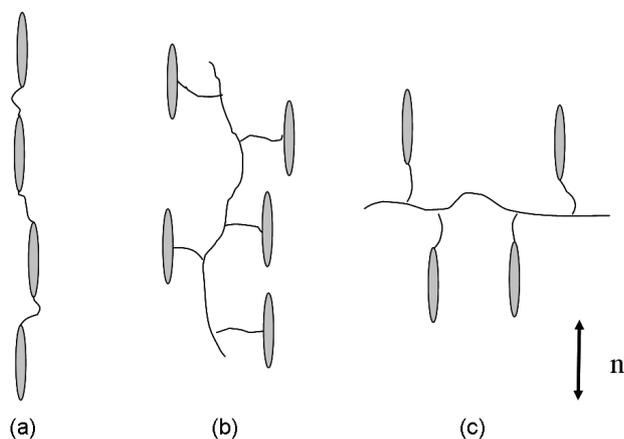


**FIG. 4.4** – Dépendance typique du paramètre d'ordre en fonction de la température.  $T_c$  correspond la température de transition de phase entre la phase liquide et la phase cristalline.

#### *Élastomères de cristaux liquides et muscles artificiels*

Pour un comportement comparable à celui d'un muscle, il convient d'utiliser des matériaux souples et très flexibles. Ainsi, il semble que les matériaux polymères soient bien adaptés du fait de leur possibilité de déformation et de leur résistance pouvant être très élevée, et également grâce au fait que leurs propriétés restent intactes après plusieurs cycles de fonctionnement. Différents types d'actuateurs ont été développés en utilisant comme matériau de base les polymères : les gels de polymères [132] [133] [134], les polymères conducteurs [135] [136] [137], les nanotubes de carbones [138] [139] [140] [141] et les élastomères diélectriques [142]. Depuis peu, un nouveau type de matériau a pris le relais dans le domaine des muscles artificiels, il s'agit des élastomères de cristaux liquides. Ce sont des matériaux qui combinent les propriétés élastiques des élastomères avec les propriétés anisotropes des cristaux liquides. En général, à faible taux de réticulation, l'élastomère conserve les propriétés mésomorphes du polymère avant réticulation (nature des phases et températures de transitions). Les ECLs sont sensibles à la température ou au champ électro-magnétique, ils ne nécessitent pas de solvant pour leur fonctionnement (contrairement aux gels et aux polymères conducteurs) et sont, de plus, des matériaux assez robustes. Le concept d'ECL a été

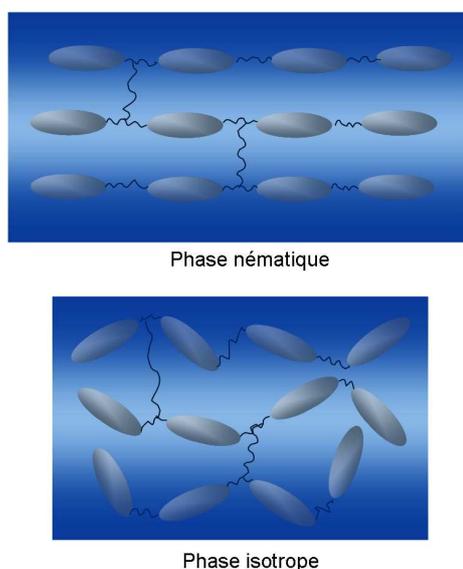
proposé par P. G. de Gennes en 1975 [143]. Dans son étude sur les polymères cristaux liquides réticulés, il évoque la possibilité de déformation du matériau sans contrainte. En 1981, Frinkelmann *et al.* ont réalisé le premier élastomère à chaînes latérales mésomorphe [144]. Par la suite, le premier élastomère cristaux liquides à chaîne principale a été synthétisé par Bergmann *et al.* [145]. En effet, il existe deux grandes familles d'ECLs selon la topologie d'insertion du mésogène dans l'élastomère : les élastomères à chaînes latérales et les élastomères à chaînes principales (voir figure 4.5). Dans ce dernier cas les mésogènes sont intégrés directement dans la chaîne polymère et dans le cas des élastomères à chaînes latérales, les mésogènes sont attachés à la chaîne polymère sur les côtés. Ils peuvent être orientés soit de façon perpendiculaire à la chaîne principale en étant attachés par un bout (oblate), soit de façon parallèle à la chaîne principale, attachés par le côté (prolate ou polymère en haltère). Les premiers stabilisent principalement les phases smectiques alors que les seconds favorisent plutôt les phases nématiques. La structure de la chaîne doit être assez souple pour permettre le comportement liquide cristallin. Les branchements qui attachent les mésogènes à la chaîne principale sont appelés espaceurs, ils doivent permettre aux mésogènes de s'orienter librement. Généralement les espaceurs courts engendrent la formation d'une phase nématique, alors que des espaceurs longs aboutissent à la formation d'une phase smectique. Après l'élaboration du premier ECL par Frinkelmann *et al.*, les travaux sur différents types de LCE ont abondé, différents groupes ont produit des ECLs à chaîne principale [146] [145], à chaîne latérale [147] [148] [149] [150], ou mixte [151] [152] [153].



**FIG. 4.5** – Représentation schématique des différents types de polymères mésogéniques : (a) à chaîne principale, (b) à chaîne latérale de conformation prolate, (c) à chaîne latérale de conformation oblate.

L'originalité des élastomères cristaux liquides, par rapport aux polymères et aux élastomères conven-

tionnels, est leur capacité à changer de forme grâce à l'alignement des monomères mésogéniques. La figure 4.6 représente un ECL dans la phase nématique et dans la phase isotrope. On voit que, du fait de la destruction de l'ordre nématique, la transition de phase engendre la contraction du système suivant la direction d'alignement des mésogènes et l'extension dans la direction perpendiculaire. En 1997 P. G. de Gennes a été le premier à proposer d'exploitation de ce principe pour créer des muscles artificiels [11]. Il a utilisé un élastomère nématique photosensible où la contraction/extention du matériau était obtenue par exposition à la lumière. Les monomères mésogéniques dont nous disposons sont thermotropes. Nous avons donc exploité dans cette étude, leur propriété de contraction en fonction de la température.



**FIG. 4.6** – Représentation schématique d'un élastomère de cristaux liquides dans la phase nématique et dans la phase isotrope.

## 4.2 Préparation de l'élastomère nématique : du cristal liquide à l'élastomère de cristaux liquides.

Le précurseur de l'ECL que nous avons microstructuré est un mélange de trois composants : un monomère acrylate, un agent réticulant et un photoinitiateur activable à l'UV. Les monomères acrylates constituent les mésogènes. L'élastomère est obtenu par la photopolymérisation des mésogènes et la réticulation des chaînes polymériques. Le monomère est le 4'-acryloyloxybutyl 2,5-(4'-butyloxybenzoyloxy)benzoate dont la structure est représentée en figure 4.7. Il a été synthétisé à l'institut Curie, à Paris, par le groupe de Patrick Keller [147]. La partie comportant les chaînes aromatiques est la partie rigide du monomère,

elle sera représentée sous forme d'un ellipsoïde. Les chaînes carbonées qui y sont attachées correspondent aux parties souples et seront représentées par des chaînes en zigzag. Les monomères acrylates sont les plus couramment utilisés pour la photopolymérisation radicalaire (voir Chapitre 2, section 2.1). Le photoinitiateur radicalaire qui amorce la polymérisation est la molécule de 2-benzyl-2-(diméthylamine)-4'-morpholinobutyrophénone (Irgacure 369) que nous avons décrite dans le chapitre 2. Cette dernière est présente à une concentration de 1 mol %. Enfin, l'agent réticulant que nous avons utilisé est le 1,6-hexanediol diacrylate (par Aldrich) à une concentration de 10 mol %. La réticulation se fait également de façon photoinduite, grâce à l'activation de l'agent réticulant à l'UV.

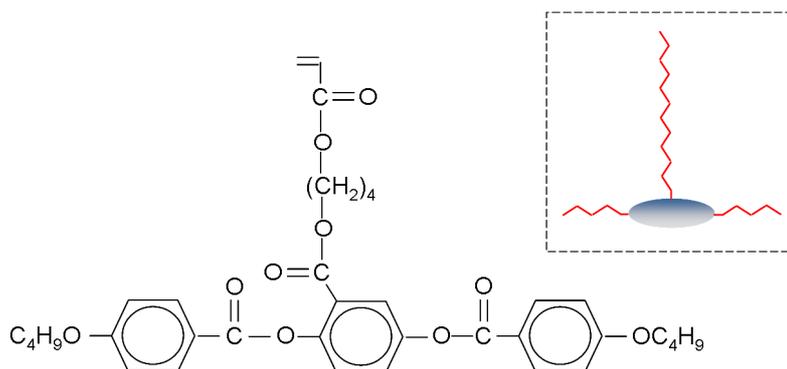


FIG. 4.7 – Structure chimique du monomère acrylate. Encadré : représentation schématique.

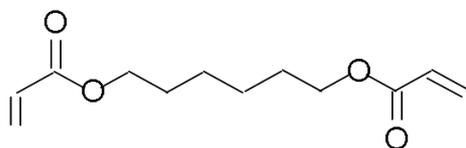


FIG. 4.8 – Structure chimique de l'agent réticulant.

Cette mixture possède une température de changement de phase,  $T_c$  qui est de  $T_c=83.6$  °C (nématique  $\rightarrow$  isotrope) et de  $T_c=81.5$  °C (isotrope  $\rightarrow$  nématique).

#### 4.2.1 Alignement des mésogènes

L'agencement des mésogènes forme un ECL nématique et le matériau est thermotrope. Nous rappelons que dans ce cas l'augmentation de la température va faire diminuer l'ordre nématique et l'élastomère va alors présenter une contraction le long du directeur nématique. Pour que cette contraction soit maximale

il faut que le paramètre d'ordre initial de l'échantillon soit élevé. Nous avons par conséquent préparé des films où les mésogènes sont fortement alignés. Pour cela nous avons choisi d'utiliser une cuve orientée. La cuve est constituée de deux lames de verre couvertes par un film de poly (vinyl alcohol) frotté de façon à former des lignes parallèles (voir figure 4.9). Les lames de verres sont séparées par des espaceurs de différentes tailles ( $10\ \mu\text{m}$ ,  $20\ \mu\text{m}$  ou  $30\ \mu\text{m}$ ). Pour introduire le mélange (monomère, photoinitiateur et agent réticulant) la cuve est posée sur une plaque chauffante et le mélange, se présentant au départ sous forme de poudre, est déposé sur le rebord de la cuve. Ensuite, la température est montée au dessus de  $81.5\ ^\circ\text{C}$  (température de changement de phase). Le mélange se liquéfie et pénètre dans la cuve par capillarité. Les lignes frottées guident alors les mésogènes durant le remplissage, puis l'échantillon est lentement refroidit ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ), pour assurer un alignement parfait. On obtient ainsi un échantillon nématique monodomaine.

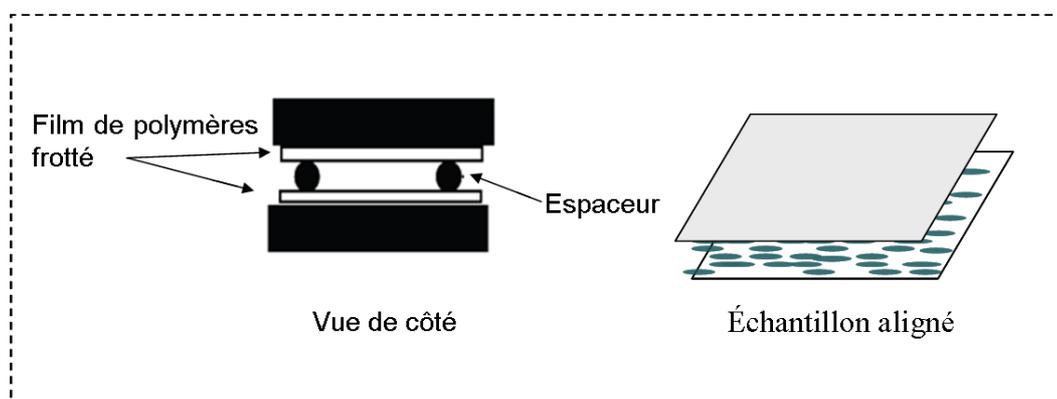
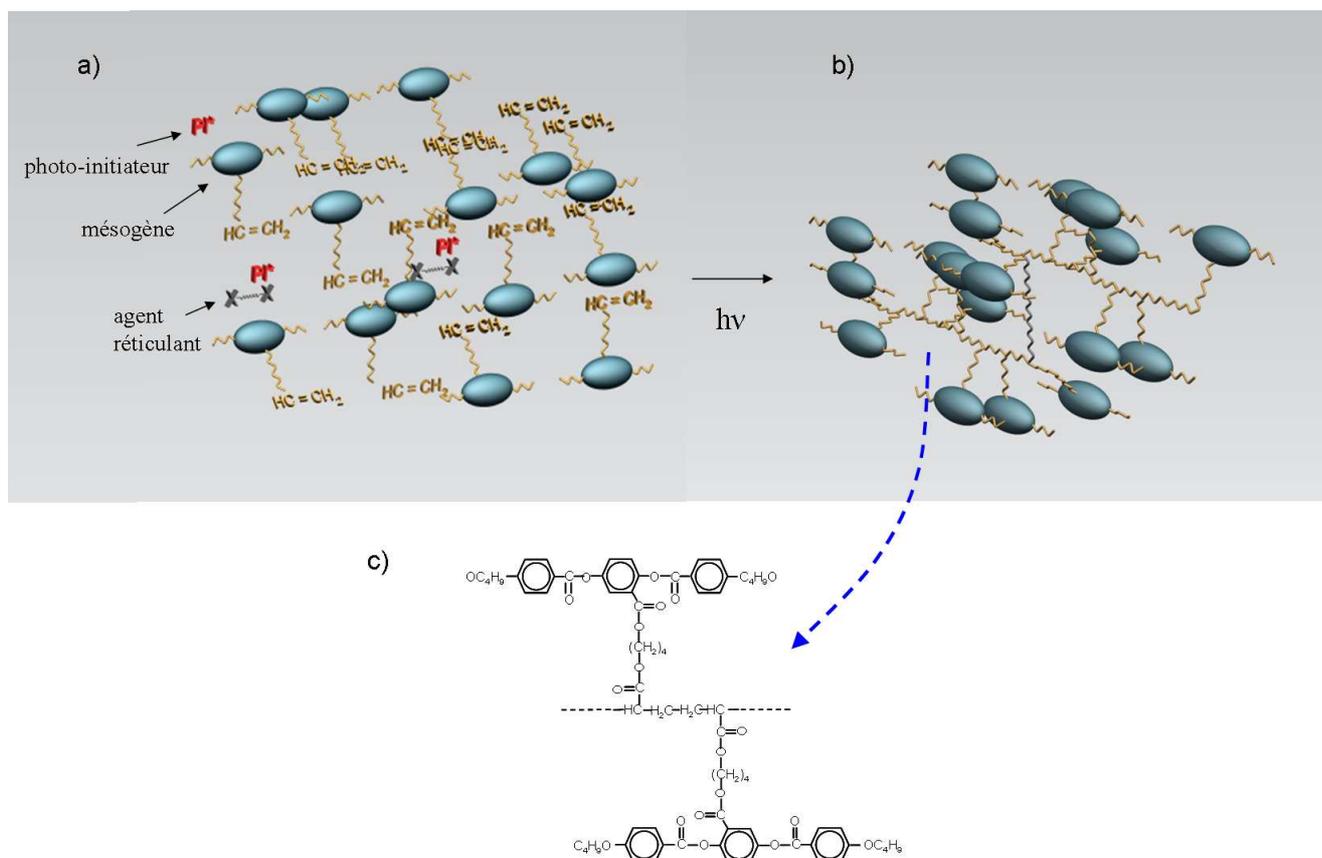


FIG. 4.9 – Cuve permettant la production d'échantillons alignés.

#### 4.2.2 Obtention du film LCE

Pour obtenir le film d'élastomère, l'échantillon doit être photopolymérisé. Le mélange qui a pénétré dans la cuve est lentement refroidi jusqu'à  $\sim 63\ ^\circ\text{C}$ , puis maintenu à cette température où il se trouve dans la phase nématique. On expose ensuite celui-ci à un rayonnement UV ( $\lambda = 365\ \text{nm}$ ). Les monomères se lient alors entre eux par polymérisation et les chaînes polymériques formées se rattachent par réticulation. On forme ainsi le film d'élastomère monodomaine appelé "Liquid Single Crystal Elastomer" (LSCE) par Küpfer et Finkelmann [154]. La figure 4.10 représente l'élastomère ainsi formé : les monomères vont se lier par les groupes  $\text{CH}=\text{CH}_2$  se trouvant à l'extrémité de la molécule. C'est la double liaison qui, en se brisant, permet la liaison des atomes de carbones entre eux (voir figure 2.1 - Chapitre 2). La polymérisation va

se faire de façon à créer une forme de "gaine" de mésogènes autour d'une chaîne principale, évitant ainsi l'encombrement stérique. L'élastomère peut ensuite être extrait de la cuve par simple trempe dans l'eau.



**FIG. 4.10** – Formation de l'élastomère par photopolymérisation et photoréticulation. a) Le mélange initiale, b) L'élastomère : le radical généré par le photo-initiateur va activer le monomère qui peut alors faire une liaison C-C avec le monomère suivant ; les monomères polymérisent alors en formant une gaine de mésogènes autour d'une chaîne principale. c) Représentation d'une liaison entre deux monomères.

### 4.2.3 Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est sensiblement le même que celui utilisé pour les mémoires optiques (Chapitre 3, section 3.4.3). L'échantillon est placé sous l'objectif d'un microscope confocal modifié. Nous utilisons ici deux sources laser : le laser femtoseconde Tsunami pour le rayonnement IR et le laser continu Argon pour le rayonnement UV (émission à 365 nm de la molécule d'argon). Le faisceau laser est agrandi par un télescope de manière à couvrir uniformément la pupille d'entrée de l'objectif. Un système " $\lambda/2$  + polariseur" permet de modifier la puissance du laser. L'échantillon est placé sur une plaque chauffante et une platine de translation XY motorisée avec une résolution de  $0.02\mu\text{m}$ , contrôlée par un programme

C++ développé au laboratoire. L'observation se fait en réflexion, au moyen d'une caméra CCD refroidie par effet Peltier. L'échantillon est éclairé par transmission à l'aide d'une lampe blanche; un filtre est utilisé pour arrêter les éventuels photons UV. La lumière traverse un premier polariseur avant d'être focalisée sur l'échantillon, puis un autre polariseur est placé devant la caméra. Ce système permet de placer l'échantillon entre polariseurs croisés.

Nous avons utilisé deux plaques chauffantes différentes. Lors de la microstructuration nous avons employé un système de contrôle de chauffage construit au laboratoire. Celui-ci est constitué de deux plaques chauffantes pourvues d'une ouverture circulaire en leur centre permettant l'éclairage et la photostructuration de l'échantillon placé entre elles. Le système est schématisé en figure 4.12. L'ouverture de la plaque supérieure est suffisamment grande pour pouvoir aisément tracer les différentes structures. La plaque inférieure contient, une plus petite ouverture pour garder une température uniforme sur l'échantillon, mais suffisante pour permettre un éclairage par transmission. En revanche, lors des mesures nous avons utilisé un système de contrôle de chauffage commercial plus précis.

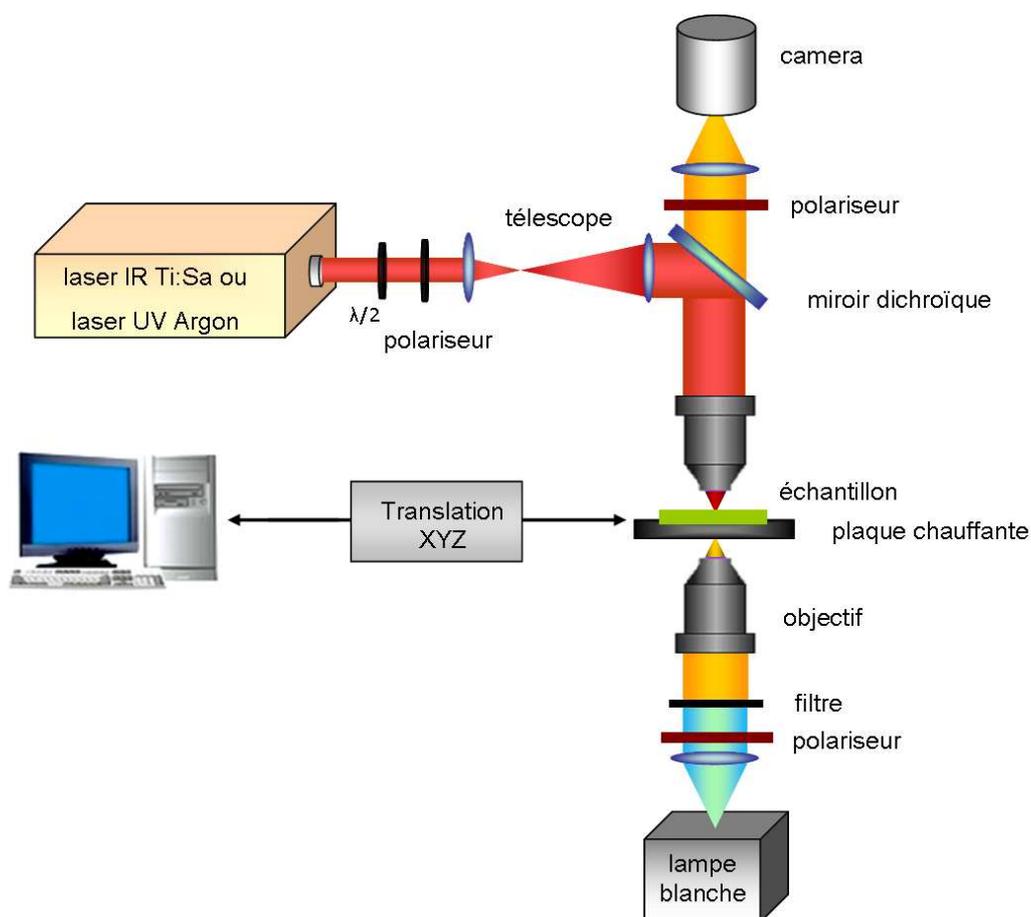


FIG. 4.11 – Schéma du dispositif expérimental.

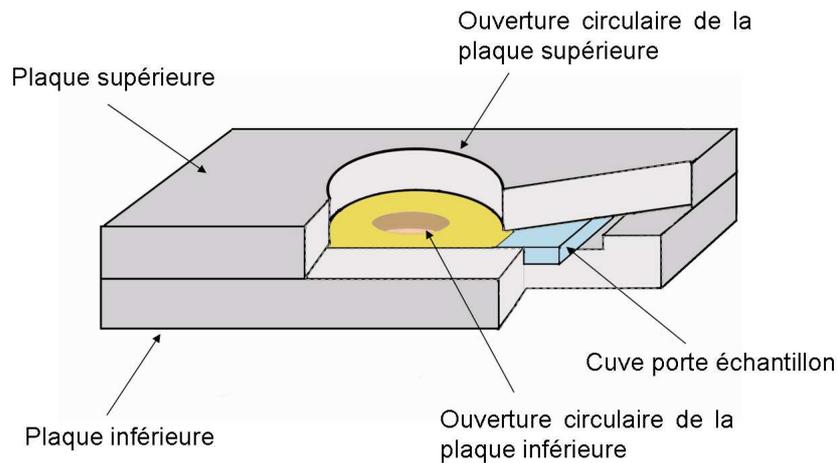


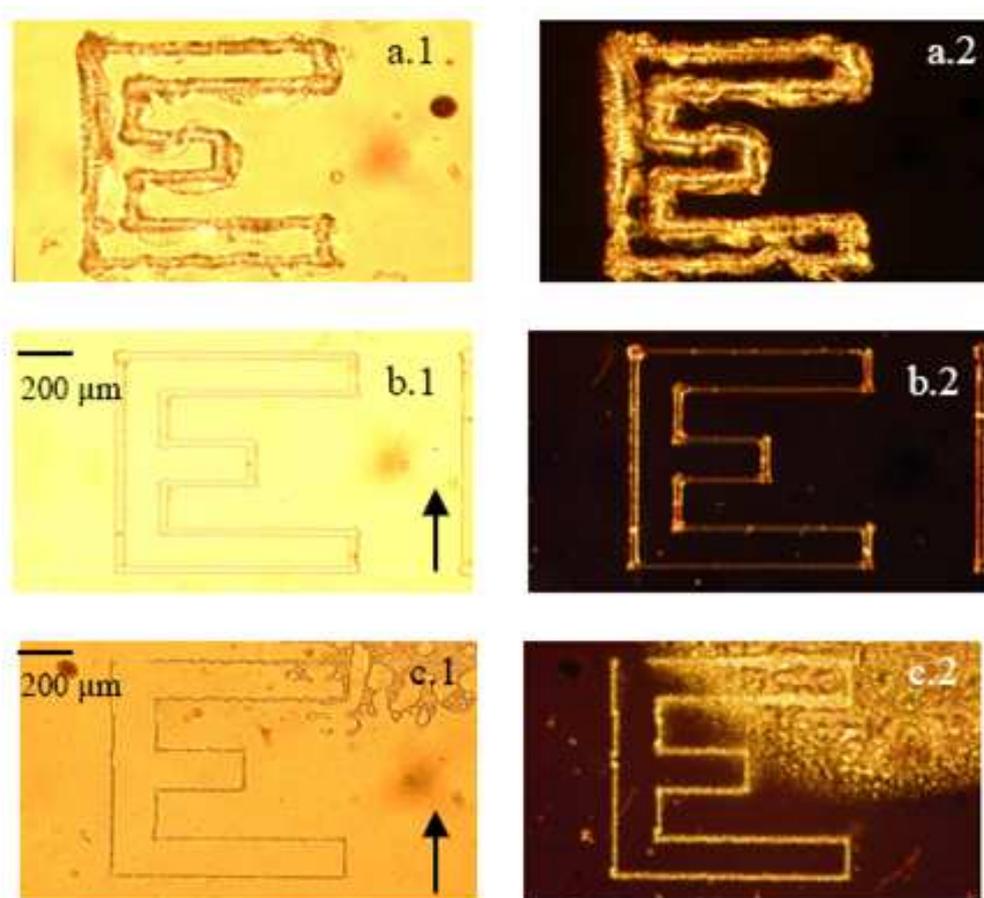
FIG. 4.12 – Schéma d'une coupe du système de plaques chauffantes.

### 4.3 Structuration par microscopie à deux photons versus un photon.

Nous avons réalisé la microstructuration des élastomères par photopolymérisation à un photon ou à deux photons. Dans le cas à un photon, la polymérisation est initiée par l'absorption d'un photon provenant du laser Argon. Dans le cas à deux photons, le processus est déclenché par l'absorption à deux photons (ADP) à partir du faisceau IR femtoseconde émettant à 780 nm. Ceci équivaut à une absorption linéaire à 390 nm et se situe dans la queue de la bande d'absorption de l'Irgacure 369 (voir figure 2.6). L'inscription par photopolymérisation de la structure désirée se fait dans la phase nématique sous la focale de l'objectif du microscope en déplaçant l'échantillon à l'aide des platines de translation.

Pour tester cette technique de microstructuration, nous avons procédé en trois étapes. La figure 4.13 représente le résultat comparatif. Dans la première étape nous avons introduit le mélange photopolymérisable dans une cuve non traitée. La cuve a été chauffée au delà de la température de changement de phase nématique-isotrope afin que le mélange s'introduise par capillarité. Puis celui-ci a été refroidi jusqu'à une phase nématique  $\sim 63$  °C. Nous avons tout d'abord travaillé avec le laser Argon à 365 nm. Nous avons utilisé un objectif de microscope x50 ON : 0.45, une puissance du faisceau laser de  $80 \mu W$  et une vitesse de platines de  $200 \mu m/s$ . Nous avons inscrit une lettre E par photopolymérisation du mélange. La figure 4.13-a représente la lettre E lorsque la température de l'échantillon est supérieure à la température de transition de phase nématique-isotrope. Cela permet de bien différencier les parties polymérisées des parties non polymérisées. Dans le cas de l'image (a.1) on se trouve dans la situation où les deux polariseurs placés de part et d'autre de l'échantillon sont parallèles, dans le cas correspondant

à l'image (a.2) les polariseurs sont croisés. La partie entourant la lettre E correspond à la partie liquide isotrope. Elle apparaît donc complètement noire lorsque les polariseurs sont croisés. En revanche, comme la partie correspondant à la lettre E est polymérisée et la lumière qui en diffuse est polarisée dans diverses directions. Ainsi, sur les deux images, la lettre se distingue du reste de l'échantillon.

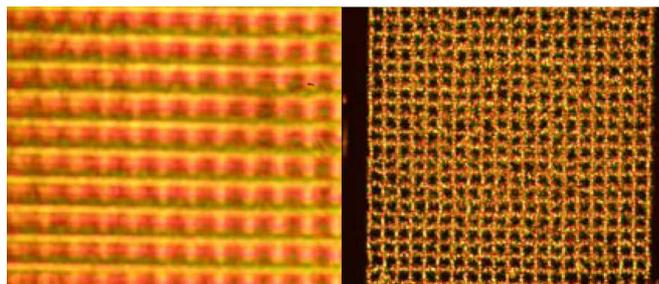


**FIG. 4.13** – Inscription de la lettre E  $800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$  (a) par photopolymérisation à un photon (irradiation UV) dans une cuve non alignée, (b) par photopolymérisation à un photon (irradiation UV) dans une cuve alignée, (c) par photopolymérisation à deux photons (irradiation IR) dans une cuve alignée. La flèche indique le directeur nématique. Les images à gauche sont réalisées sous polariseurs parallèles et les images à droite, sous polariseurs croisés.

Dans la deuxième étape, nous avons introduit le mélange photopolymérisable dans une cuve dont les lames de verre sont couvertes par le film de poly (vinyl alcool) frotté pour guider les mésogènes, comme décrit dans la section 4.2.1. L'échantillon est chauffé au delà de la température de changement de phase nématique-isotrope puis refroidi lentement,  $2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , jusqu'au retour de la phase nématique pour s'assurer de la bonne orientation de tous les mésogènes. La figure 4.13(b) représente la lettre E ainsi obtenue.

On voit que les traits sont beaucoup plus "lisses" et plus fins ( $30\mu m$  par rapport à  $50-60\mu m$  dans le premier cas non orienté). Cela montre que la méthode d'alignement des monomères améliore considérablement la microstructuration.

Enfin pour la troisième étape, nous avons de nouveau utilisé une cuve traitée, avec cette fois une inscription réalisée par le laser IR à  $780\text{ nm}$  avec une puissance de  $500\text{ mW}$ . La photopolymérisation est alors initiée par ADP. Nous pouvons voir que les tracés sont encore plus fins. On obtient  $7\mu m$  donc une amélioration de  $65\%$  de la résolution. La dimension axiale théorique du voxel d'ADP, selon l'équation 1.102, est de  $0.4\mu m$ . L'importante valeur expérimentale peut s'expliquer par la diffusion de la polymérisation. La tache en haut à droite des images (c.1) et (c.2) témoignent d'une transition de phase isotrope-nématique qui est entrain de s'opérer (les photographies ont été prises à une température proche de la température de transition). Dans cet échantillon où les mésogènes sont orientés dans une même direction, la lumière polarisée provenant du polariseur inférieur est diffusée par toutes ces molécules avec une même polarisation. Il est ainsi possible d'obtenir la partie noire de l'image en (c.2) en croisant le polarisateur supérieur avec cette direction de polarisation. La couleur noire ne signifie pas obligatoirement que l'échantillon est isotrope, elle témoigne dans ce cas de l'importante orientation des monomères dans l'échantillon. La figure 4.14 constitue un autre exemple prouvant l'efficacité de la polymérisation à deux photons pour la réalisation de structures fines. En haut de l'image on voit une partie d'une grille réalisée avec une irradiation UV et un pas de  $60\mu m$ . Les lignes constituant la grille sont toutes collées les unes aux autres. En revanche en bas de l'image on observe une grille de pas  $30\mu m$  réalisée à deux photons. Dans ce cas la grille est parfaitement résolue.



**FIG. 4.14** – Image d'une grille de pas  $60\mu m$  réalisée par photopolymérisation à l'UV (à gauche) et d'une grille de  $30\mu m$  réalisée par photopolymérisation à deux photons (irradiation IR) (à droite).

Nous avons remarqué par ailleurs que lorsqu'on fait subir à l'échantillon plusieurs cycles de chauffage ou

des cycles de chauffage trop intense, on observe une déformation de la figure inscrite (voir figure 4.14). En effet, quand on chauffe l'échantillon l'ordre nématique diminue dans tout l'échantillon. Les mésogènes dans les parties polymérisées (élastomériques) veulent se désaligner à cause du changement de phase et ce phénomène s'amplifie avec l'augmentation de la température. Quand le reste de l'échantillon se liquéfie, les parties polymérisées se retrouvent dans un environnement liquide. Si la température est très élevée, les forces qui tentent de déformer les parties élastomériques sont d'autant plus puissantes. La déformation de l'élastomère peut donc se faire plus facilement dans un environnement liquide. Le phénomène est plus important dans le cas des inscriptions par polymérisation à deux photons. Dans ce cas, les lignes étant de plus faible diamètre, elles s'inscrivent à l'intérieur du matériau sans entrer en contact avec les parois de la cuve. Il y a alors moins de contraintes dues à l'adhésion sur les parois et la déformation peut se faire plus librement. Parfois le phénomène est également présent pendant l'inscription par photopolymérisation à deux photons. Ceci peut s'expliquer par des effets thermiques locaux qui peuvent apparaître pendant l'irradiation. La diminution de l'intensité du rayonnement permet de résoudre ce problème.

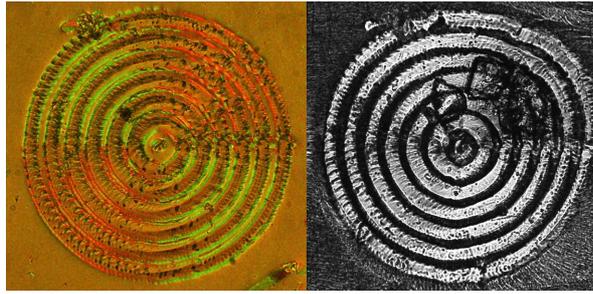


**FIG. 4.15** – Déformation de l'inscription suite à un chauffage trop intense.

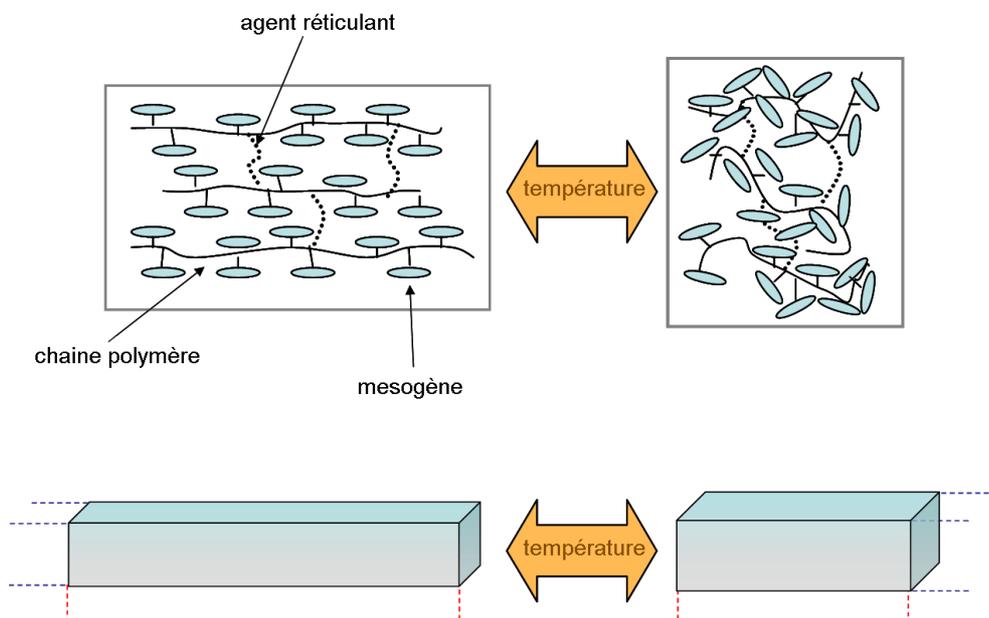
## 4.4 Etude de l'élastomère thermoactif.

### 4.4.1 Les propriétés de contraction/extension.

Après avoir inscrit la figure désirée dans l'échantillon, nous réalisons une polymérisation massive de celui-ci pour obtenir l'élastomère. Cette post-polymérisation est réalisée en exposant tout l'échantillon à un rayonnement UV de faible intensité, soit en agrandissant le faisceau du laser Argon (énergie incidente sur l'échantillon de quelques  $\text{Watt}/\text{cm}^2$ ), soit par simple illumination avec une lampe UV. On obtient ainsi l'élastomère de cristaux liquides qui peut alors être extrait de la cuve. La figure 4.16 montre que tout l'échantillon est polymérisé sans altérer le tracé préalablement effectué. Pour extraire le film on trempe la cuve dans de l'eau.



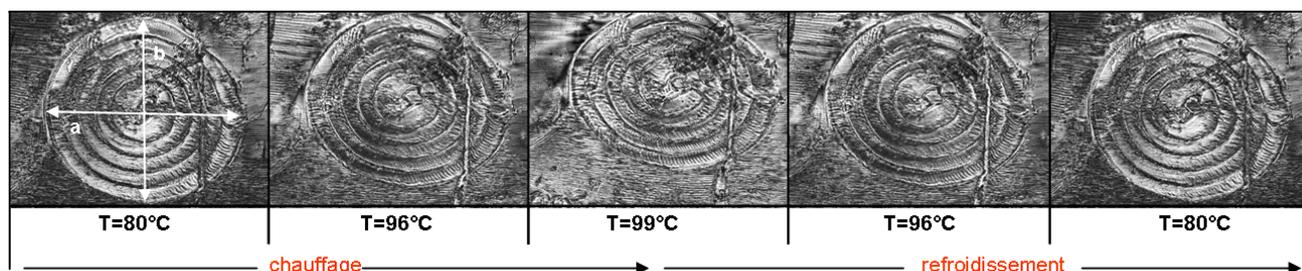
**FIG. 4.16** – Figure concentrique inscrite par photopolymérisation avant postpolymérisation en masse de l'échantillon (à gauche), après postpolymérisation et extraction (à droite), la zone autour de la figure a un degré de polymérisation moins élevé.



**FIG. 4.17** – Processus de contraction dans le cas de l'élastomères nématique thermotropes.

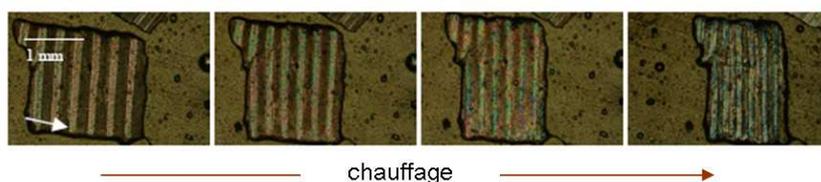
Nous allons maintenant étudier les propriétés de contraction des élastomères en fonction de la température. Ces ECLs sont composés d'un réseau de polymères en haltère. Les mésogènes accrochés sur les côtés de la chaîne principale sont libres de se mouvoir. L'élastomère conserve les propriétés mésomorphes du mélange initial comme la nature des phases. Lors de la transition de phase nématique-isotrope les mésogènes se désorientent et la chaîne principale est entraînée par le mouvement des ces derniers. Les changements de forme microscopiques sont transférés à l'échantillon macroscopique. On observe ainsi une contraction de celui-ci dans la direction du directeur nématique. La figure 4.17 schématise ce processus. Avec une forme de mésogènes plutôt allongée et une distribution comme donnée sur la figure 4.17, on peut

s'attendre à une contraction, dans la direction du directeur nématique, plus importante que l'élongation suivant la direction perpendiculaire. De plus, il ne faut pas oublier que la rotation des mésogènes s'opère dans les trois directions de l'espace, l'élongation est alors distribuée suivant les deux directions perpendiculaires au directeur nématique, contrairement à la contraction qui est unidirectionnelle. Pour maximiser cette contraction, la photopolymérisation est réalisée dans la phase nématique où les mésogènes sont alignés. Ainsi la polymérisation fige l'orientation parallèle des molécules.



**FIG. 4.18** – Déformation de cercles concentriques séparés de  $25 \mu m$  en fonction de la température. Image sous microscope optique à différentes températures lors du chauffage et du refroidissement. "a" et "b" correspondent aux axes de l'ellipse résultant.

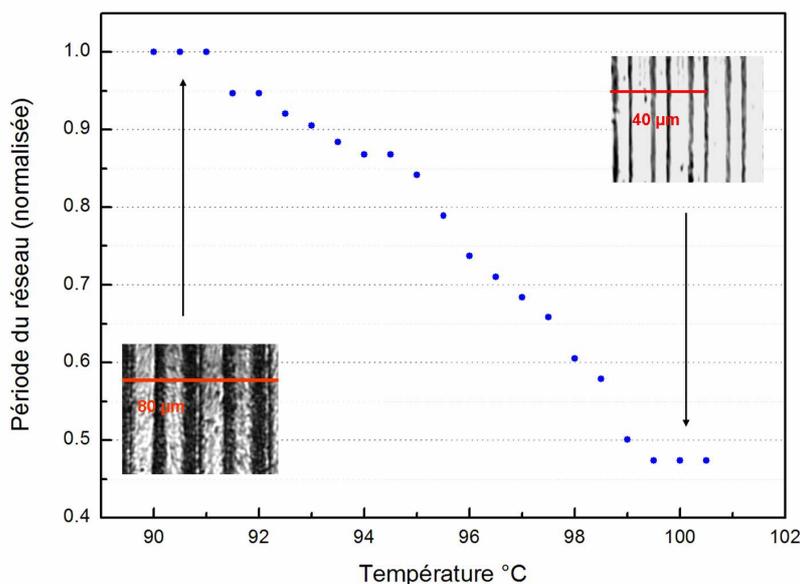
Pour mettre en évidence la contraction uniaxiale du matériau suivant le directeur nématique, nous avons inscrit des figures circulaires dans un échantillon de  $30 \mu m$  d'épaisseur. Nous avons déposé l'élastomère obtenu sur une lame de microscope avec un film d'huile de silicone. L'huile permet de minimiser les contraintes dues à l'adhésion de l'élastomère au support lors du réchauffement. La figure 4.18 montre la déformation des cercles concentriques qui tendent vers une forme elliptique avec l'augmentation de la température. Quand la température passe de  $90^\circ C$  à  $99^\circ C$  on observe une contraction de 17% suivant la direction du vecteur **b** qui correspond à la direction du directeur nématique et une faible élongation (inférieure à 2%) suivant la direction du vecteur **a**. La figure 4.18 démontre que la déformation est réversible : l'échantillon regagne ses dimensions initiales après refroidissement.



**FIG. 4.19** – Contraction d'un élastomère de  $20 \mu m$  d'épaisseur sous l'action de la chaleur (de  $60^\circ C$  à  $120^\circ C$ ).

Nous avons ensuite inscrit des réseaux linéaires. La figure 4.19 représente un réseau de pas  $170 \mu m$  que

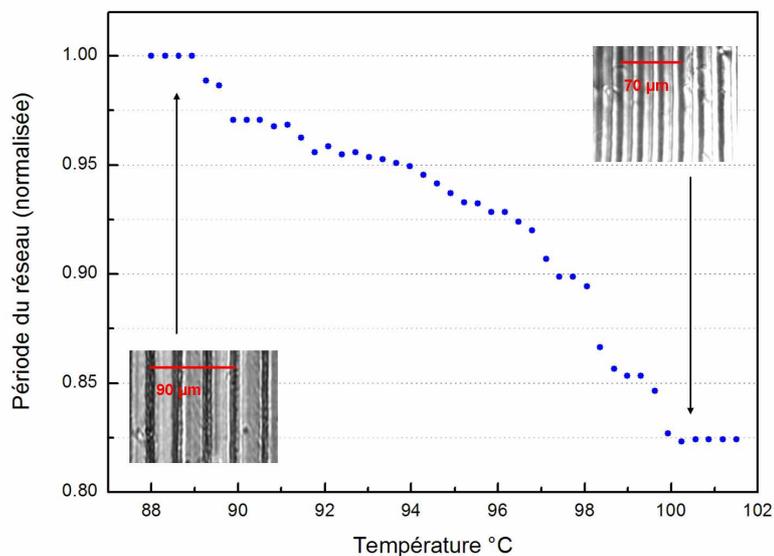
nous avons inscrit dans un échantillon de  $20 \mu m$  d'épaisseur. Lorsque l'échantillon est chauffé à partir de la température ambiante jusqu'à  $120 \text{ }^\circ C$ , le pas du réseau diminue de  $170 \mu m$  jusqu'à un minimum de  $120 \mu m$  correspondant à une contraction d'environ 30%. Les figures 4.20 et 4.21 représentent respectivement la diminution, en fonction de la température, du pas d'un réseau inscrit dans un échantillon de  $30 \mu m$  et de  $13 \mu m$  d'épaisseur. La contraction de l'élastomère débute aux alentours de  $90 \text{ }^\circ C$ . La saturation est atteinte lorsque la phase devient isotrope vers  $100 \text{ }^\circ C$ . La température de transition de phase du cristal liquide initial est de  $81.5 \text{ }^\circ C$ .



**FIG. 4.20** – Pas du réseau en fonction de la température dans un élastomère d'épaisseur  $30 \mu m$ . Les figures internes représentent les réseaux aux températures correspondantes.

Dans l'élastomère, les mésogènes étant libres de se mouvoir, les caractéristiques thermiques des mésophases doivent être gardées. Mais ceci n'est pas totalement correct car les mésogènes ne sont pas totalement découplés de la chaîne principale. Plus la partie espaceur est longue, plus le découplage est important. Dans notre cas, le fait le plus important à prendre en compte est sans doute la réponse du matériau à la diminution de l'ordre nématique qui n'est pas immédiate. Une contraction visible du matériau pourrait être atteinte après un certain taux de désorientation des mésogènes et surtout après que cette désorientation soit suffisamment importante pour vaincre les forces de frottements entre l'élastomère et le support. Nous avons relevé des taux de contractions qui augmentent avec l'épaisseur de l'élastomère allant de  $\sim 17.5\%$  pour un échantillon de  $13 \mu m$  à  $\sim 50\%$  pour un échantillon de  $30 \mu m$ . Dans un film plus épais, la taille du muscle artificiel est plus importante par rapport à la surface d'adhésion que dans

un film mince. En effet, les forces de contractions sont alors plus importantes que les contraintes dues aux frottements du film sur le support.



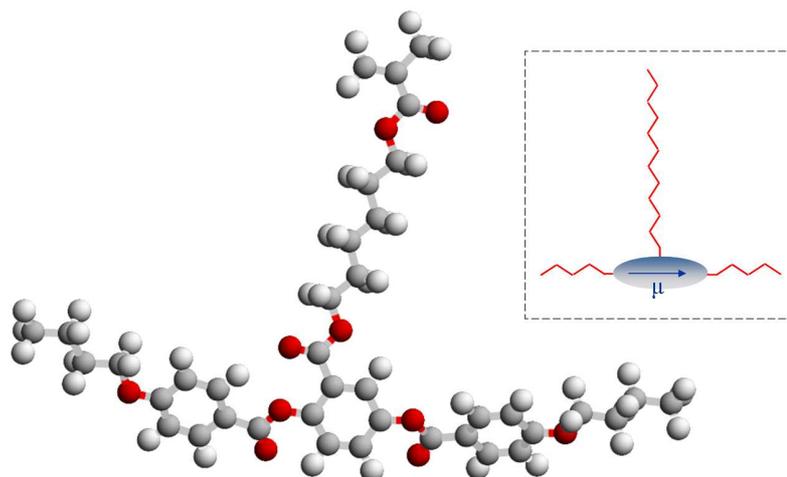
**FIG. 4.21** – Pas du réseau en fonction de la température dans un élastomère d'épaisseur 13 μm. Les figures internes représentent les réseaux aux températures correspondantes.

#### *Modélisation par la dynamique moléculaire*

Pour décrire la contraction de l'élastomère nous avons fait appel à la simulation en utilisant la méthode de la dynamique moléculaire (DM). La DM est un outil permettant d'étudier la structure et les comportements des molécules. Elle a été utilisée pour simuler le comportement des polymères [155] et elle a prouvé son efficacité pour décrire les phases liquides cristallines [156], elle permet donc également de décrire le comportement des élastomères [157]. Il s'agit de simuler par le calcul informatique les mouvements atomiques au cours du temps en appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne. Chaque atome de la molécule est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces exercées sur lui par les autres atomes en fonction du temps.

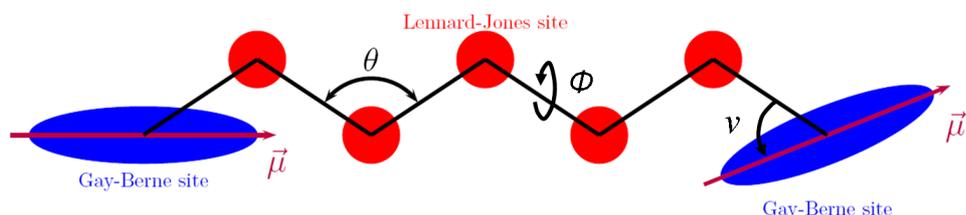
Tout d'abord, la molécule a été décrite par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. La fonctionnelle utilisée est le B3LYP [158]. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire des fonctionnelles DFT d'échange-corrélation (approximation de la densité locale LDA, approximation des gradients généralisés GGA) et de l'échange Hartree-Fock. La base d'orbitale atomique choisie est la

base localisée de gaussienne 6-31\* (il s'agit d'une bases de gaussiennes contractées).



**FIG. 4.22** – Modélisation du monomère mésogène : configuration relaxée.

La configuration minimisant l'énergie qui a été calculé par cette méthode est représentée sur la figure 4.22. Cette modélisation permet de mettre en evidence un dipole localisé sur le mésogène qui va permettre une interaction de type dipolaire entre les monomères.



**FIG. 4.23** – Exemple de representation de structure moléculaire dans le cas du modèle choisi (Gay-Berne/Lennard-Jones).  $\theta$  angle de liaison,  $\nu$  angle additionnel,  $\phi$  angle diédral.

Les modèles de potentiel de Gay-Berne [159] et de Lennard-Jones ont été utilisés pour étudier la contraction en fonction de la temperature. 89 atomes composent le monomère, les mésogènes ont été représentés par des sites de types Gay-Berne et les groupes alcynes par des sites de type Lennard-Jones. Pour mieux visualiser le modèle, nous avons représenté sur la figure 4.23 le schéma d'une molécule imaginaire composée de deux sites GB et de 5 sites LJ. Dans notre modèle les longueurs des liaisons entre sites adjacents sont choisies fixes (données par les calculs *ab initio*). Le champ de forces modélisant les contributions

intra et inter-moléculaires à l'énergie d'interaction est donné par l'expression suivante :

$$U = \sum_{i=1}^{N_{angles}} \frac{k_i^{ang}}{2} (\theta_i - \theta_i^0)^2 \quad (4.2)$$

$$+ \sum_{i=1}^{N_{GB}} \frac{k_i^{GB}}{2} (\nu_i - \nu_i^0)^2 + \quad (4.3)$$

$$+ \sum_{i=1}^{N_{dihedrals}} (a_{i,1} (1 + \cos \phi_i) + a_{i,2} (1 - \cos 2\phi_i) + a_{i,3} (1 + \cos 3\phi_i)) \quad (4.4)$$

$$+ \sum_{i=1}^{N_{LJ}} \sum_{j>i}^{N_{LJ}} U_{LJ} \quad (4.5)$$

$$+ \sum_{i=1}^{N_{LJ}} \sum_{j=1}^{N_{GB}} U_{LJ/GB} \quad (4.6)$$

$$+ \sum_{i=1}^{N_{GB}} \sum_{j>i}^{N_{GB}} U_{GB} \quad (4.7)$$

$N_{angles}$ ,  $N_{dihedrals}$ ,  $N_{GB}$ ,  $N_{LJ}$ , sont respectivement les nombres d'angles, d'angles diédraux, de sites de GB et de site de LJ. Un potentiel harmonique est utilisé pour modéliser les déformations des angles de liaison  $\theta$ ,  $k_i^{ang}$  correspond à une constante de force déterminée par les calculs DFT et  $\theta_i^0$  est la valeur des angles à l'équilibre,  $\nu_i$  correspond à l'angle que forme l'axe long du site GB avec la liaison entre ce site et un autre site,  $\nu_i^0$  est la valeur à l'équilibre et  $k_i^{GB}$  correspond à la constante de force donnée par les calculs DFT. Les variations des angles diédraux  $\phi$  qui représentent les torsions sont modélisées par une série de Fourier tronquée. Les coefficients  $a_{i,1,2,3}$  sont déterminés par les calculs DFT.  $U_{LJ}$ ,  $U_{GB}$  et  $U_{LJ/GB}$  représentent respectivement les potentiels de Lennard-Jones, de Gay-Berne et le potentiel mixte de Lennard-Jones/Gay-Berne.

Le potentiel de Gay-Berne correspond à une forme de potentiel de Lennard-Jones dans lequel la profondeur du puits d'énergie,  $\epsilon$ , et le paramètre  $\sigma$  qui représente la distance entre deux atomes à laquelle les forces attractives et répulsives sont égales, dépendent de l'orientation relative des deux particules. Le potentiel de Gay-Berne a prouvé son efficacité pour la modélisation des systèmes mésogéniques. Une caractéristique particulièrement utile du potentiel de Gay-Berne est le fait qu'il peut être facilement ajusté pour modifier la forme du système étudié. Ceci a permis la simulation avec succès d'une variété de phases mésomorphes [160] [161] [162] [163].

Pour une distance de séparation  $r_{ij}$  entre deux particules, le potentiel de LJ standard est donné sous la

forme :

$$U_{LJ} = \sum_i \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}^{(0)}}{r_{ij} - \sigma_{ij} + \sigma_{ij}^{(0)}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}^{(0)}}{r_{ij} - \sigma_{ij} + \sigma_{ij}^{(0)}} \right)^6 \right) \quad (4.8)$$

$\epsilon_{ij}$  correspond à la profondeur du puits d'énergie,  $\sigma_{ij}$  est la distance de séparation où l'énergie attractive et repulsive s'annulent, appelée également paramètre de contact.

$U_{GB}$  représente l'énergie d'interaction dépendant de l'orientation pour deux particules de GB :

$$U_{GB} = \sum_i \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij}(\hat{\mu}_i, \hat{\mu}_j, \hat{r}_{ij}) \left( \left( \frac{\sigma_{ij}^{(0)}}{r_{ij} - \sigma_{ij}(\hat{\mu}_i, \hat{\mu}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_{ij}^{(0)}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}^{(0)}}{r_{ij} - \sigma_{ij}(\hat{\mu}_i, \hat{\mu}_j, \hat{r}_{ij}) + \sigma_{ij}^{(0)}} \right)^6 \right) \quad (4.9)$$

où  $\hat{\mu}_i$  et  $\hat{\mu}_j$  sont des vecteurs unitaires selon l'axe moléculaire des particules GB,  $\epsilon_{ij}$  correspond à une profondeur de puits d'énergie dépendant de l'orientation et  $\sigma_{ij}$  est le paramètre de contact dépendant de l'orientation. Ces derniers termes sont définis dans l'annexe C.

Le potentiel représentant l'interaction mixte entre les sites LJ et GB peut être déduit par analogie à partir de l'expression du potentiel de GB [164] :

$$U_{GB/LJ} = \sum_i \sum_j 4\epsilon_{ij}(\hat{\mu}_i, \hat{r}_{ij}) \left( \left( \frac{\sigma_{ij}^{(0)}}{r_{ij} - \sigma_{ij}(\hat{\mu}_i, \hat{r}_{ij}) + \sigma_{ij}^{(0)}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}^{(0)}}{r_{ij} - \sigma_{ij}(\hat{\mu}_i, \hat{r}_{ij}) + \sigma_{ij}^{(0)}} \right)^6 \right) \quad (4.10)$$

Nous avons considéré la dynamique moléculaire dans l'ensemble isothermal-isobaric NPT (nombre de particules constant, pression constante et température constante) modifié pour permettre une déformation anisotrope de la cellule de simulation. Il s'agit de l'ensemble Parrinello-Rahman-Nosé-Hoover basé sur l'hamiltonien  $H_{PRNH}$  [165] [166] [167]. Grâce à l'introduction d'un thermostat et d'un barostat, cet ensemble permet de contrôler la température et les contraintes agissant sur la boîte de simulation. Il permet d'étudier des déformations anisotropes d'un système en fonction de la température. Il est en ce sens adapté aux systèmes à base de cristaux liquides.

$$H_{PRNH} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \vec{P}_i^T \bar{G} \vec{P}_i + U \quad (4.11)$$

$$+ \frac{1}{2Q} P_\eta^2 + g k_B T \eta \quad (4.12)$$

$$+ \frac{1}{2W} Tr \left( \vec{P}_h^T \bar{P}_h \right) + P_{ext} \Delta \bar{h} \quad (4.13)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{GB}} \frac{1}{m_{\bar{\rho}_i}} \vec{P}_{\bar{\rho}_i}^T \vec{P}_{\bar{\rho}_i} \quad (4.14)$$

avec  $\bar{\bar{G}} = \bar{\bar{h}}^T \bar{\bar{h}}$ .

$\bar{\bar{h}}$  est la matrice contenant les dimensions de la cellule élémentaire de simulation. Si on appelle  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$  les arêtes de la cellule,  $\bar{\bar{h}}$  est la matrice formée par  $\{L_x, L_y, L_z\}$ . La matrice  $\bar{\bar{P}}_h$  est le moment conjugué associé à  $\bar{\bar{h}}$ , et ensemble ils forment les variables dynamiques du système relatives au contrôle des contraintes agissant sur la boîte de simulation.  $W$  est une masse fictive permettant d'ajuster la réaction du barostat aux changements de contraintes agissant sur la boîte de simulation.  $m_i$  est la masse de la particule  $i$  composant le système.  $\vec{P}_i$  est la quantité de mouvement de la particule  $i$ .

$$\vec{P}_i = m_i \frac{d\vec{S}_i}{dt} \quad (4.15)$$

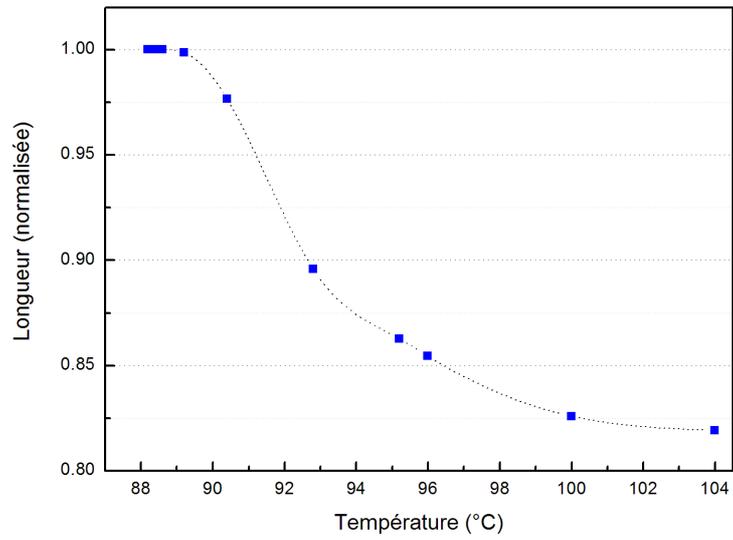
où  $\vec{S}_i$  est la position réduite de la particule dans la boîte de simulation

$$\vec{S}_i = \bar{\bar{h}}^{-1} \vec{q}_i \quad (4.16)$$

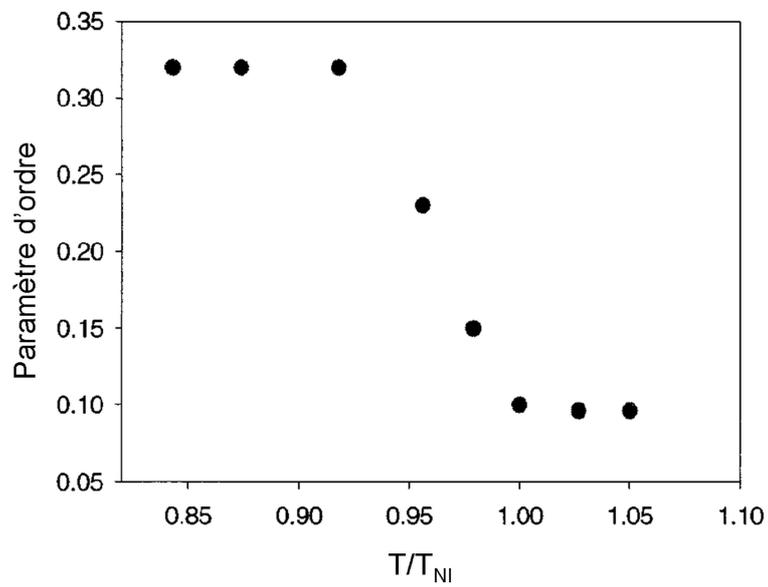
et  $\vec{q}_i$  sa position absolue.  $\eta$  et  $P_\eta$  sont les variables dynamiques relatives au contrôle de la température.  $Q$  est une masse fictive permettant d'ajuster la réaction du thermostat aux variations de température dans le système.  $\vec{\rho}$  et  $\vec{P}_\rho$  sont les variables dynamiques relatives aux interactions à longue portée entre les sites de type Gay-Berne,  $m_\rho$  est la masse relative à ce type d'interaction et elle en contrôle la dynamique.

Les déformations du système sont obtenues en intégrant les équations du mouvement. Les forces agissant sur le système sont obtenues en dérivant le champ U. Ensuite l'intégration des équations du mouvement est réalisée en utilisant l'algorithme de Beeman (voir annexe C) avec un pas en temps de  $\delta t = 1$  fs. Pour mesurer la contraction du système simulé, nous comparons les dimensions des vecteurs  $L_x$  et  $L_y$  de la cellule de simulation obtenues par la méthode de DM pour différentes températures.

En figure 4.24 nous avons représenté le résultat de la simulation. Quand on compare les figures 4.21 et 4.24 on peut remarquer que la courbure des courbes est différente. En revanche, si on s'intéresse au comportement du paramètre d'ordre en fonction de la température (représenté sur la figure 4.25) obtenue par spectroscopie infrarouge polarisée par transformée de Fourier (FTIR) [147], dans le cas d'un élastomère nématique formé par le même monomère et le même réticulant utilisés dans notre étude, on peut noter que l'allure des courbes est plus similaire. Cette similitude n'est vraisemblablement pas fortuite. En effet, c'est la diminution du paramètre d'ordre qui engendre la contraction du matériau. Cependant, on note une différence entre les courbes représentant la diminution du paramètre d'ordre et celles représen-



**FIG. 4.24** – Résultat de la simulation : contraction en fonction de la température. La courbe sert à guider le regard.

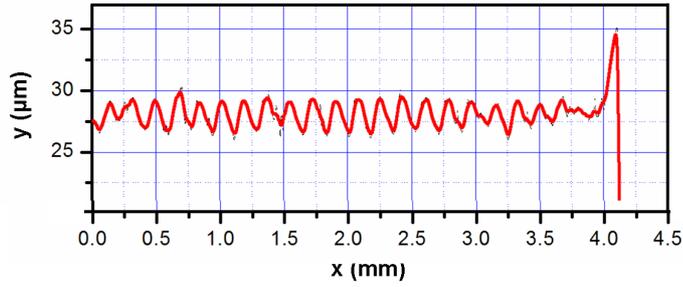


**FIG. 4.25** – Paramètre d'ordre en fonction de la température réduite ( $T/T_{NI}$ ),  $T_{NI}$  étant la température de transition de phase [147].

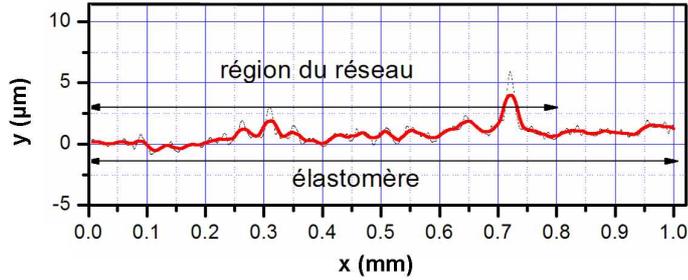
tant la contraction du matériau [148]. Par exemple, la contraction n'est pas immédiate, elle débute après une certaine température dépassant la température de changement de phase. En effet, il faut atteindre une force de contraction suffisante avant d'observer le phénomène. Les forces de contraction doivent également dépasser les forces de frottements avec le support. C'est ce même phénomène que nous avons invoqué pour expliquer la différence du taux de contraction observée entre les échantillons de  $30 \mu m$  et de  $14 \mu m$  d'épaisseurs. Le fait que la courbe de simulation ressemble plus à la courbe de diminution du paramètre d'ordre plutôt qu'à la courbe de contraction, incite à prendre en compte les forces mécaniques agissant sur l'élastomère. Des travaux complémentaires devraient permettre de clarifier ce point.

## 4.5 Réseaux de diffraction dans l'élastomère thermoactif : propriétés de diffraction et de polarisation.

Avant de tester les propriétés de diffraction des réseaux que nous avons obtenus, nous avons examiné la surface des élastomères à l'aide d'un profilomètre. La figure 4.26 représente le profil d'un réseau de pas  $170 \mu m$  mesuré par le profilomètre Dektak. L'ondulation de surface observée vient de la relaxation des tensions mécaniques résultant de la polymérisation et qui jusque là étaient maintenues par les parois de la cuve. Le phénomène de modulation de surface est souvent observé dans les matériaux polymériques lors de la photopolymérisation [168] [169] [170]. Cela résulte des déplacements de matière entre les zones éclairées et les zones non éclairées. Il s'agit d'une redistribution des composants par la diffusion des monomères vers les parties polymérisées et de la diffusion vers l'extérieur des chaînes de polymères courtes ou non terminées. Ce second cas paraît assez peu probable ici, car lors de la photopolymérisation, surtout lorsque celle-ci est réalisée sous rayonnement UV, les chaînes polymériques formées sont maintenues par les lignes grattées des faces supérieures et inférieures en PVA de la cuve. De plus la reticulation renforce la cohésion des chaînes. Les pics présents sur la figure 4.26 sont espacés de  $\sim 168 \mu m$ . On retrouve bien la périodicité du réseau. Dans le cas de la photopolymérisation à deux photons l'observation au profilomètre ne nous permet pas d'identifier clairement un relief engendré par le réseau. Le pas du réseau est de  $30 \mu m$ . En effet, il semble y avoir des ondulations correspondant à un pas de  $30 \mu m$ , mais lorsque l'on compare la partie correspondant au réseau et celle correspondant à l'élastomère non inscrit, on ne peut pas noter de différence significative. Dans tous les cas, les ondulations sont de l'ordre du micromètre contre  $5 \mu m$  dans le cas de l'inscription à l'UV. Comme l'excitation à deux photons produit une inscription plus fine, on a tendance à penser que le réseau moins épais a moins de répercussions sur la surface.



**FIG. 4.26** – Profil d'un élastomère comportant un réseau inscrit par photopolymérisation UV. L'axe des abscisses correspond à la distance parcourue sur l'échantillon et l'axe des ordonnées représente le relief détecté par la pointe du profilomètre.



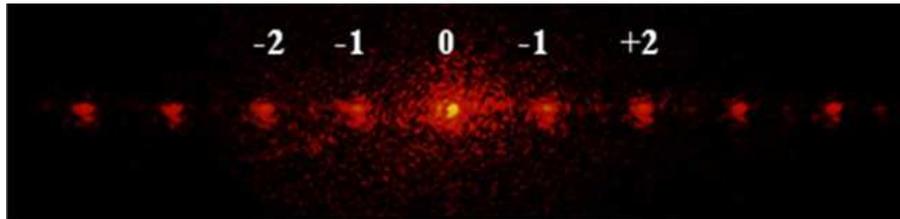
**FIG. 4.27** – Profil d'un élastomère comportant un réseau inscrit par photopolymérisation à deux photons.

#### 4.5.1 Propriétés de diffraction.

Après avoir observé la contraction des réseaux sous l'effet de la température, nous avons vérifié les conséquences de ces variations sur les propriétés de ceux-ci. Pour cela, nous avons dirigé en incidence normale, un faisceau laser HeNe à 633 nm polarisé linéairement. La figure 4.28 représente une figure de diffraction que l'on peut observer sous ces conditions.

Tout d'abord nous avons vérifié que dans le cas des réseaux présentant une modulation de surface, l'ajout d'un liquide de compensation ne change pas les propriétés de diffraction. Nous pouvons donc dire que nous sommes en présence de réseaux d'indice. L'anisotropie d'indice est engendrée par la variation de densité spatiale entre les parties qui ont été fortement polarisées et le reste de l'échantillon qui n'a subi qu'une post-polymérisation légère. Nous avons ensuite utilisé le facteur de Klein - Cook,  $Q$ , permettant de définir le régime dans lequel se trouve le réseau [171]. Le facteur  $Q$  est défini de la façon suivante  $Q = 2\pi\lambda_0 L/\Lambda^2 n_0$ , où  $L$  est l'épaisseur de l'échantillon,  $\lambda_0$  la longueur d'onde dans le vide,  $\Lambda$  la taille du pas du réseau, et  $n_0$  l'indice de réfraction moyenne. Les valeurs élevées de  $Q$  ( $Q > 10$ ) correspondent au régime de Bragg et les valeurs faibles ( $Q < 1$ ) au régime de Raman-Nath. On attribue donc habituellement

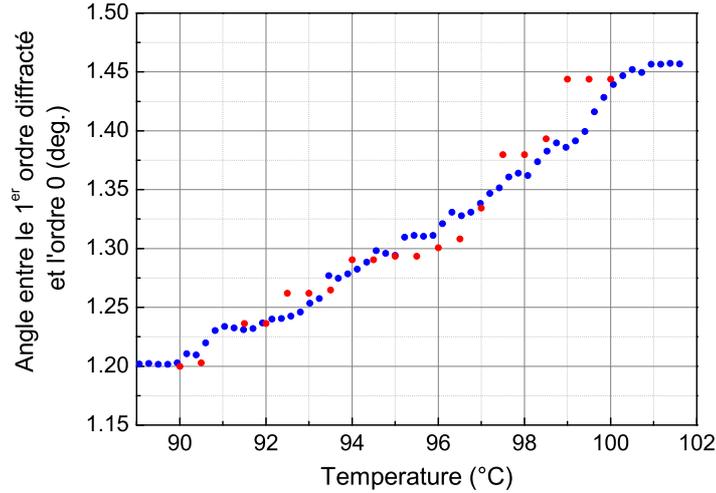
les réseaux épais (par rapport au pas du réseau) au régime de Bragg où essentiellement une onde diffractée est produite, et les réseaux minces au régime de Raman-Nath où différentes ondes diffractées sont produites. On évalue le facteur de Klein and Cook pour le cas d'un réseau de pas de  $30 \mu m$  et d'épaisseur  $13 \mu m$  donnant la figure de diffraction représentée en figure 4.28 (on prend pour  $n$  une valeur entre 1.35 et 1.5, typique pour les matériaux polymères). On obtient alors une valeur de  $Q$  inférieure à 0.4, ce qui nous place dans le régime de Raman-Nath. Ceci est cohérent avec la figure de diffraction d'ordre multiple.



**FIG. 4.28** – Figure de diffraction d'un réseau de pas  $30\mu m$  inscrite dans l'élastomère

Dans le but de vérifier l'effet de la contraction de l'élastomère sur la diffraction, nous avons chauffé l'élastomère tout en observant la figure de diffraction. La courbe de la figure 4.29 représente la variation de l'angle entre le premier ordre diffracté et le faisceau transmis (ordre zero) en fonction de la température. Le résultat est en accord avec la contraction du matériau ( 20% ); en effet le pas du réseau diminuant, on observe l'écartement de la figure de diffraction. Pour comparaison, nous avons également représenté sur la figure 4.29 les valeurs déduites à partir de la figure 4.21 en utilisant la relation  $\sin \theta_p = p\lambda_0/\Lambda n_0$  avec  $p$  l'ordre de diffraction.

Les variations de température peuvent donc être facilement mesurées par la détection des modifications (élargissement/rétrécissement) de la figure de diffraction, ce qui permet d'envisager l'utilisation de ces réseaux pour la réalisation de dispositifs de rétroaction. Nous avons également montré que la contraction se fait de façon unidirectionnelle suivant la direction d'alignement des mésogènes. On peut alors considérer l'inscription d'un réseau tourné d'un angle par rapport à cette direction : dans ce cas la contraction induira également une rotation du directeur du réseau et ainsi une rotation de la figure de diffraction.



**FIG. 4.29** – Variation de l'angle entre l'ordre zéro et le premier ordre diffracté en fonction de la température pour un réseau de pas  $30 \mu\text{m}$  dans un film de  $13 \mu\text{m}$ . Mesures expérimentales (ronds bleus), valeurs déduites de la figure 4.21 (ronds rouges).

#### 4.5.2 Propriétés de polarisation.

Après avoir analysé la figure de diffraction, il est intéressant de vérifier les propriétés de polarisation qui peuvent également être modifiées en fonction des variations des caractéristiques des réseaux. L'ordre nématique homogène initial du matériau rend les élastomères biaxiaux avec un axe optique orienté suivant le directeur nématique. La majeure partie des cristaux, y compris les cristaux liquides, mais exceptés les cristaux cubiques, sont biréfringents. Un faisceau lumineux pénétrant dans un milieu biréfringent donne naissance à deux faisceaux distincts polarisés perpendiculairement. Dans un matériau biréfringent l'indice du milieu dépend de la direction de polarisation de la lumière par rapport à ses axes optiques. Les deux composantes du champ, parallèle et perpendiculaire, se propagent alors à des vitesses différentes et sont déphasées à la sortie du matériau. Si la lumière incidente est polarisée linéairement, après la traversée d'un matériau biréfringent, elle aura donc une polarisation elliptique (excepté le cas où l'angle entre la polarisation de la lumière et l'axe optique vaut  $90^\circ$  ou  $0^\circ$ ). En plus de la biréfringence induite directement par la composition du matériau, la diffraction par le réseau peut induire un changement de l'état de polarisation de la lumière.

Décrivons les polarisations des faisceaux incidents et diffractés par leurs composantes parallèles et per-

pendiculaires au vecteur du réseau,  $\mathbf{K}$ . Les champs électriques associés aux deux faisceaux s'écrivent alors :

$$\mathbf{E}_i = |\mathbf{E}_i| \cos \theta \mathbf{e}_\parallel + |\mathbf{E}_i| \sin \theta \mathbf{e}_\perp = E_\parallel \mathbf{e}_\parallel + E_\perp \mathbf{e}_\perp \quad (4.17)$$

$$\mathbf{E}_d^l = E_\parallel \sqrt{\eta_\parallel^l} \mathbf{e}_\parallel + E_\perp \sqrt{\eta_\perp^l} \mathbf{e}_\perp \quad (4.18)$$

avec  $\mathbf{E}_i$  et  $\mathbf{E}_d^l$  les champ électrique associés respectivement au faisceau incident et au faisceau diffracté à l'ordre  $l$ ,  $\theta = (\mathbf{E}_i, \mathbf{K})$  est l'angle entre le champ électrique et le vecteur  $\mathbf{K}$ ,  $\mathbf{e}_\parallel$  et  $\mathbf{e}_\perp$  sont des vecteurs unitaires, respectivement parallèle et perpendiculaire à  $\mathbf{K}$ ,  $\eta_\parallel^l$  et  $\eta_\perp^l$  sont les efficacités de diffraction de l'ordre  $l$ , respectivement dans la direction parallèle et perpendiculaire. L'équation 4.18 montre que, dans le cas où l'efficacité de diffraction est différente suivant la direction parallèle et celle perpendiculaire à  $\mathbf{K}$ , l'intensité diffractée dépend de la polarisation du faisceau incident.

L'angle  $\theta_d^l = (\mathbf{E}_d^l, \mathbf{K})$  entre le vecteur  $\mathbf{K}$  et la polarisation du faisceau diffracté à l'ordre  $l$  est donné par :

$$\tan \theta_d^l = \sqrt{\frac{\eta_\perp^l}{\eta_\parallel^l}} \tan \theta \quad (4.19)$$

Selon l'équation 4.19, on voit que l'on assiste à une rotation de la polarisation du faisceau diffracté dans le cas où  $\eta_\parallel^l \neq \eta_\perp^l$ .

Pour illustrer les caractéristiques de biréfringence des réseaux, nous avons mesuré l'intensité de la lumière diffractée par rapport à la polarisation de la lumière incidente. Pour cela nous avons dirigé la lumière d'un laser He-Ne polarisé linéairement en incidence normale sur l'échantillon et nous avons mesuré l'intensité du faisceau diffracté à l'ordre 1 par rapport à l'angle entre la polarisation de la lumière incidente et le directeur du réseau qui concide ici avec l'axe optique de l'échantillon. La figure 4.30-a représente la distribution angulaire de l'intensité diffractée. On voit que l'efficacité de diffraction est plus importante lorsque la polarisation de la lumière est selon l'axe optique et minimale lorsque celle-ci est orthogonale à cet axe.

En utilisant les matrices de Jones, le champ mesuré après l'échantillon peut être décrit comme :

$$E_d = \begin{pmatrix} \sqrt{\eta} e^{i\psi/2} & 0 \\ 0 & \sqrt{\eta} e^{-i\psi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & \sqrt{\eta} e^{-i\psi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$E_i = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  est le champ incident polarisé linéairement (les données sont normalisées)  $\phi$  correspond à l'angle de polarisation et  $\psi$  est le déphasage introduit par l'échantillon.

On exprime l'intensité du faisceau diffracté comme  $I = \mathbf{E}_d \cdot \mathbf{E}_d^*$  :

$$I = \eta_{\parallel} \cos^2 \phi + \eta_{\perp} \sin^2 \phi \quad (4.20)$$

L'ajustement des données expérimentales permet d'extraire les efficacités de diffraction (voir figure 4.30).

On obtient  $\eta_{\parallel}^l = 1$  et  $\eta_{\perp}^l = 0.53$ .

Dans une deuxième expérience nous avons orienté l'échantillon de façon à ce que la lumière incidente soit polarisée à  $45^\circ$  par rapport au directeur du réseau  $\mathbf{K}$  et nous avons placé un analyseur après l'échantillon. Nous avons mesuré l'intensité de la lumière transmise (ordre 0) et de la lumière diffractée suivant l'angle de l'analyseur. En utilisant les matrices de Jones on obtient la fonction qui permet d'ajuster l'intensité de la lumière après traversée de l'analyseur. On peut écrire le champ mesuré comme :

$$E_d = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & \sqrt{\eta} e^{-i\psi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\eta} e^{i\psi/2} & 0 \\ 0 & \sqrt{\eta} e^{-i\psi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}$$

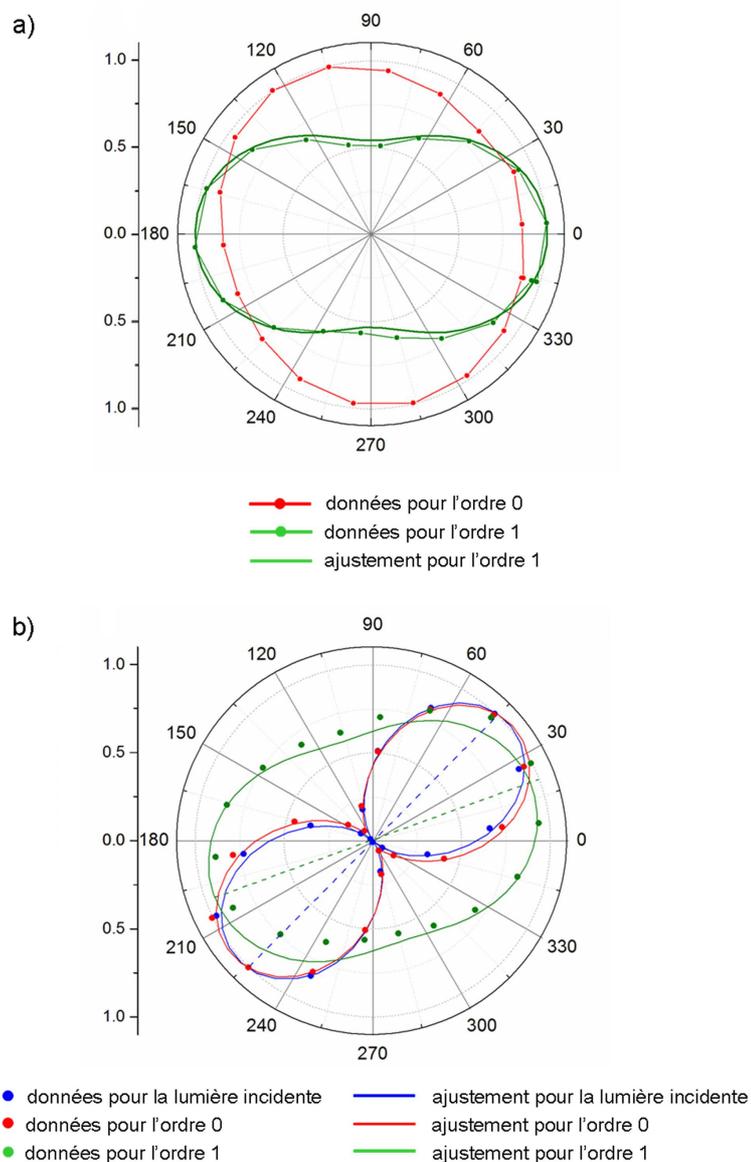
$E_i = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix}$  est le champ incident polarisé linéairement à  $45^\circ$ .  $\phi$  correspond à l'angle de l'analyseur et  $\psi$  au déphasage introduit par l'échantillon.

On obtient l'intensité du faisceau diffracté :

$$I = \left| \sqrt{\eta_{\parallel}} \cos \phi \frac{\sqrt{2}}{2} e^{(i\psi/2)} - \sqrt{\eta_{\perp}} \sin \phi \frac{\sqrt{2}}{2} e^{(-i\psi/2)} \right|^2 \quad (4.21)$$

On ajuste alors l'intensité diffractée par la fonction 4.21 en prenant les valeurs de  $\eta_{\parallel}$  et  $\eta_{\perp}$  déduites de la figure 4.30-a. Les résultats sont présentés sur la figure 4.30-b. Par comparaison avec l'intensité de la lumière incidente ajoutée comme référence, nous pouvons relever une légère dépolarisation de l'ordre 0, due à la biréfringence intrinsèque de l'élastomère. Quant à la lumière diffractée nous remarquons une importante dépolarisation accompagnée d'une rotation de la polarisation. Ce comportement trouve son origine dans la combinaison de deux effets. Le premier effet est la biréfringence intrinsèque du matériau qui introduit la différence de phase entre les composantes parallèle et perpendiculaire du champ qui engendre

une dépolarisation et aboutit à une polarisation elliptique. Le second effet est dû à la modulation d'indice dû au réseau. La lumière ne voit pas la même modulation d'indice selon qu'elle est polarisée parallèlement ou perpendiculairement par rapport à  $\mathbf{K}$ , ce qui aboutit à une différence d'efficacité de diffraction parallèle et perpendiculaire et qui entraîne la rotation de la polarisation (cf équation 4.19). Le calcul donne une rotation de  $29.7^\circ$ .



**FIG. 4.30** – (a) Intensité de l'ordre zéro et du premier ordre diffracté en fonction de la direction de polarisation du faisceau incident. (b) Intensité de l'onde incidente, de l'ordre zéro et du premier ordre de diffraction en fonction de l'angle de l'analyseur. L'angle  $\theta = 0$  correspond à la direction de l'axe optique et au directeur du réseau.

Ces propriétés de biréfringences des réseaux élastomérique peuvent ouvrir la voie à de nouveaux éléments

directifs dépendant de la polarisation. Avec l'augmentation de la température le matériau tend vers une configuration isotrope et la biréfringence se trouve alors atténuée.

## 4.6 Conclusion

Nous avons montré que la photopolymérisation à un photon (UV) ainsi qu'à deux photons (IR) permettent de produire des élastomères de cristaux liquides microstructurés. Nous avons démontré la possibilité de créer dans ces élastomères des éléments diffractifs thermoréactifs en y inscrivant des réseaux. La contraction de ces réseaux sous l'effet de la température facilement détectable par l'élargissement de la figure de diffraction. On peut alors envisager l'utilisation de tels réseaux pour des dispositifs de rétroaction par ajustement de la température. La rétroaction peut être également obtenue par l'inscription d'un réseau tourné d'un certain angle par rapport au directeur nématique ; ainsi, la contraction s'opérant de façon uniaxiale selon cette direction, la variation de la température se traduira par la rotation de la figure de diffraction.

Nous avons également étudié les propriétés de biréfringence de ces réseaux. Nous avons mis en évidence la dépolarisation et la rotation du premier ordre diffracté qui s'expliquent respectivement par la biréfringence intrinsèque du matériau et par la différence de l'efficacité de diffraction selon les deux directions parallèle et perpendiculaire à l'axe optique. Cette propriété peut ouvrir la voie à de nouveaux éléments diffractifs dépendant de la polarisation.

La polymérisation à deux photons, par rapport à la polymérisation UV, nous a permis d'atteindre des résolutions améliorées de 65 %. Une autre perspective consiste à tirer profit de la résolution 3D de l'ADP pour obtenir des micro-objets volumiques déformables de façon contrôlée, propriété particulièrement intéressante dans le domaine de la microfluidique. Dans ce cas, il est également intéressant d'envisager l'incorporation de molécules photochromiques, comme par exemple les chromophores azoïques, permettant la création de matériaux photodéformables [172]. C'est alors l'exposition de ces films à la lumière UV qui provoque la contraction, comme résultat de la réaction photochimique (par exemple : isomérisation *cis-trans*). Il serait donc intéressant d'exploiter d'avantage les capacités de la microscopie biphotonique sur ces types d'élastomères photodéformables.



## CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude nous avons utilisé deux processus quadratiques de l'optique non linéaire (absorption à deux photons ADP et génération de second harmonique GSH) pour microstructurer des films de polymères fonctionnalisés. Ces processus quadratiques permettent d'atteindre une grande résolution spatiale pouvant limiter les interactions lumière-matière à des volumes inférieurs au microns cube. Ils sont par conséquent particulièrement bien adaptés pour modifier les propriétés optiques des milieux moléculaires au niveau microscopique.

Pour atteindre cette sélectivité spatiale nous avons utilisé la technique de microscopie biphotonique qui permet par conséquent de réaliser des dispositifs optiques tridimensionnelles (3D).

Dans une première application nous avons utilisé la photoisomérisation *cis-trans* de chromophores (molécules push-pull de DR1) incorporés dans une matrice polymère pour créer un système de stockage optique 3D. Nous avons tout d'abord réalisé des tests pompe-sonde sur les molécules DR1, grâce au dispositif de spectroscopie résolue en temps que nous avons mis en place. C'est à nouveau la maîtrise des propriétés de l'optique non linéaire (génération de second harmonique, génération de continuum par automodulation de phase etc...) qui a rendu possible d'élaboration de cette technique de spectroscopie qui repose sur l'utilisation d'impulsions laser femtosecondes. L'étude des spectres d'absorption transitoire nous a permis de proposer un schéma de réaction pour décrivant le mécanisme de photoisomérisation.

Nous avons ensuite testé notre système de stockage optique fondé sur l'utilisation processus d'ADP et de GSH, utilisées respectivement pour l'écriture et la lecture des données. L'écriture se fait par la maîtrise de l'orientation des chromophores à travers le phénomène de réorientation faisant suite à des cycles de photoisomérisation. La lecture exploite la dépendance de la GSH de l'orientation moléculaire. Les données sont codées sous formes de zones à forte orientation des chromophores (capacité à générer un signal de GSH = bit 1) et de zones où l'orientation est altérée ou détruite (absence de GSH = bit 0). Nous avons montré que notre technique, tirant profit du caractère localisé des deux processus quadratiques, permet de créer des mémoires optique d'une capacité de l'ordre de  $0.1 \text{ Gbits/cm}^2$  dans le cas d'un

stockage surfacique et conduit à des densité supérieures au dixième de  $\text{Tbits}/\text{cm}^3$  pour un stockage en volume. Nous avons également montré que les mémoires obtenues sont réinscriptibles et qu'il est en outre possible de coder des images en niveaux de gris. Finalement, en ne créant pas d'autres modifications que la désorientation des molécules, cette technique permet une inscription qui est complètement invisible à la lumière blanche, ce qui permet d'envisager des applications comme le marquage d'objets de valeur pour lutter contre la contrefaçon.

Dans une seconde application nous avons produit des élastomères de cristaux liquides microstructurés par photopolymérisation, soit UV, soit à deux photons. Il s'agit d'élastomères nématiques élaborés de façon à présenter une contraction unidirectionnelle due à la diminution de l'ordre nématique engendrée par l'augmentation de la température. Nous avons inscrit dans ces élastomères des réseaux diffractifs et montré que la contraction de ces réseaux sous l'effet de la température entraîne un élargissement conséquent de la figure de diffraction. Nous pouvons alors envisager l'utilisation de tels réseaux pour des dispositifs de rétroaction par ajustement de la température. Nous avons également mis en évidence leur birefringence qui peut ouvrir la voie à de nouveaux éléments diffractifs dépendants de la polarisation. Nous avons montré que l'utilisation de l'ADP permet d'atteindre des résolutions spatiales améliorées de 65 % par rapport à celles obtenues par la photopolymérisation à l'UV. Un intérêt majeure de l'ADP consiste à créer des objets volumiques déformables de façon contrôlée, propriété particulièrement intéressante dans le domaine de la microfluidique. Une autre application qui est à envisager est l'incorporation de molécules photochromiques dans les élastomères, comme par exemple des chromophores isomérisables qui permettraient alors de créer des élastomères photodéformables.

Même si des améliorations doivent être apportées, plus particulièrement concernant le phénomène de vieillissement qui constitue le point noir des matériaux organiques, il n'est plus illusoire de penser que la richesse des techniques basées sur les processus à deux photons, combinée aux avantages bien connus des matériaux moléculaires, vont ouvrir une nouvelle ère dans la mise en oeuvre des éléments d'optique organiques, qui seront amenés à concurrencer ceux issus des matériaux inorganiques.

## ANNEXE A

---

Génération d'impulsions courtes.

---



La génération d'impulsions courtes repose sur la relation de Fourier qui s'écrit sous la forme :

$$\Delta\nu\Delta t \geq \frac{1}{2} \quad (\text{A.1})$$

Avec  $\Delta\nu$  largeur temporelle et  $\Delta t$  largeur spectrale. Pour obtenir une impulsion courte, on a donc besoin d'un spectre large. Quand l'égalité est atteinte dans l'expression A.1 on dit que les impulsions sont "limitées par transformée de Fourier". La génération d'une telle impulsion se fait par blocage de modes : il s'agit de synchroniser différents modes longitudinaux d'une cavité laser (la génération d'impulsions courtes est expliquée en détail dans l'annexe B). Si on se place dans une cavité linéaire le champ électrique total  $E(t)$  peut s'écrire comme la somme de différents modes de la cavité :

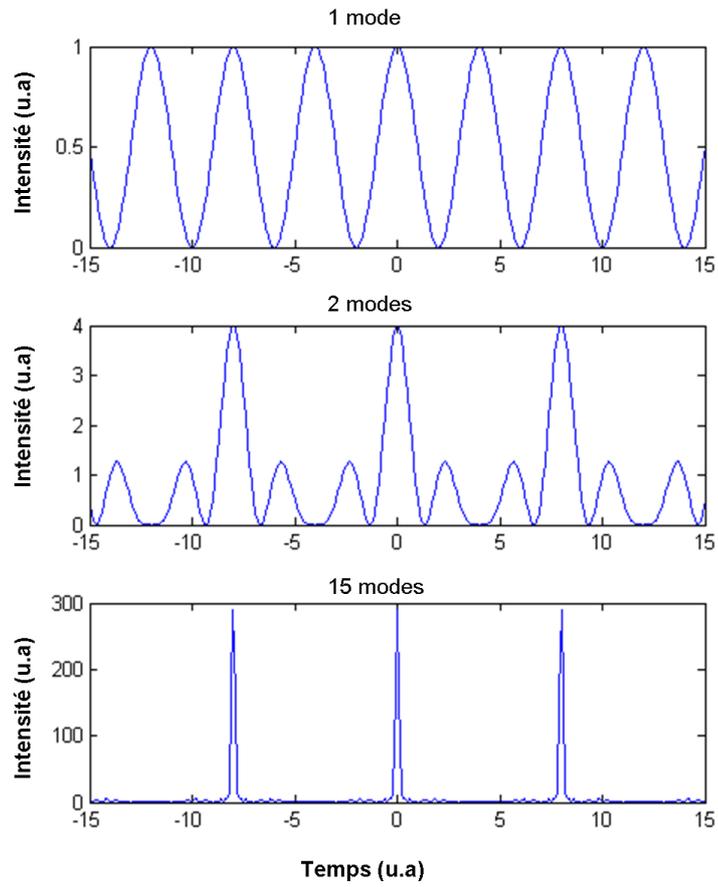
$$E(t) = \sum_n E_n \cos[(\omega_0 + n\omega)t + \phi_n] \quad (\text{A.2})$$

$\omega_0$  est arbitrairement choisie comme fréquence de référence, et  $\phi_n$  la phase correspondant au  $n^{\text{ieme}}$  mode.  $E(t)$  est périodique avec une période  $T = 2\pi/\omega$  avec  $\omega = \pi c/l$  où  $l$  est la longueur de la cavité.  $E(t)$  est périodique à condition que  $\phi_n$  soit fixe. Dans un laser continu, la phase est aléatoire, l'intensité laser ne peut alors pas présenter une périodicité dans le temps. Dans un laser impulsionnel les modes doivent osciller en phase et le blocage de mode consiste à forcer les phases à garder leur valeur relative.

En guise d'exemple, nous avons représenté l'équation A.2 sur la figure A.1. Nous avons supposé  $E_n = E_0$  pour chaque mode  $n$  et nous avons choisi de représenter le cas d'une cavité monomode, puis de deux modes oscillants en phase et finalement de 15 modes en phase. On peut noter que pour le cas de 15 modes en phase, le temps de l'impulsion est plus court et l'intensité crête de l'impulsion, proportionnelle à  $|nE_0|^2$ , est plus élevée. Pour obtenir des impulsions courtes il faut donc faire interférer un grand nombre de modes du champ dans la cavité en ayant bloqué leur phases relatives. Pour ce faire il existe deux méthodes différentes : une méthode de blocage passif et une méthode de blocage actif.

Dans le cas du blocage actif un élément externe permet de moduler un des paramètres de la cavité à une fréquence qui est un multiple entier de l'écart entre deux modes de la cavité. Si on module, par exemple, l'amplitude du mode central  $\omega_0$  à la fréquence  $\omega$ , les modes  $\omega_0$ ,  $\omega_0 + \omega$ ,  $\omega_0 - \omega$  oscilleront en phase et, de proche en proche, les différents modes de la cavité seront bloqués.

Dans le cas de la cavité du Tsunami, le blocage de mode se fait de façon passive par lentille de Kerr, grâce au phénomène d'autofocalisation. Ce phénomène reside dans le fait que l'indice de réfraction dans



**FIG. A.1** – Intensité du champ en fonction du temps dans le cas d’une cavité monomode, de l’interférence de deux modes en phases et de l’interférence de 15 modes en phases.

un milieu non linéaire dépend de l'intensité incidente (effet Kerr). C'est la susceptibilité d'ordre trois qui en est responsable. Reprenons l'expression 1.74 du chapitre 1 qui représente une solution de l'équation de propagation dans le cas de la susceptibilité d'ordre trois :

$$\frac{\delta|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|}{\delta z} + i|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|\frac{\delta\phi}{\delta z} = \frac{3\omega}{8nc} \left( i\chi_{reel}^{(3)} - \chi_{imag}^{(3)} \right) |\hat{\mathbf{E}}(\omega)|^3$$

C'est la partie réelle de  $\chi^3$  qui intervient dans les processus sans échange d'énergie entre le champ d'excitation et le milieu. L'autofocalisation en fait partie. On peut alors écrire par identification :

$$\frac{\delta\phi}{\delta z} = \frac{3\omega}{8nc} \chi_{imag}^{(3)} |\hat{\mathbf{E}}(\omega)|^2 \quad (\text{A.3})$$

En considérant que le milieu est analysé loin de toute résonance, donc que  $|\hat{\mathbf{E}}(\omega)|^2$  est constant, une solution de l'équation A.3 peut s'écrire comme :

$$\phi(z) = \frac{3\omega}{8nc} \chi_{imag}^{(3)} |\hat{\mathbf{E}}(\omega)|^2 z \quad (\text{A.4})$$

En insérant cette équation dans l'expression du champ on obtient :

$$\begin{aligned} E(\omega) &= |\hat{\mathbf{E}}(\omega)| \exp [i(kz + \phi(z))] \\ &= |\hat{\mathbf{E}}(\omega)| \exp \left[ i \left( \frac{\omega n_0}{c} + \frac{3\omega}{8cn_0} \chi_{rel}^{(3)} |A|^2 z \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

L'équation A.5 peut se mettre sous la forme :

$$E(\omega) = |\hat{\mathbf{E}}(\omega)| \exp [i(k'z)] \quad (\text{A.6})$$

avec  $k' = \frac{\omega}{c} \left( n_0 + \frac{3}{8n_0} \chi_{rel}^{(3)} |A|^2 \right)$  qui devient la nouvelle constante de propagation, on en déduit alors l'indice de réfraction  $n$  qui vaut :

$$n = n_0 + \frac{3}{8n_0} \chi_{rel}^{(3)} |\hat{\mathbf{E}}(\omega)|^2 \quad (\text{A.7})$$

ou encore

$$n = n_0 + \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \chi_{rel}^{(3)} I \quad (\text{A.8})$$

On pose

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2\epsilon_0 C} \chi_{rel}^{(3)} \quad (A.9)$$

on peut alors écrire :

$$n = n_0 + n_2 \cdot I \quad (A.10)$$

$n_0$  est l'indice de réfraction linéaire et  $n_2$  correspond à l'indice de réfraction non linéaire.

Si on considère un profil d'intensité gaussien, on aura une dépendance spatiale. Il faut alors considérer une distribution spatiale pour l'indice de réfraction :

$$n(r) = n_0 + n_2 I(r) \quad (A.11)$$

avec  $r$  distance latérale par rapport au centre du faisceau.

Dans ce cas, l'indice vu par le faisceau en son centre sera plus élevé que sur ses bords. Ceci a pour effet de focaliser le faisceau : le cristal se comporte alors comme une lentille convergente, on parle de " lentille de Kerr ". Si les conditions dans la cavité sont choisies pour favoriser l'oscillation en présence de lentille de Kerr on peut obtenir un blocage de mode. L'autofocalisation ne sera significative que dans la condition où la densité de puissance arrivant dans le milieu est suffisamment élevée. Ceci va favoriser l'interférence constructive de plusieurs modes oscillant en phase, ce qui va engendrer un fonctionnement en mode pulsé. Dans le laser Tsunami, le processus peut être amorcé par un blocage actif réalisé avec un modulateur acousto-optique, puis l'autofocalisation par lentille de Kerr prend le relais.

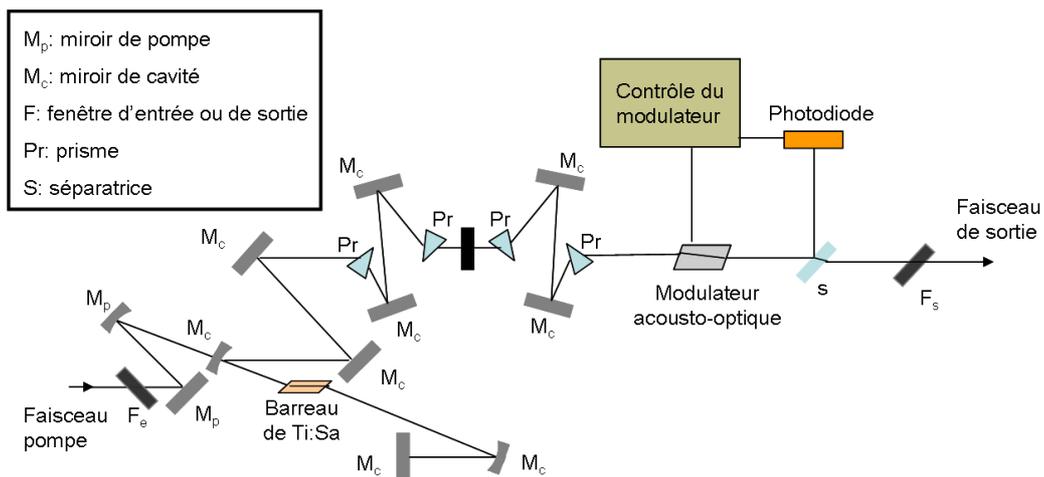


FIG. A.2 – Schéma simplifié de l'oscillateur Ti :Sa Tsunami.

La figure A.2 présente un schéma simplifié du laser Tsunami. La double paire de prismes permet de compenser la dispersion des vitesses de groupe. La sélection de la longueur d'onde centrale et de la largeur spectrale se fait grâce à une fente ajustable placée entre les doublets de prismes.



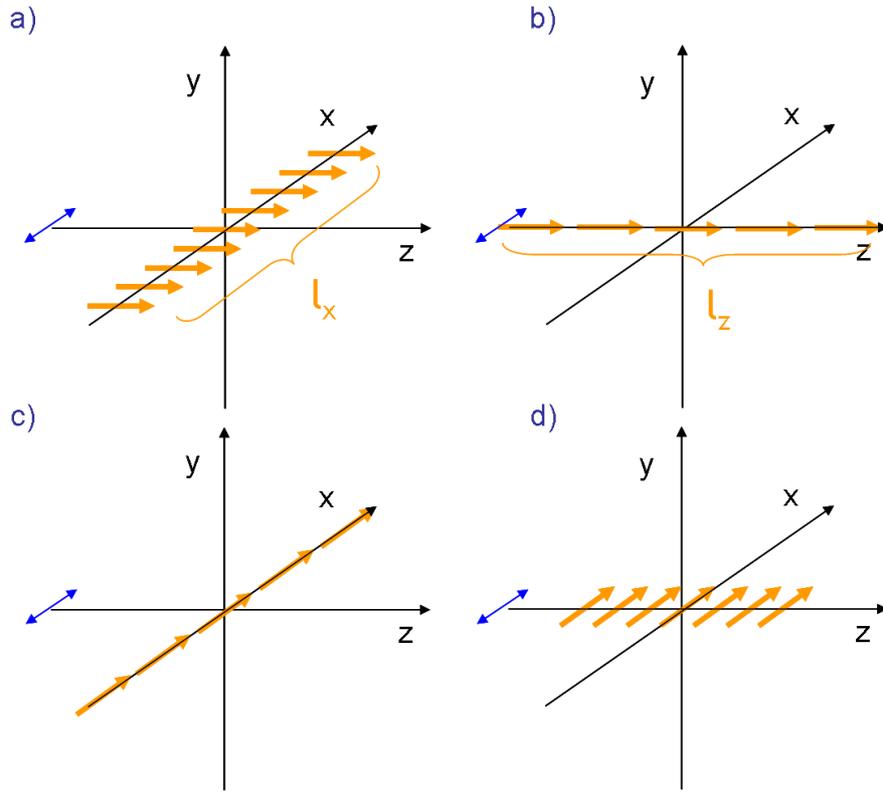
---

Génération de second harmonique vers l'arrière.

---



Lorsque les chromophores sont fortement confinés au niveau du point focal au lieu d'être distribués dans le volume actif on peut obtenir une GSH qui se fait vers l'arrière (GSH<sup>-</sup>), c'est à dire dans le sens opposé à la propagation du faisceau fondamental. La GSH<sup>-</sup> est surtout étudiée dans les tissus biologiques fibrillaires, en particulier dans les fibres de collagène que l'on peut modéliser comme une distribution unidimensionnelle de dipôles susceptibles d'émettre un signal de second harmonique [127] [173] [128]. On peut alors imaginer quatres types de distributions représentés sur la figure B.1.



**FIG. B.1** – Schéma de l'orientation des dipôles. (a) Les dipôles sont alignés dans la direction z et s'étendent suivant la direction x, (b) Les dipôles sont alignés dans la direction z et s'étendent suivant la direction x, (c) Les dipôles sont alignés dans la direction x et s'étendent suivant la direction x, Les dipôles sont alignés dans la direction x et s'étendent suivant la direction z. La flèche bleue représente la direction de polarisation.

Si on s'intéresse à la forme du signal de second harmonique, il faut écrire le champ lointain rayonné par le dipôle [127] [58] [174] :

$$E_{2\omega}(R, \theta, \phi) = \frac{\exp(ik'R)}{R} \int \int \int \exp(-ik'\hat{\mathbf{R}}\cdot\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \phi & 0 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) dV \quad (\text{B.1})$$

Le point d'observation (M) se situe à une distance  $R$  du dipôle rayonnant.  $\hat{\mathbf{R}}$  est le vecteur unitaire dans la direction du point M.  $k'=2k$  avec  $k$  correspondant au vecteur d'onde du faisceau fondamental.

La polarisation  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  dépend du tenseur de susceptibilité qui comporte, dans cette configuration (symétrie de classe  $C_6$  [175]), cinq éléments non nuls. Quand l'axe de symétrie des dipôles coïncide avec l'axe  $z$  (cas qui nous intéresse plus particulièrement étant donné que nos chromophores orientés par "corona poling" pointent préférentiellement suivant la direction  $z$ ), on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} P_x^{GSH} \\ P_y^{GSH} \\ P_z^{GSH} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{yyz} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 E_x E_x \\ 1/2 E_y E_y \\ 1/2 E_z E_z \\ E_y E_z \\ E_x E_z \\ E_y E_z \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Selon Richard et Wolf, au niveau du point focal, les composantes du champ électrique s'écrivent [176] :

$$\begin{aligned} E_x(u, v) &= -i(I_0 + I_2 \cos 2\phi) \\ E_y(u, v) &= -iI_2 \sin 2\phi \\ E_z(u, v) &= -2I_1 \cos \phi \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

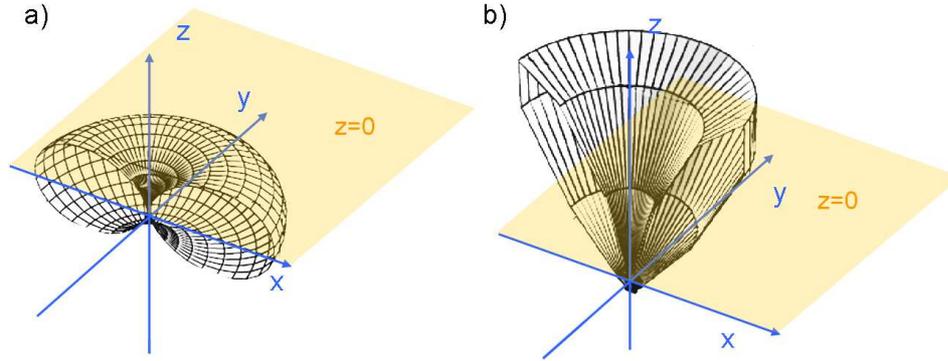
avec

$$\begin{aligned} I_0(u, v) &= \int_0^\alpha \cos^{1/2} \theta \sin \theta (1 + \cos \theta) J_0(kr \sin \theta) \exp(ikz \cos \theta) d\theta \\ I_1(u, v) &= \int_0^\alpha \cos^{1/2} \theta \sin \theta J_1(kr \sin \theta) \exp(ikz \cos \theta) d\theta \\ I_2(u, v) &= \int_0^\alpha \cos^{1/2} \theta \sin \theta (1 - \cos \theta) J_2(kr \sin \theta) \exp(ikz \cos \theta) d\theta \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

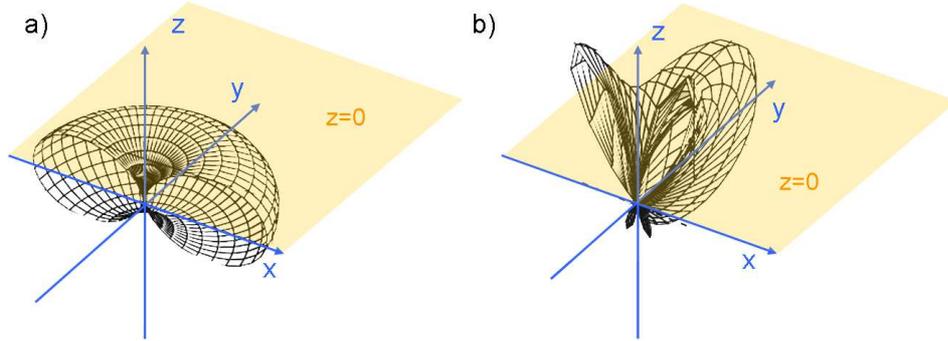
où  $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ ,  $\alpha$  correspond au demi-angle d'ouverture de l'objectif,  $J_n$  est une fonction de Bessel de la première espèce, d'ordre  $n$ .

Dans le cas d'une grande ouverture numérique, les termes  $E_i E_j$  qui ont le plus de chance d'avoir un effet sur la GSH sont  $E_x E_x$ ,  $E_x E_y$ ,  $E_x E_z$  et  $E_z E_z$ , les autres termes étant deux ordres de grandeurs

inférieurs.



**FIG. B.2** – Schémas du rayonnement pour la cas correspondant à la figure B.1-a. (a) Pour une longueur d’extension  $l_x$  quasi nulle ( $\approx$  cas dipolaire), (b) pour  $0 < l_x$ .



**FIG. B.3** – Schémas du rayonnement pour la cas correspondant à la figure B.1-b. (a) Pour une longueur d’extension  $l_z$  quasi nulle ( $\approx$  cas dipolaire), (b) pour  $0 < l_z < \lambda$  fondamental.

Les figures B.2 B.3 représentent les schémas du rayonnement obtenus pour le signal de GSH dans le cas où les dipôles, dont l’axe de symétrie correspond à l’axe  $z$ , sont étendus respectivement selon l’axe  $x$  et selon l’axe  $z$ . Pour une distribution quasi ponctuelle on a une émission de type dipolaire équitablement distribuée dans les deux sens. Pour une plus grande extension, la génération vers l’avant ( $GSH^+$ ) commence à l’emporter sur la  $GSH^-$ . Dans le cas d’une extension dans la direction  $z$ , la  $GSH^-$  est beaucoup plus faible. Avec l’augmentation de  $l_z$ , la  $GSH^-$  disparaît en interférant destructivement. C’est pourquoi on observe généralement dans un matériau volumique un fort signal de GSH vers l’avant.



---

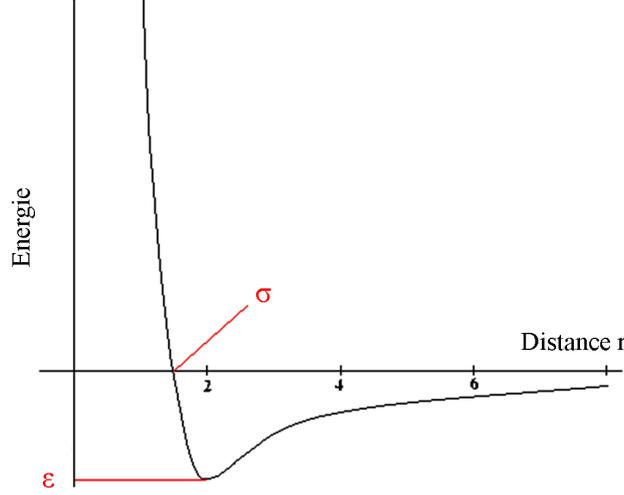
Compléments pour la méthode de la dynamique moléculaire.

---



Definition des paramètres :

Le figure C.1 représente la forme du potentiel de Lennard-Jones (LJ).  $\epsilon$  correspond à la profondeur du puits d'énergie,  $\sigma$  est la distance de séparation où les énergies attractive et répulsive s'annulent, (également appelé paramètre de contact).



**FIG. C.1** – Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Gay-Berne (GB) est une forme de potentiel de Lennard-Jones dans lequel la profondeur du puits d'énergie et le paramètre de contact dépendent de l'orientation relative des deux particules. Dans ce cas, ces deux paramètres sont définis comme [161] [164] :

$$\sigma_{ij}(\hat{\mu}_i, \hat{\mu}_j, \hat{r}_{ij}) = \frac{\sigma_{ij}^{(0)}}{\sqrt{1 - \frac{\chi}{2} \left[ \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij} + \hat{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})^2}{1 + \chi(\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j)} + \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij} - \hat{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})^2}{1 - \chi(\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j)} \right]}} \quad (\text{C.1})$$

$$\epsilon_{ij}(\hat{\mu}_i, \hat{\mu}_j, \hat{r}_{ij}) = \epsilon_0 \epsilon_1^\gamma(\hat{\mu}_i, \hat{\mu}_j, \hat{r}_{ij}) \epsilon_2^\nu(\hat{\mu}_i, \hat{\mu}_j) \quad (\text{C.2})$$

$$\epsilon_1(\hat{\mu}_i, \hat{\mu}_j, \hat{r}_{ij}) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left[ \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij} + \hat{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})^2}{1 + \chi'(\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j)} + \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij} - \hat{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})^2}{1 - \chi'(\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j)} \right] \quad (\text{C.3})$$

$$\epsilon_2(\hat{\mu}_i, \hat{\mu}_j) = \frac{1}{\sqrt{1 - \chi^2 (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j)^2}} \quad (\text{C.4})$$

$$\chi = \frac{(\sigma_E/\sigma_s)^2 - 1}{(\sigma_E/\sigma_s)^2 + 1} \quad , \quad \chi' = \frac{1 - (\epsilon_E/\epsilon_s)^{1/\gamma}}{1 + (\epsilon_E/\epsilon_s)^{1/\gamma}} \quad (\text{C.5})$$

avec  $\sigma_E$  et  $\sigma_S$  correspondant aux paramètres de contact suivant la longueur et la largeur de la particule de GB et  $\epsilon_E$  et  $\epsilon_S$  correspondant aux puits d'énergie pour un arrangement de deux particules de GB disposées bout à bout et côte à côte.  $r_{ij}$  est la distance entre les deux particules i et j,  $\hat{r}_{ij}$  correspond au vecteur unitaire suivant  $\vec{r}_{ij}$ ,  $\hat{\mu}_i$  et  $\hat{\mu}_j$  sont les vecteurs unitaires suivants l'axe moléculaire des particules i et j.  $\gamma$  et  $\nu$  sont des paramètres ajustables.

Integration des équations du mouvement par l'algorithme de Beeman [177] :

$$\vec{S}_i(t + \delta t) = \vec{S}_i(t) + \frac{\delta t}{m_i} \vec{P}_i(t) + \frac{\delta^2}{6m_i} \left( 4 \frac{d\vec{P}_i(t)}{dt} - \frac{d\vec{P}_i(t - \delta t)}{dt} \right) \quad (C.6)$$

$$\vec{P}_i(t + \delta t) = \vec{P}_i(t) + \frac{\delta t}{6} \left( 5 \frac{d\vec{P}_i(t)}{dt} + 2 \frac{d\vec{P}_i(t + \delta t)}{dt} - \frac{d\vec{P}_i(t - \delta t)}{dt} \right) \quad (C.7)$$

$$\bar{h}(t + \delta t) = \bar{h}(t) + \frac{\delta t}{W} \bar{P}_h(t) + \frac{\delta^2}{6W} \left( 4 \frac{d\bar{P}_h(t)}{dt} - \frac{d\bar{P}_h(t - \delta t)}{dt} \right) \quad (C.8)$$

$$\bar{P}_h(t + \delta t) = \bar{P}_h(t) + \frac{\delta t}{6} \left( 5 \frac{d\bar{P}_h(t)}{dt} + 2 \frac{d\bar{P}_h(t + \delta t)}{dt} - \frac{d\bar{P}_h(t - \delta t)}{dt} \right) \quad (C.9)$$

$$\eta(t + \delta t) = \eta(t) + \frac{\delta t}{Q} P_\eta(t) + \frac{\delta^2}{6Q} \left( 4 \frac{dP_\eta(t)}{dt} - \frac{dP_\eta(t - \delta t)}{dt} \right) \quad (C.10)$$

$$P_\eta(t + \delta t) = P_\eta(t) + \frac{\delta t}{6} \left( 5 \frac{dP_\eta(t)}{dt} + 2 \frac{dP_\eta(t + \delta t)}{dt} - \frac{dP_\eta(t - \delta t)}{dt} \right) \quad (C.11)$$

$$\vec{\rho}_i(t + \delta t) = \vec{\rho}_i(t) + \frac{\delta t}{m_{\vec{\rho}_i}} \vec{P}_{\vec{\rho}_i}(t) + \frac{\delta^2}{6m_{\vec{\rho}_i}} \left( 4 \frac{d\vec{P}_{\vec{\rho}_i}(t)}{dt} - \frac{d\vec{P}_{\vec{\rho}_i}(t - \delta t)}{dt} \right) \quad (C.12)$$

$$\vec{P}_{\vec{\rho}_i}(t + \delta t) = \vec{P}_{\vec{\rho}_i}(t) + \frac{\delta t}{6} \left( 5 \frac{d\vec{P}_{\vec{\rho}_i}(t)}{dt} + 2 \frac{d\vec{P}_{\vec{\rho}_i}(t + \delta t)}{dt} - \frac{d\vec{P}_{\vec{\rho}_i}(t - \delta t)}{dt} \right) \quad (C.13)$$

Une procédure autocohérente est nécessaire afin de calculer les moments conjugués. Les dérivées temporelles des moments sont calculées à partir de l'hamiltonien de Parrinello-Rahman-Nosé-Hoover.

$$\frac{d\vec{P}_i}{dt} = -\frac{1}{Q} P_\eta \vec{P}_i - \bar{G}^{-1} \frac{d\bar{G}}{dt} \vec{P}_i - \bar{h}^{-1} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{q}_i} U \quad (C.14)$$

$$\frac{d\vec{P}_{\vec{\rho}_i}}{dt} = -\vec{\nabla}_{\vec{\rho}_i} U \quad (C.15)$$

$$\frac{dP_\eta}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \vec{P}_i^T \bar{G} \vec{P}_i + \frac{1}{W} \text{Tr} \left( \bar{P}_h^T \bar{P}_h \right) - g k_B T \quad (C.16)$$

$$\frac{dP_{h,\alpha\beta}}{dt} = -\frac{1}{Q} P_\eta P_{h,\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \vec{P}_i^T \frac{d\bar{G}}{dh_{\alpha\beta}} \vec{P}_i - \frac{\partial U}{\partial h_{\alpha\beta}} - P_{ext} \frac{\partial \Delta \bar{h}}{\partial h_{\alpha\beta}} \quad (C.17)$$

$$\alpha, \beta = x, y, z$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U}{\partial \mu_{k,\alpha}} &= \frac{1}{\mu_k} \sum_{i \neq k}^{N_{GB}} \left\{ (\hat{\mu}_{i,\alpha} - \hat{\mu}_{k,\alpha} \hat{\mu}_k \cdot \hat{\mu}_i) \cdot \left[ \nu \chi^2 \varphi_{ki} \Omega_{ki}^2 \hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_k \right. \right. \\
&+ \mu \chi' \frac{\varphi_{ki}}{\Theta_{ki}} \left[ \frac{(\hat{\mu}_k \cdot \hat{r}_{ki} + \hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ki})^2}{(1 + \chi' \hat{\mu}_k \cdot \hat{\mu}_i)^2} - \frac{(\hat{\mu}_k \cdot \hat{r}_{ki} - \hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ki})^2}{(1 - \chi' \hat{\mu}_k \cdot \hat{\mu}_i)^2} \right] \\
&- \frac{\chi^2}{\sigma_{ki}^{(0)3}} \epsilon_{ki} \sigma_{ki}^3 \left( 12 \rho_{ki}^{13} - 6 \rho_{ki}^7 \right) \left[ \frac{(\hat{\mu}_k \cdot \hat{r}_{ki} + \hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ki})^2}{(1 + \chi \hat{\mu}_k \cdot \hat{\mu}_i)^2} - \frac{(\hat{\mu}_k \cdot \hat{r}_{ki} - \hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ki})^2}{(1 - \chi \hat{\mu}_k \cdot \hat{\mu}_i)^2} \right] \\
&+ 2 (\hat{r}_{ki,\alpha} - \hat{\mu}_{k,\alpha} \hat{\mu}_k \cdot \hat{r}_{ki}) \cdot \left[ \frac{\chi}{\sigma_{ki}^{(0)3}} \epsilon_{ki} \sigma_{ki}^3 \left( 12 \rho_{ki}^{13} - 6 \rho_{ki}^7 \right) \left[ \frac{\hat{\mu}_k \cdot \hat{r}_{ki} + \hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ki}}{1 + \chi \hat{\mu}_k \cdot \hat{\mu}_i} + \frac{\hat{\mu}_k \cdot \hat{r}_{ki} - \hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ki}}{1 - \chi \hat{\mu}_k \cdot \hat{\mu}_i} \right] \right. \\
&\left. \left. - \mu \chi' \frac{\varphi_{ki}}{\Theta_{ki}} \left[ \frac{\hat{\mu}_k \cdot \hat{r}_{ki} + \hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ki}}{1 + \chi' \hat{\mu}_k \cdot \hat{\mu}_i} + \frac{\hat{\mu}_k \cdot \hat{r}_{ki} - \hat{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ki}}{1 - \chi' \hat{\mu}_k \cdot \hat{\mu}_i} \right] \right] \right\}
\end{aligned} \tag{C.18}$$



## Articles

**E. Sungur**, M-H Li, G. Taupier, A. Boeglin, M. Romeo, S. Méry, P. Keller, K. D. Dorkenoo, "External stimulus driven variable-step grating in a nematic elastomer", *Opt. Express*, 15 : 6784, 2007.

**E. Sungur**, D. Carrara, G. Taupier, A. Fort, L. Mager, A. Barsella, and K.D. Dorkenoo : "Forward and backward detectable gray-scale data storage system in polymeric material", *Adv. OptoElectron*, 2009 : 967613, 2009.

**E. Sungur**, L. Mager, A. Boeglin, M.H. Li, P. Keller and K.D. Dorkenoo : "Temperature tunable optical gratings in nematic elastomer", *Appl. Phys. A*, 98 : 119-122, 2009.

## Proceedings

**E. Sungur**, G. Taupier, O. Crégut, D. Gindre, L. Pieuchot, J.-L. Evrard, A.-C. Schmit, L. Mager, K.D. Dorkenoo : "Multiphotonic microscopy as a processing tool for optical data storage and imaging in biophysics" *Ann. Phys. Fr.* 32(2-3) : 147-149, 2007.

**E. Sungur**, A. Fort, K. D. Dorkenoo : "Two-photon Microscopy for External Stimulus Driven Microsystems and Data Storage," *Nanoscience Nanotechnology Nanobiotechnology Nanomedicine Conference, NanoTR 4 Proceedings*, 2008.

**E. Sungur**, A. Barsella, L. Mager, A. Fort : "Multiphoton Microscopy : Application to Data Storage and Thermoactive Microsystems," *International Conference on Organic Photonics and Electronics 2009, The 11<sup>th</sup> International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICOPE2009/ICONO11)*, Beijing, 2009 (à paraître).

## Communications orales

A. Fort, A. Barsella, K. D. Dorkenoo, D. Gindre, L. Mager, **E. Sungur**, G. Taupier : " Applications of quadratic processes in functionalized polymers for optical components," *9<sup>th</sup> International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM 9)*, Cracovie, 8-12 juillet, 2007 (conférence invitée).

A. Fort, **E. Sungur**, G. Taupier, D. Gindre, J.-P.Vola, A. Barsella, L. Mager, K. D. Dorkenoo : "Absorption à deux photons : application à l'imagerie biologique et au stockage optique de très haute densité," *Méthodes et techniques optiques pour l'industrie (CMOI)*, Arcachon, 19-23 novembre, 2007.

**E. Sungur**, A. Fort, K. D. Dorkenoo : "Two-photon Microscopy for External Stimulus Driven Microsystems and Data Storage," *Nanoscience Nanotechnology Nanobiotechnology Nanomedicine Conference, NanoTR 4*, 9-13 juin, 2008.

**E. Sungur** : "Photostructuration of dye-doped polymers, application to data storage and thermoactive microsystems," *Séminaire, Karlsruhe School of Optics and Photonics (KSOP)*, Karlsruhe, 29 avril, 2009.

**E. Sungur**, A. Barsella, L. Mager, A. Fort : "Multiphoton Microscopy : Application to Data Storage and Thermoactive Microsystems," *International Conference on Organic Photonics and Electronics 2009, The 11<sup>th</sup> International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICOPE2009/ICONO11)*, 20-25 septembre, Beijing, 2009.

A. Fort, A.Barsella, K.D. Dorkenoo, L. Mager, H. El Harrach, **E. Sungur**, "Structuration of functionalized polymers for optical devices," *10<sup>th</sup> International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM)*, Santiago, Chile, 28 septembre - 2 octobre, 2009 (conférence invitée).

## Communications par affiche

**E. Sungur**, G. Taupier, O. Crégut, J-P Vola, D. Gindre, L.Mager, A. Barsella, K.D.Dorkenoo : "Multiphotonic microscopy for data storage in polymeric films," *Trends in Materials and Nanosciences TMN*, Strasbourg, 21 - 24 novembre 2006.

**E. Sungur**, G. Taupier, O. Crégut, D. Gindre, L. Pieuchot, J.-L. Evrard, A.-C. Schmit, L.Mager, K.D.Dorkenoo : "Multiphotonic microscopy for imaging and data storage," *10<sup>ime</sup> colloque sur les lasers et l'optique quantique (COLOQ 10)*, Grenoble, 26 - 29 octobre 2007.

**E. Sungur**, H. El Harrach, A. Fort, K. D. Dorkenoo : "Photostructuration of dye-doped polymers, application to data storage and thermoactive microsystems," *5<sup>th</sup> Korea-France workshop, Functional nanostructured materials for magnetic and optoelectronics applications*, Strasbourg, 1 - 4 juillet, 2009.

**E. Sungur**, H. El Harrach, A. Fort, K. D. Dorkenoo : "Microsystèmes thermoactifs par microscopie biphotonique dans des élastomères nématiques," *11<sup>ime</sup> colloque sur les lasers et l'optique quantique (COLOQ 11)*, Mouans-Sartoux (Alpes-Maritimes), 7 - 9 septembre, 2009.



- [1] B.L. Davydov, L.D. Derkacheva, V.V. Dunina, M.E. Zhabotinskii, V.F. Zolin, L.G. Koreneva, and M.A. Samokhina. Connection between charge transfer and laser second harmonic generation. *JETP Lett.*, 12 :16–18, 1970.
- [2] S. Klein, A. Barsella, H. Leblond, H. Bulou, A. Fort, C. Andraud, G. Lemerrier, J.C Mulatier, and K.D. Dorkenoo. One-step waveguide and optical circuit writing in photopolymerizable materials processed by two-photon absorption. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :211118, 2005.
- [3] L. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, and M. Lee. Polymeric electro-optic modulators : From chromophore design to integration with semiconductor very large scale integration electronics and silica fiber optics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(1) :8–33, 1999.
- [4] Y. Luo, W. She, S. Wu, F. Zeng, and S. Yao. Improvement of all-optical switching effect based on azobenzene-containing polymer films. *Appl. Phys. B : Lasers and Optics*, 80(1) :77–80, 2005.
- [5] M. He, X.C. Yuan, N.Q. Ngo, J. Bu, and S.H. Tao. Single-step fabrication of a microlens array in sol-gel material by direct laser writing and its application in optical coupling. *J. Opt. A : Pure and Applied Optics*, 6 :94–97, 2004.
- [6] L. d’Auria, J.P. Huignard, C. Slezak, and E. Spitz. Experimental holographic read-write memory using 3-D storage. *Appl. Opt.*, 13(4) :808–818, 1974.
- [7] D.A. Parthenopoulos and P.M. Rentzepis. Three-dimensional optical storage memory. *Science*, 245(4920) :843, 1989.

- [8] C. Yu, S. Mutlu, P. Selvaganapathy, C.H. Mastrangelo, F. Svec, J.M.J. Frechet, et al. Flow control valves for analytical microfluidic chips without mechanical parts based on thermally responsive monolithic polymers. *Anal. Chem.*, 75(8) :1958–1961, 2003.
- [9] A. Fujita, K. Fujita, O. Nakamura, T. Matsuda, and S. Kawata. Control of cardiomyocyte orientation on a microscaffold fabricated by photopolymerization with laser beam interference. *J. Biomed. Opt.*, 11 :021015, 2006.
- [10] S. Kawata, H.B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada. Finer features for functional microdevices. *Nature*, 412(6848) :697–698, 2001.
- [11] P.G. de Gennes. A semi-fast artificial muscle. *CR Acad. Sci. Ser. II B*, 324(5) :343–348, 1997.
- [12] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinreich. Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7(4) :118–119, 1961.
- [13] W. Kaiser and C.G.B. Garrett. Two-Photon Excitation in  $\text{CaF}_2\text{Eu}^{2+}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 7(6) :229–231, 1961.
- [14] I. D. Abella. Optical double-photon absorption in cesium vapor. *Phys. Rev. Lett.*, 9(11) :453–455, 1962.
- [15] M Göpper Mayer. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Ann. Phys.*, 9(6) :273–295, 1931.
- [16] R.L. Fork, B.I. Greene, and C.V. Shank. First CPM. *Appl. Phys. Lett*, 38(9) :671–672, 1981.
- [17] W. Denk, JH. Strickler, and W.W. Webb. Two-photon laser scanning microscopy. *Science*, 248(1) :73–76, 1990.
- [18] R. Hellwarth and P. Christensen. Nonlinear optical microscopic examination of structure in polycrystalline ZnSe. *Opt. Commun.*, 12(1) :318–322, 1974.
- [19] I. Freund, M. Deutsch, and A. Sprecher. Connective tissue polarity. Optical second-harmonic microscopy, crossed-beam summation, and small-angle scattering in rat-tail tendon. *Biophys. J.*, 50(4) :693–712, 1986.
- [20] J. Zyss, D.S. Chemla, and J.F. Nicoud. Demonstration of efficient nonlinear optical crystals with vanishing molecular dipole moment : second-harmonic generation in 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide. *J. Chem. Phys.*, 74 :4800–4811, 1981.
- [21] J.L. Oudar and R. Hierle. An efficient organic crystal for nonlinear optics : methyl-(2, 4-dinitrophenyl)-aminopropanoate. *J. Appl. Phys.*, 48 :2699, 1977.

- [22] J. Zyss, J.F. Nicoud, and M. Coquillay. Chirality and hydrogen bonding in molecular crystals for phase-matched second-harmonic generation : N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP). *J. Chem. Phys.*, 81 :4160, 1984.
- [23] J.F. Reintjes. *Nonlinear optical parametric processes in liquids and gases*. Academic Press, 1984.
- [24] D.S. Chemla and J. Zyss. *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals 1-2*. Academic Press, 1987.
- [25] N. Bloembergen. *Nonlinear Optics*. World Scientific, 1965.
- [26] B.J. Orr and J.F. Ward. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system. *Mol. Phys.*, 20(3) :513–526, 1971.
- [27] D.A. Lowitz. Pople-like SCF-LCAO-MO Treatment of 77', 88'-Tetracyanoquinodimethan and Its Univalent Anion. *J. Chem. Phys.*, 46 :4698, 1967.
- [28] M. Blanchard-Desce, J.B. Baudin, L. Jullien, R. Lorne, O. Ruel, S. Brasselet, and J. Zyss. Towards highly efficient nonlinear optical chromophores : molecular engineering of octupolar molecules. *Opt. Mat.*, 12(2-3) :333–338, 1999.
- [29] J.L. Oudar. Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds. *J. Chem. Phys.*, 67 :446–457, 1977.
- [30] S.R. Marder, D.N. Beratan, and L.T. Cheng. Approaches for optimizing the first electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules. *Science*, 252(5002) :103, 1991.
- [31] T. Kogej, D. Beljonne, F. Meyers, JW Perry, SR Marder, and J.L. Bredas. Mechanisms for enhancement of two-photon absorption in donor–acceptor conjugated chromophores. *Chem. Phys. Lett.*, 298(1-3) :1–6, 1998.
- [32] M.G. Kuzyk and C.W. Dirk. Effects of centrosymmetry on the nonresonant electronic third-order nonlinear optical susceptibility. *Phys. Rev. A*, 41(9) :5098–5109, 1990.
- [33] G. Chen and S. Mukamel. Nonlinear Susceptibilities of Donor-Acceptor Conjugated Systems : Coupled-Oscillator Representation. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(17) :4945–4964, 1995.
- [34] C.W. Dirk, L.T. Cheng, and M.G. Kuzyk. A simplified three-level model describing the molecular third-order nonlinear optical susceptibility. *Int. J. Quantum Chem.*, 43(1) :27–36, 1992.
- [35] C.W. Dirk and M.G. Kuzyk. Damping corrections and the calculation of optical nonlinearities in organic molecules. *Phys. Rev. B*, 41(3) :1636–1639, 1990.

- [36] S.R. Pierce B.M. Brédas J.L. Meyers, F. Marder. Electric field modulated nonlinear optical properties of donor-acceptor polyenes : sum-over-states investigation of the relationship between molecular polarizabilities ( $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ ) and bond length alternation. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(6) :10703–10714, 1994.
- [37] M. Albota, D. Beljonne, J.L. Brédas, J.E. Ehrlich, J.Y. Fu, A.A. Heikal, S.E. Hess, T. Kogej, M.D. Levin, S.R. Marder, et al. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. *Science*, 281(5383) :1653, 1998.
- [38] G.S. He, J.D. Bhawalkar, C.F. Zhao, and P.N. Prasad. Optical limiting effect in a two-photon absorption dye doped solid matrix. *Appl. Phys. Lett.*, 67 :2433, 1995.
- [39] R.E. Martin, U. Gubler, C. Boudon, C. Bosshard, J.P. Gisselbrecht, P. G "unter, M. Gross, and F. Diederich. Synthesis and Physical Investigation of Donor-Donor and Acceptor-Acceptor End-Functionalized Monodisperse Poly (triacetylene) Oligomers. *Chemistry*, 6(23) :4400–4412, 2000.
- [40] L. Onsager. Electric moments of molecules in liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 58(8) :1486–1493, 1936.
- [41] J. Zyss and J.L. Oudar. Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one-or two-dimensional units. *Phys. Rev. A*, 26(4) :2028–2048, 1982.
- [42] KD Singer and JH Andrews. Quadratic nonlinear optics in poled polymer films : From physics to devices. *Molecular Nonlinear Optics : Materials, Physics, and Devices*, pages 245–298, 1994.
- [43] D.A. Kleinman. Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 126(6) :1977–1979, 1962.
- [44] S. Kielich. Optical second-harmonic generation by electrically polarized isotropic media. *IEEE J. Quantum Electron.*, 5(12) :562–568, 1969.
- [45] K.D. Singer, M.G. Kuzyk, and J.E. Sohn. Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials : relationship between molecular and macroscopic properties. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4(6) :968–976, 1987.
- [46] P.N. Butcher and D. Cotter. *The elements of nonlinear optics*. Cambridge Univ Pr, 1991.
- [47] M. Minsky. US Patent# 3013467, Microscopy apparatus, 1957.
- [48] M. Minsky. Memoir on inventing the confocal microscope. *Scanning*, 10 :128–138, 1988.

- [49] C. Xu and W.W. Webb. Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm. *J. Opt. Soc. Am. B*, 13(3) :481–491, 1996.
- [50] D.M. Friedrich. Two-photon molecular spectroscopy. *J. Chem. Educ.*, 59 :472–481, 1982.
- [51] W.M. McClain and R.A. Harris. Two-photon molecular spectroscopy in liquids and gases. *Excited States*, 3 :1–56, 1977.
- [52] C.J.R. Sheppard and M. Gu. Image formation in two-photon fluorescence microscopy. *Optik*, 86(3) :104–106, 1990.
- [53] M. Gu and C.J.R Sheppard. Optical transfer function analysis for two-photon 4Pi confocal fluorescence microscopy. *Opt. Commun.*, 114(1-2) :45–49, 1995.
- [54] M. Born, E. Wolf, and A.B. Bhatia. Principles of optics. 1964.
- [55] S. Hell and E.H.K. Stelzer. Properties of a 4Pi confocal fluorescence microscope. *J. Opt. Soc. Am. A*, 9(12) :2159–2166, 1992.
- [56] W.R. Zipfel, R.M. Williams, and W.W. Webb. Nonlinear magic : multiphoton microscopy in the biosciences. *Nature Biotechnology*, 21(11) :1369–1377, 2003.
- [57] F. Helmchen and W. Denk. Deep tissue two-photon microscopy. *Nature*, 200(5), 2002.
- [58] L. Moreaux, O. Sandre, and J. Mertz. Membrane imaging by second-harmonic generation microscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17(10) :1685–1694, 2000.
- [59] J. Mertz and L. Moreaux. Second-harmonic generation by focused excitation of inhomogeneously distributed scatterers. *Opt. Comm.*, 196(1-6) :325–330, 2001.
- [60] H. Rau. In : Rabek JK, editor. Photochemistry and photophysics, vol. 2, 1990.
- [61] T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova. Polarization holography. 1 : A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.*, 23(23) :4309–4312, 1984.
- [62] C. Jones and S. Day. Shedding light on alignment. *Nature*, 351(15), 1991.
- [63] R.R. Alfano. *The supercontinuum laser source*. Springer Verlag, 1989.
- [64] N. Bloembergen and P. Lallemand. Complex intensity-dependent index of refraction, frequency broadening of stimulated Raman lines, and stimulated Rayleigh scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 16(3) :81–84, 1966.
- [65] A. Brodeur, F.A. Ilkov, and S.L. Chin. Beam filamentation and the white light continuum divergence. *Opt. Commun.*, 129(3-4) :193–198, 1996.

- [66] G. Mechain. *Etude de la filamentation d'impulsions laser femtosecondes dans l'air*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2005.
- [67] R.L. Fork, O.E. Martinez, and J.P. Gordon. Negative dispersion using pairs of prisms. *Opt. Lett.*, 9(5) :150–152, 1984.
- [68] O. Martinez. 3000 times grating compressor with positive group velocity dispersion : Application to fiber compensation in 1.3-1.6  $\mu\text{m}$  region. *IEEE J. Quantum Electron.*, 23(1) :59–64, 1987.
- [69] S.L. Shapiro and D.H. Auston. *Ultrashort light pulses*. Springer-Verlag Berlin, 1977.
- [70] I.K. Lednev, T.Q. Ye, R.E. Hester, and J.N. Moore. Femtosecond Time-Resolved UV- Visible Absorption Spectroscopy of trans-Azobenzene in Solution. *J. Phys. Chem*, 100(32) :13338–13341, 1996.
- [71] IK Lednev, T.Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Foggi, F.V.R. Neuwahl, S. Umapathy, R.E. Hester, and J.N. Moore. Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene : dependence on excitation wavelength. *Chem. Phys. Lett.*, 290(1-3) :68–74, 1998.
- [72] J. Ronayette, R. Arnaud, and J. Lemaire. Isomérisation photosensibilisée par des colorants et photoréduction de l'azobenzène en solution. II. *Can. J. Chem.*, 52(10) :1858–1867, 1974.
- [73] D. Gegiou, KA Muszkat, and E. Fischer. Temperature dependence of photoisomerization. VI. Viscosity effect. *J. Am. Chem. Soc.*, 90(1) :12–18, 1968.
- [74] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, and G. Orlandi. On the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene : S0, S1, and T1. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(10) :3234–3243, 2004.
- [75] C. Ciminelli, G. Granucci, and M. Persico. The photoisomerization mechanism of azobenzene : A semiclassical simulation of nonadiabatic dynamics. *Chem. Eur. J.*, 10(9) :2327–2341, 2004.
- [76] B. Schmidt, C. Sobotta, S. Malkmus, S. Laimgruber, M. Braun, W. Zinth, and P. Gilch. Femtosecond fluorescence and absorption dynamics of an azobenzene with a strong push-pull substitution. *J. Phys. Chem., A Mol. spectrosc. kinet. environ. gen. theory*, 108(20) :4399–4404, 2004.
- [77] P. Suppan. Solvatochromic shifts : the influence of the medium on the energy of electronic states. *J. Photochem. Photobiol., A Chem.*, 50(3) :293–330, 1990.
- [78] P.D. Zoon and A.M. Brouwer. Paradoxical solvent effects on the absorption and emission spectra of amino-substituted perylene monoimides. *ChemPhysChem*, 6(8) :1574–1580, 2005.

- [79] M. Poprawa-Smoluch, J. Baggerman, H. Zhang, H.P.A. Maas, L. De Cola, and A.M. Brouwer. Photoisomerization of Disperse Red 1 studied with transient absorption spectroscopy and quantum chemical calculations. *J. Phys. Chem. A*, 110(43) :11926–11937, 2006.
- [80] D.G. Whitten, P.D. Wildes, J.G. Pacifici, and G. Irick Jr. Solvent and substituent on the thermal isomerization of substituted azobenzenes. Flash spectroscopic study. *J. Am. Chem. Soc.*, 93(8) :2004–2008, 1971.
- [81] Z. Sekkat, D. Morichere, M. Dumont, R. Loucif-Saïbi, and J.A. Delaire. Photoisomerization of azobenzene derivatives in polymeric thin films. *J. Appl. Phys.*, 71 :1543, 1992.
- [82] F.L. Labarthe and C. Sourisseau. Transient absorption spectroscopy and angular reorientation of azobenzene molecules in a dr 1-doped pmma polymer matrix. *New J. Chem.*, 21(8) :879–887, 1997.
- [83] L. Lamarre and C.S.P. Sung. Studies of physical aging and molecular motion by azochromophoric labels attached to the main chains of amorphous polymers. *Macromolecules*, 16(11) :1729–1736, 1983.
- [84] C.S. Paik and H. Morawetz. Photochemical and thermal isomerization of azoaromatic residues in the side chains and the backbone of polymers in bulk. *Macromolecules*, 5(2) :171–177, 1972.
- [85] R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, JA Delaire, M. Dumont, and Z. Sekkat. Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one-doped and-functionalized poly (methyl methacrylate) films. *Chem. Mat.*, 5(2) :229–236, 1993.
- [86] N. Bohm, A. Materny, W. Kiefer, H. Steins, M.M. Muller, and G. Schottner. Spectroscopic Investigation of the Thermal Cis- Trans Isomerization of Disperse Red 1 in Hybrid Polymers. *Macromolecules*, 29(7) :2599–2604, 1996.
- [87] D. Gabor. A new microscopic principle. *Nature*, 161(4098) :777–778, 1948.
- [88] D. Gabor. Microscopy by reconstructed wave-fronts. *R. Soc. Lond. Proc. Ser. A*, 197 :454–487, 1949.
- [89] D. Psaltis and G.W. Burr. Holographic data storage. *Computer*, pages 52–60, 1998.
- [90] N. Tadashi. Sony’s Holographic Play Method ; 1-Tbit/inch<sup>2</sup> Density. *Nikkei Electronics Asia*, 2008.
- [91] S. Kawata and Y. Kawata. Three-dimensional optical data storage using photochromic materials. *Chem. Rev.*, 100(5) :1777–1788, 2000.

- [92] J.H. Strickler and W.W. Webb. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. *Opt. Lett.*, 16(22) :1780–1782, 1991.
- [93] C.C. Corredor, Z.L. Huang, and K.D. Belfield. Two-photon 3D optical data storage via fluorescence modulation of an efficient fluorene dye by a photochromic diarylethene. *Adv. Mater.*, 18(21) :2910, 2006.
- [94] C.C. Corredor, Z.L. Huang, K.D. Belfield, A.R. Morales, and M.V. Bondar. Photochromic Polymer Composites for Two-Photon 3D Optical Data Storage. *Chem. Mater.*, 19(21) :5165–5173, 2007.
- [95] D. McPhail and M. Gu. Use of polarization sensitivity for three-dimensional optical data storage in polymer dispersed liquid crystals under two-photon illumination. *Appl. Phys. Lett.*, 81 :1160, 2002.
- [96] E. Walker, A. Dvornikov, K. Coblenz, S. Esener, and P. Rentzepis. Toward terabyte two-photon 3D disk. *Opt. Express*, 15(19) :12264–12276, 2007.
- [97] C. Fiorini, F. Charra, J.M. Nunzi, and P. Raimond. Quasi-permanent all-optical encoding of noncentrosymmetry in azo-dye polymers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14(8) :1984–2003, 1997.
- [98] G. Xu, Q.G. Yang, J. Si, X. Liu, P. Ye, Z. Li, and Y. Shen. Application of all-optical poling in reversible optical storage in azopolymer films. *Opt. Commun.*, 159(1-3) :88–92, 1999.
- [99] N. Matsuoka, K. Kitaoka, J. Si, K. Fujita, and K. Hirao. Second-order nonlinearity and optical image storage in phenyl-silica hybrid films doped with azo-dye chromophore using optical poling technique. *Opt. Commun.*, 185(4-6) :467–472, 2000.
- [100] S. Bidault, J. Gouya, S. Brasselet, and J. Zyss. Encoding multipolar polarization patterns by optical poling in polymers : towards nonlinear optical memories. *Opt. Express*, 13(2) :505–510, 2005.
- [101] A.M. Makushenko, B.S. Neporent, and O.V. Stolbova. Reversible orientational photodichroism and photoisomerization of complex organic compounds in viscous solutions. I : model of the system. *Opt. Spectrosc.*, 31 :295–299, 1971.
- [102] A.M. Makushenko, B.S. Neporent, and O.V. Stolbova. Reversible orientational photodichroism and photoisomerization of complex organic compounds in viscous solutions. II : azobenzene and substituted azobenzene derivatives. *Opt. Spectrosc.*, 31 :397–401, 1971.
- [103] Z. Sekkat and M. Dumont. Polarization effects in photoisomerization of azo dyes in polymeric films. *Appl. Phys. B : Lasers and Optics*, 53(2) :121–123, 1991.

- [104] P. Lefin, C. Fiorini, and J.M. Nunzi. Anisotropy of the photo-induced translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices. *Pure Appl. Opt. J. Eur. Opt. Soc. Part A.*, 7 :71–82, 1998.
- [105] C.J. Barrett, A. Natansohn, and P. Rochon. Mechanism of Optically-Inscribed High Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films. *J. Phys. Chem.*, 100 :8836–8842, 1996.
- [106] Z. Sekkat and M. Dumont. Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature. *Appl. Phys. B : Lasers and Optics*, 54(5) :486–489, 1992.
- [107] R.H. Stolen and H.W.K. Tom. Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers. *Opt. Lett.*, 12(8) :585, 1987.
- [108] N.B. Baranova and B. Ya. Zel'dovich, " Physical effects in optical fields with nonzero average cube,  $\langle E^3 \rangle \neq 0$ ,". *J. Opt. Soc. Am. B*, 8 :27–32, 1991.
- [109] F. Charra, F. Kajzar, J.M. Nunzi, P. Raimond, and E. Idiart. Light-induced second-harmonic generation in azo-dye polymers. *Opt. Lett.*, 18(12) :941–943, 1993.
- [110] C. Fiorini, F. Charra, and J.M. Nunzi. Six-wave mixing probe of light-induced second-harmonic generation : example of dye solutions. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11(12) :2347–2358, 1994.
- [111] M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, and A. Dienes. Second-harmonic generation and absorption studies of polymer dye films oriented by corona onset poling at elevated temperatures. *J. Opt. Soc. Am. B*, 6(4) :733–741, 1989.
- [112] J.E. Singer, K.D. Sohn and S.J. Lalama. Second harmonic generation in poled polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 49(5) :248–250, 1986.
- [113] P. Uznanski, M. Kryszewski, and E.W. Thulstrup. Linear dichroism and trans cis photoisomerization studies of azobenzene molecules in oriented polyethylene matrix. *Eur. Polym. J.*, 27(1) :41–43, 1991.
- [114] R.H. Page, M.C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R.J. Twieg, J.D. Swalen, G.C. Bjorklund, and C.G. Willson. Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films. *J. Opt. Soc. Am. B*, 7(7) :1239–1250, 1990.
- [115] H.L. Hampsch, J.M. Torkelson, S.J. Bethke, and S.G. Grubb. Second harmonic generation in corona poled, doped polymer films as a function of corona processing. *J. Appl. Phys.*, 67 :1037, 1990.
- [116] L. De Boni, L. Misoguti, S.C. Zilio, and C.R. Mendonca. Degenerate two-photon absorption spectra in azoaromatic compounds. *ChemPhysChem*, 6(6) :1121–1125, 2005.

- [117] Y.C. Liang, A.S. Dvornikov, and P.M. Rentzepis. Nonvolatile read-out molecular memory. *PNAS*, 100(14) :8109, 2003.
- [118] M. Seibold and H. Port. Mid-infrared recognition of the reversible photoswitching of fulgides. *Chem. Phys. Lett.*, 252(1-2) :135–140, 1996.
- [119] A. Toriumi, J.M. Herrmann, and S. Kawata. Nondestructive readout of a three-dimensional photochromic optical memory with a near-infrared differential phase-contrast microscope. *Opt. Lett.*, 22(8) :555–557, 1997.
- [120] D. Gindre, A. Boeglin, G. Taupier, O. Crégut, J.P. Vola, A. Barsella, L. Mager, A. Fort, and K.D. Dorkenoo. Toward submicrometer optical storage through controlled molecular disorder in azo-dye copolymer films. *J. Opt. Soc. Am. B*, 24(3) :532–537, 2007.
- [121] C. Hubert, C. Fiorini-Debuisschert, L. Rocha, P. Raimond, and J.M. Nunzi. Spontaneous photoinduced patterning of azo-dye polymer films : the facts. *J. Opt. Soc. Am. B*, 24(8) :1839–1846, 2007.
- [122] D. Gindre, A. Boeglin, A. Fort, L. Mager, and K.D. Dorkenoo. Rewritable optical data storage in azobenzene copolymers. *J. Appl. Phys*, 87 :3258–3262, 2000.
- [123] D. Gindre, I. Ka, A. Boeglin, A. Fort, and K.D. Dorkenoo. Image storage through gray-scale encoding of second harmonic signals in azo-dye copolymers. *Applied Physics Letters*, 90 :094103, 2007.
- [124] G. Boyd. Optical second-harmonic generation as an orientational probe in poled polymers. *Thin Solid Films*, 152 :295–304, 1987.
- [125] G. Williams and D.C. Watts. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, 66 :80–85, 1970.
- [126] J.C Phillips. Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses. *Rep. Prog. Phys.*, 59 :1133–1207, 1996.
- [127] E. Yew and C. Sheppard. Effects of axial field components on second harmonic generation microscopy. *Opt. Express*, 14(3) :1167–1174, 2006.
- [128] W.R. Zipfel, R.M. Williams, R. Christie, A.Y. Nikitin, B.T. Hyman, and W.W. Webb. Live tissue intrinsic emission microscopy using multiphoton-excited native fluorescence and second harmonic generation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 100(12) :7075, 2003.
- [129] M. Warner and E.M. Terentjev. *Liquid crystal elastomers*. Oxford University Press, USA, 2003.

- [130] F. Reinitzer. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatsh. Chem. Chem. Mon.*, 9(1) :421–441, 1888.
- [131] G. Friedel. Les états mésomorphes de la matière. *Ann. Phys*, 18 :273–274, 1922.
- [132] Y. Osada, H. Okuzaki, and H. Hori. A polymer gel with electrically driven motility. *Nature*, 355 :242–244, 1992.
- [133] Y. Osada and D.E. De Rossi. *Polymer sensors and actuators*. Springer Berlin, 2000.
- [134] Y. Osada and A.R. Khokhlov. Polymer Gels and Networks. *Marcel Dekker, Inc, 270 Madison Avenue, New York, NY 10016, USA, 2002.*, pages 1–381, 2002.
- [135] R.H. Baughman. Conducting polymer artificial muscles. *Synth. Met.*, 78(3) :339–354, 1996.
- [136] W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B.R. Mattes, J. Ding, G.M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G.G. Wallace, et al. Use of ionic liquids for pi-conjugated polymer electrochemical devices. *Science*, 297(5583) :983, 2002.
- [137] M. Pyo, C.C. Bohn, E. Smela, J.R. Reynolds, and A.B. Brennan. Direct strain measurement of polypyrrole actuators controlled by the polymer/gold interface. *Chem. Mater.*, 15(4) :916–922, 2003.
- [138] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, et al. Carbon nanotube actuators. *Science*, 284(5418) :1340, 1999.
- [139] P. Kim and C.M. Lieber. Nanotube nanotweezers. *Science*, 286(5447) :2148, 1999.
- [140] Y. Zhang and S. Iijima. Elastic response of carbon nanotube bundles to visible light. *Phys. Rev. Lett.*, 82(17) :3472–3475, 1999.
- [141] G.M. Spinks, G.G. Wallace, L.S. Fifield, L.R. Dalton, A. Mazzoldi, D. De Rossi, I.I. Khayrullin, and R.H. Baughman. Pneumatic carbon nanotube actuators. *Adv. Mater.*, 14(23) :1728–1732, 2002.
- [142] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, and J. Joseph. High-speed electrically actuated elastomers with strain greater than 100%. *Science*, 287(5454) :836, 2000.
- [143] P.G. De Gennes. Réflexions sur un type de polymères nématiques. *CR Acad. Sci. Paris, Ser. B*, 281 :101–103, 1975.
- [144] H.J. Finkelmann, H. Kock and G. Rehage. Investigations on liquid crystalline polysiloxanes 3. Liquid crystalline elastomers—a new type of liquid crystalline material. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 2 :317–322, 1981.

- [145] G.H.F. Bergmann, H. Finkelmann, V. Percec, and M. Zhao. Liquid-crystalline main-chain elastomers. *Macromol. Rapid Commun.*, 18(5) :353–360, 1997.
- [146] W. Soergel F. Stoll B. Hanus, K.H. Pechhold and R. Zentel. Phase behavior and elastic properties of a slightly crosslinked liquid crystalline main-chain polymer. *Colloid Polym. Sci.*, 268(3) :222–229, 1990.
- [147] P. Naciri J. Pink R. Jeon H. Shenoy D. Thomsen, D.L. Keller and B.R. Ratna. Liquid crystal elastomers with mechanical properties of a muscle. *Macromolecules*, 34(17) :5868–5875, 2001.
- [148] M.H. Li, P. Keller, B. Li, X. Wang, and M. Brunet. Light-driven side-on nematic elastomer actuators. *Adv. Mater.*, 15(78) :569–572, 2003.
- [149] P. Yang J. Li, M.H. Keller and P.A. Albouy. An artificial muscle with lamellar structure based on a nematic triblock copolymer. *Adv. Mater.*, 16 :1922–1925, 2004.
- [150] J. Naciri, A. Srinivasan, H. Jeon, N. Nikolov, P. Keller, and B.R. Ratna. Nematic elastomer fiber actuator. *Macromolecules*, 36(22) :8499–8505, 2003.
- [151] H. Wermter, H. Finkelmann. Liquid crystalline elastomers as artificial muscles. *e-Polymers*, page 013, 2001.
- [152] R. Zentel. *Topics in Physical Chemistry : Liquid Crystals 2; Baumgärtel, H., Franck, E. U., Grünbein, W.* Stegemeyer, H. Guest Ed. Springer, 1994.
- [153] R. Zentel and M. Brehmer. Combined LC main chain/side chain polymers. *Acta Polymerica*, 47(4) :141–149, 1996.
- [154] J. Kupfer and H. Finkelmann. Nematic liquid single crystal elastomers. *Makromol Chem., Rapid Commun.*, 12(12) :717–726, 1991.
- [155] J.A. McCammon, B.R. Gelin, and M. Karplus. Dynamics of folded proteins. *Nature*, 267(5612) :585–590, 1977.
- [156] M.P. Allen and M.R. Wilson. Computer simulation of liquid crystals. *J. Comput.-Aided Mol.*, 3(4) :335–353, 1989.
- [157] A.A. Darinskii, A. Zarembo, and N.K. Balabaev. Molecular Dynamic Simulation of Side-Chain Liquid Crystalline Elastomer Under Load. In *Macromolecular Symposia*, volume 252, pages 101–109, 2007.
- [158] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Chem. Phys.*, 98(1) :5648–5652, 1993.

- [159] J.G. Gay and B.J. Berne. Modification of the overlap potential to mimic a linear site–site potential. *J. Chem. Phys.*, 74 :3316, 1981.
- [160] E. de Miguel, L.F. Rull, M.K. Chalam, K.E. Gubbins, and F. Van Swol. Location of the isotropic–nematic transition in the Gay-Berne model. *Mol. Phys.*, 72 :593–605, 1991.
- [161] G.R. Luckhurst, R.A. Stephens, and R.W. Phippen. Computer simulation studies of anisotropic systems. XIX. Mesophases formed by the Gay-Berne model mesogen.
- [162] G.R. Luckhurst and P.S.J. Simmonds. Computer simulation studies of anisotropic systems XXI. Parametrization of the Gay-Berne potential for model mesogens, 1993.
- [163] M.P. Allen, M.A. Warren, M.R. Wilson, A. Sauron, and W. Smith. Molecular dynamics calculation of elastic constants in Gay-Berne nematic liquid crystals. *J. Chem. Phys.*, 105(7) :2850–2858, 1996.
- [164] D.J. Cleaver, C.M. Care, M.P. Allen, and M.P. Neal. Extension and generalization of the Gay-Berne potential. *Phys. Rev. E*, 54(1) :559–567, 1996.
- [165] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals : A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52 :7182, 1981.
- [166] S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81 :511, 1984.
- [167] W.G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31(3) :1695–1697, 1985.
- [168] I. Naydenova, E. Mihaylova, S. Martin, and V. Toal. Holographic patterning of acrylamide–based photopolymer surface. *Opt. Express*, 13(13) :4878–4889, 2005.
- [169] O. Soppera, C. Croutxe-Barghorn, M. Chevallier, and C.C. Morlet-Savary. Influence of physico-chemical parameters on the surface photopatterning in hybrid sol-gel glasses. In *Proc. SPIE*, volume 4924, page 126, 2002.
- [170] C. Croutxé-Barghorn, O. Soppera, and D.J. Lougnot. Fabrication of refractive microlens arrays by visible irradiation of acrylic monomers : influence of photonic parameters. *Eur. Phys. J. AP*, 13 :31–37.
- [171] W.R. Klein and B.D. Cook. Unified approach to ultrasonic light diffraction. *IEEE Transactions on sonics and ultrasonics*, 14(3) :123–134, 1967.
- [172] Y. Yu and T. Ikeda. Soft actuators based on liquid-crystalline elastomers. *Angew. Chem. Int. Ed*, 45 :5416–5418, 2006.

- [173] N. Mattiucci, G. D'Aguzzo, M. Scalora, and M.J. Bloemer. Coherence length for second-harmonic generation in nonlinear, one-dimensional, finite, multilayered structures. *J. Opt. Soc. Am. B*, 24 :877–886, 2007.
- [174] J.X. Cheng and X.S. Xie. Green's function formulation for third-harmonic generation microscopy. *Journal of the Optical Society of America B*, 19(7) :1604–1610, 2002.
- [175] S. Roth and I. Freund. Second harmonic generation in collagen. *The Journal of Chemical Physics*, 70 :1637, 1979.
- [176] B. Richards and E. Wolf. Electromagnetic diffraction in optical systems. II. Structure of the image field in an aplanatic system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 253(1274) :358–379, 1959.
- [177] D. Beeman. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *J. Comput. Phys.*, 20 :130, 1976.

## *Résumé*

Ce travail est consacré à la phototrustration de polymères fonctionnalisés en vue de l'élaboration de mémoires optiques et de microsystèmes stimulables. Nous avons mis en place un microscope bi-photonique pour atteindre une grande sélectivité spatiale grâce à l'utilisation des phénomènes d'absorption à deux photons (ADP) et de génération de second harmonique (GSH). En effet, l'ADP et la GSH, quadratiques en intensité de l'excitation, permettent de confiner l'interaction lumière-matière à des volumes submicrométriques. L'approche que nous avons développée utilisant la photoisomérisation *cis-trans* de chromophores azoïques (DR1) et tirant profit du confinement spatiale, a permis la réalisation de mémoires optiques de grande densité de stockage.

Nous avons également utilisé notre dispositif expérimental pour photostructurer des microsystèmes dans des élastomères nématiques thermoactifs. Nous avons tiré profit des propriétés de contraction du matériau sous l'effet de la température pour élaborer des réseaux diffractifs à pas variables.

## *Abstract*

This work is concerned with the photostructuration of functionalized polymers for the elaboration of optical memories and temperature tunable microsystems. We have developed a two-photon microscopy setup to reach a high spatial selectivity through two-photon absorption (TPA) and second harmonic generation (SHG) processes. Indeed, the quadratic dependence of TPA and SHG on the excitation intensity allows to confine light-matter interactions to sub-micron volumes. Using *Cis-Trans* photoisomerization properties of an azo dye (DR1), and the aforementioned spatial confinement, we have demonstrated the high storage density capacity of our optical memories.

We have also used our experimental setup to photo-pattern microsystems in nematic thermoactive elastomers. We have taken advantage of the temperature dependent contraction properties of the material to elaborate some step changing diffraction gratings.