

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie Organique

Par

M^{elle}. Imane HADJI

Sur le thème

*Étude de L'hyperpolarisabilité quadratique d'un noyau benzénique
disubstitué de type push-pull.*

Soutenu le : 01/07/2019

Devant le jury composé de :

Président : M^r. A. GUENDOZI

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Rapporteur : M^r. M. BOUTALEB

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur : M^r. H. BOUTALEB

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur : M^{me}. F. ZAOUI

Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2018 – 2019

Remerciements

Au nom de Dieu tout puissant et à terme de nom mémoire je tiens à exprimer mon sincères remerciements et gratitudes à :

Mon encadreur

Mr. Boutaleb Miloud qui a été patient durant toutes les séances d'observation et qui m'a accordée toute son attention. Merci pour les précieux conseils qu'il ma prodigués au cours des différentes phases de la préparation de ce sujet.

Mes sincères remerciements à monsieur A. Guendouzi, maître de conférences à université de Saïda de m'avoir fait honneur de présider ce jury.

Je remercie madame F. Zaoui maître de conférences à l'université de Saïda, de m'avoir accepté d'examiner ce document.

Je remercie aussi monsieur Habib Boutaleb maître de conférences à l'université de Saïda, de M'avoir accepté d'examiner ce document.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À ma chère Maman

Celle qui m'a soutenue dans les joies et les peines, qui a sacrifié sa vie pour que je reçoive ce certificat et que je le lui dois.

À mon cher papa

Pour tout ce qu'il m'a donné dans la vie malgré toutes les circonstances difficiles et dans sa quête pour que je satisfasse toutes les exigences de la vie.

À mon oncle tayeb yagoubi qui était mon partisan pour continuer et réussir.

Pour mon amie Darby et ma vie c'est ma sœur afia et pour Les deux personnes les plus importantes de ma vie mon frère Tayeb et Mohamed Larbi.

A deux personnes qui ont eu le privilège de terminer mes études et qui ont contribué à élever ma grand-mère Aicha et l'esprit de mon grand-père Mohammed.

Et à tous ceux qui m'ont soutenu financièrement et moralement.

À toute la famille yagoubi et à la famille hadji.

À toute mes collègues et amies, surtout : houda, kawter, Fatima et ikram



**Liste des
Abréviations**

A : groupement attracteur.

AHB : L'acide hydroxy-benzoïque.

A.m⁻¹ : unité de champ magnétique (courant électrique).

al : un groupe de chercheurs.

au : atome unité

Coll : Collaborateur.

D : groupement donneur.

DFG : génération de fréquence- différence.

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité

E : champ électrique.

eV : électronvolts.

esu: Unité électrostatique.

GW cm⁻² : unité d'énergie électrique.

H : champ magnétique.

KDP : Le dihydrogénophosphate de potassium.

KTP : Le titanylphosphate de potassium.

LiNbO₃ : Niobate de lithium.

V/m : Unité de champ électrique.

nm : nanomètre (unité de longueur d'onde).

ONL : l'optique non linéaire.

P : polarisation.

P⁽¹⁾ : polarisation linéaires.

P⁽²⁾ : polarisation du 2^{eme} ordre.

P⁽³⁾ : polarisation du 3^{eme} ordre.

P^(L) : polarisation linéaires.

P^(NL) : polarisation non linéaires.

p-ABA : acide para-amino benzoïque.

pm. V⁻¹ : unité des coefficients de susceptibilité.

PMMA : Poly-méthacrylate de méthyle.

PNA : Para nitroaniline.

Ps : picoseconde.

Sec : secondes.

SFG : Génération de fréquence-somme.

SHG : Génération du second harmonique.

TCI : Transfert de charge intramoléculaire.

THG : Génération du troisième harmonique.

Tg : Température de transition vitreuse.

UV : Ultraviolet.

W : Fréquence linéaires.

α : Tenseur de polarisabilité linéaire.

β : Tenseur de polarisabilité non linéaire du ordre deux (l'hyperpolarisabilité).

μ : Moment dipolaire.

μm : unité de longueur d'onde.

λ : longueur d'onde.

ϵ_0 : Permittivité du vide.

$\chi^{(1)}$: Susceptibilité linéaire (un tenseur d'ordre un).

$\chi^{(2)}$: Susceptibilité non linéaire du 2^{eme} ordre ou l'hyperpolarisabilité quadratique.

$\chi^{(3)}$: Susceptibilité non linéaire du 3^{eme} ordre ou l'hyperpolarisabilité cubique.

γ : Tenseur de polarisabilité non linéaire du ordre trois.

σP : constante représente la somme des effets inductifs et mésomères.

σR : effets mésomères.

σI : effets inductifs.



Sommaire

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	Page1
<i>Chapitre I : Théorie d'optique non linéaire</i>	
<i>1-Histoire</i>	Page3
<i>2-Introduction</i>	Page5
<i>3- Définition d'optique non linéaire</i>	Page6
<i>3-1-l'optique non linéaire quadratique</i>	Page7
<i>3-2-Réponses l'optique non linéaire</i>	Page7
<i>4-principe d'optique non linéaire</i>	Page8
<i>4-1- polarisation</i>	Page8
<i>4-1-1-la polarisation linéaire</i>	Page9
<i>4-1-2-la polarisation non linéaire</i>	Page9
<i> Polarisation microscopique</i>	Page9
<i> Polarisation macroscopique</i>	Page11
<i>4-2-susceptibilités</i>	Page13
<i>4-2-1- Susceptibilité non linéaire du deuxième ordre</i>	Page14
<i>4-2-2- Susceptibilité non linéaire du troisième ordre</i>	Page14
<i>4-3-l'hypépolarisabilité</i>	Page14
<i>5-Théorie d'optique non linéaire</i>	Page15
<i>6-Classification des effets non linéaires</i>	Page16
<i>6 -1-Effets de premier ordre</i>	Page16
<i>6-2- Effets de second ordre</i>	Page17
<i>6- 3- Effets de troisième ordre</i>	Page17
<i>7-Phénomènes optique non linéaires</i>	Page18
<i>7-1-Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre</i>	Page18
<i>7-2- Phénomènes d'optique non linéaires du troisième ordre</i>	Page19
<i>Références</i>	Page21

Chapitre II : Matériaux pour l'optique Non Linéaire

<i>1-Introduction</i>	<i>Page23</i>
<i>2-Les différents types des matériaux</i>	<i>Page24</i>
<i>2-1-Matériaux inorganiques</i>	<i>Page24</i>
<i>2-1-1- KDP</i>	<i>Page24</i>
<i>2-1- 2- KTP</i>	<i>Page25</i>
<i>2-1-3- LiNbO3</i>	<i>Page26</i>
<i>2-1-4-Matériaux inorganiques (GSH)</i>	<i>Page26</i>
<i>2-1-5- Matériaux inorganiques cristaux</i>	<i>Page27</i>
<i>2-2-Matériaux hybrides</i>	<i>Page27</i>
<i>2-3-Matériaux organiques</i>	<i>Page28</i>
<i>2-3-1- Les cristaux organiques</i>	<i>Page32</i>
<i>2-3-2 Molécularité des composés de type Push-Pull</i>	<i>Page33</i>
<i>3-Characteristiques des molécules organiques</i>	<i>Page34</i>
<i>3-1-La non-Centro-symétrie des molécules organiques</i>	<i>Page34</i>
<i>3-2- La conjugaison</i>	<i>Page35</i>
<i>3-3-Groupements donneurs et attracteurs</i>	<i>Page36</i>
<i>4-Facteurs influant l'hyperpolarisabilité</i>	<i>Page38</i>
<i>4-1-Les effets de position</i>	<i>Page38</i>
<i>4-2- Les effets de groupements</i>	<i>Page39</i>
<i>4-3-Les effets de conjugaison</i>	<i>Page40</i>
<i>4-4- Les effets des cycles aromatiques</i>	<i>Page41</i>
<i>4-5-Les effets du pont</i>	<i>Page41</i>
<i>5- Les polymères</i>	<i>Page42</i>
<i>5-1-Les polymères conjugués</i>	<i>Page42</i>
<i>6-Activation et modification des polymères organiques</i>	<i>Page44</i>
<i>Références</i>	<i>Page46</i>

Chapitre III : résultats et l'interprétassions

<i>1-Introduction</i>	<i>Page48</i>
<i>2-Méthodes de calculs</i>	<i>Page48</i>
<i>2-1- La méthode AM1 (Austin Model)</i>	<i>Page48</i>
<i>2-2- La méthode DFT</i>	<i>Page48</i>
<i>3-Model de molécules à études</i>	<i>Page49</i>
<i>4-Resultats et interprétations</i>	<i>Page50</i>
<i>4-1-Géométrie AM1</i>	<i>Page50</i>
<i>4-2-Geométrie DFT</i>	<i>Page51</i>
<i>5-Effet de position des groupements</i>	<i>Page52</i>
<i>5-1-1-Méthode (AM1) position méta</i>	<i>Page52</i>
<i>5-1-2-Méthode (AM1) position para</i>	<i>Page53</i>
<i>5-1-3-Méthode (AM1) position Ortho</i>	<i>Page54</i>
<i>5-1-4- Regroupement des courbes</i>	<i>Page55</i>
<i>5-2-1- Calcul par la méthode (DFT) molécule M1</i>	<i>Page56</i>
<i>5-2-2- Calcul par la méthode (DFT) molécule M2</i>	<i>Page57</i>
<i>5-2-3-Calcul par la méthode (DFT) molécule M3</i>	<i>Page58</i>
<i>5-2-4-Regroupement des courbes</i>	<i>Page59</i>
<i>5-3-Méthode (AM1+DFT)</i>	<i>Page60</i>
<i>Références</i>	<i>Page63</i>
<i>Conclusion Générale</i>	<i>Page64</i>



**Liste des
tableaux et
Liste des figures**

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau-II-1 : Quelques Matériaux inorganiques (GSH) pour optique non linéaire.....	Page26
Tableau-II-2 : Quelques Matériaux inorganiques cristaux pour optique non linéaire.....	Page 27
Tableau-II-3 : Quelques chromophores organiques pour optique non linéaire.....	Page31
Tableau-II-4 : Quelques cristaux organiques pour optique non linéaire.....	Page32
Tableau-II-5 : Effets mésomères (σ_R) et inductifs (σ_I) et la constante (σ_P) de quelques groupement donneurs et accepteurs.....	Page37
Tableau-II-6 : Effet de position de groupement sur benzène.....	Page38
Tableau-II-7 : Effets de groupement donneurs sur attracteurs.....	Page39
Tableau-II-8 : Effets de groupement attracteurs sur donneurs.....	Page39
Tableau-II-9 : Effets de conjugaison sur le coefficient d'hyperpolarisabilité β	Page40
Tableau-II-10 : Effets des cycles aromatiques sur le coefficient d'hyperpolarisabilité β	Page41
Tableau-II-11 : Effets du pont sue le coefficient d'hyperpolarisabilité β	Page41
Tableau-II-12 : Polymères pour optique non linéaire.....	Page43

Chapitre II

Tableau. III.1 : Calcul par AM1 des coefficients β	Page50
Tableau. III.2 : Calcul par DFT des coefficients β	Page51

Liste des figures

Chapitre I

- Figure .I.1.** Représentation qualitative de non linéarité de la réponse d'un matériau μ sous l'effet d'un champ électromagnétique intense E . Page 7
- Figure.I.2.** Polarisation en fonction de champ électromagnétique d'intensité w Page 8
- Figure. I. 3.** Effet d'un champ électrique sur un atome et son nuage électronique. Page 9
- Figure.I.4.** Optique non linéaire à l'échelle microscopique..... Page 10
- Figure.I.5.** Fourier analyse d'un vague de polarisation asymétrique montrant qu'il est composé de composants à la fréquence fondamentale ,deuxième fréquence harmonique page 12
- Figure.I.6.** L'irradiation d'un cristal de quartz par un laser à rubis que le faisceau transmis comprenait une onde supplémentaire et de fréquence double. Page 15
- Figure.I.7.** Échelle des temps de réponse de différents systèmes à une excitation électromagnétique. Page 16
- Figure.I.8.** Quelques Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre. Page 19
- Figure.I.9.** Quelques Phénomènes d'optique non linéaires du troisième ordre..... Page 20

Chapitre II

<i>Figure. II.1. Monocristal de KDP (KH₂PO₄)</i>	<i>Page25</i>
<i>Figure. II .2. Monocristal de KTP (KTiOPO₄)</i>	<i>Page25</i>
<i>Figure. II.3. Monocristaux de LiNbO₃.</i>	<i>Page26</i>
<i>Figure. II.4. Quelques matériaux hybrides</i>	<i>Page28</i>
<i>Figure. II .5. Représentation schématique des molécules X-Phényl-Y</i> <i>les groupements X et Y(donneur et accepteur)</i>	<i>Page28</i>
<i>Figure. II.6. Structure chimique de la molécule Quinoléine</i>	<i>Page29</i>
<i>Figure. II.7. Structure chimique de la molécule de pyridine</i>	<i>Page30</i>
<i>Figure. II .8. Schéma d'une molécule de type «Push-Pull »</i>	<i>Page33</i>
<i>Figure. II .9. Exemples typiques de systèmes π conjugués pour les</i> <i>molécules «push-pull »</i>	<i>Page36</i>
<i>Figure.II.10. Exemple de quelques groupements donneurs et</i> <i>accepteurs d'électrons intervenant dans les molécules « push-pull ».</i>	<i>Page37</i>
<i>Figure. II.11. Principe de réalisation d'un film polymère à propriétés</i> <i>optiques</i>	<i>Page45</i>

Chapitre III

Figure.III.1. Molécule acide (para, méta, ortho) hydroxy benzoïque....	Page49
Figure.III.2. Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule M1 par géométrie AM1.....	Page52
Figure.III.3. Calcul d' hyperpolarisabilité de molécule M2 par géométrie AM1.....	Page53
Figure.III.4. Calcul d' hyperpolarisabilité de molécule M3 par géométrie AM1.	Page54
Figure. III.5. Calcul d' hyperpolarisabilité de molécule M1, M2 et M3 par géométrie AM1.	Page55
Figure.III.6. Calcul d'hyperpolarisabilité de molécule M1 par géométrie DFT.....	Page56
Figure.III.7. Calcul d'hyperpolarisabilité de molécule M2 par géométrie DFT.....	Page57
Figure.III.8. Calcul d' hyperpolarisabilité de molécule M3 par géométrie DFT.	Page58
Figure. III.9. Calcul d' hyperpolarisabilité de molécule M1, M2 et M3 par géométrie DFT.....	Page59
Figure. III.10. Calcul AM1 et DFT d' hyperpolarisabilité de molécule M1.....	Page60
Figure. III.11. Calcul AM1 et DFT d' hyperpolarisabilité de molécule M2.....	Page61
Figure. III.12. Calcul AM1 et DFT d' hyperpolarisabilité de molécule M3.....	Page62

Unités utilisées en ONL

En Optique Non Linéaire, le Système International est peu utilisé. En conséquence nous donnons les unités usuelles en ONL et les facteurs de conversion permettant de passer dans le Système International. Les unités esu (electrostatic units) correspondent au système CGS (permittivité du vide prise égale à 1). Les unités esu que l'on retrouve habituellement dans les publications font référence au système CGS-esu plutôt qu'à une unité spécifique de ce système.

Moment dipolaire

L'unité généralement utilisée est le debye (D).

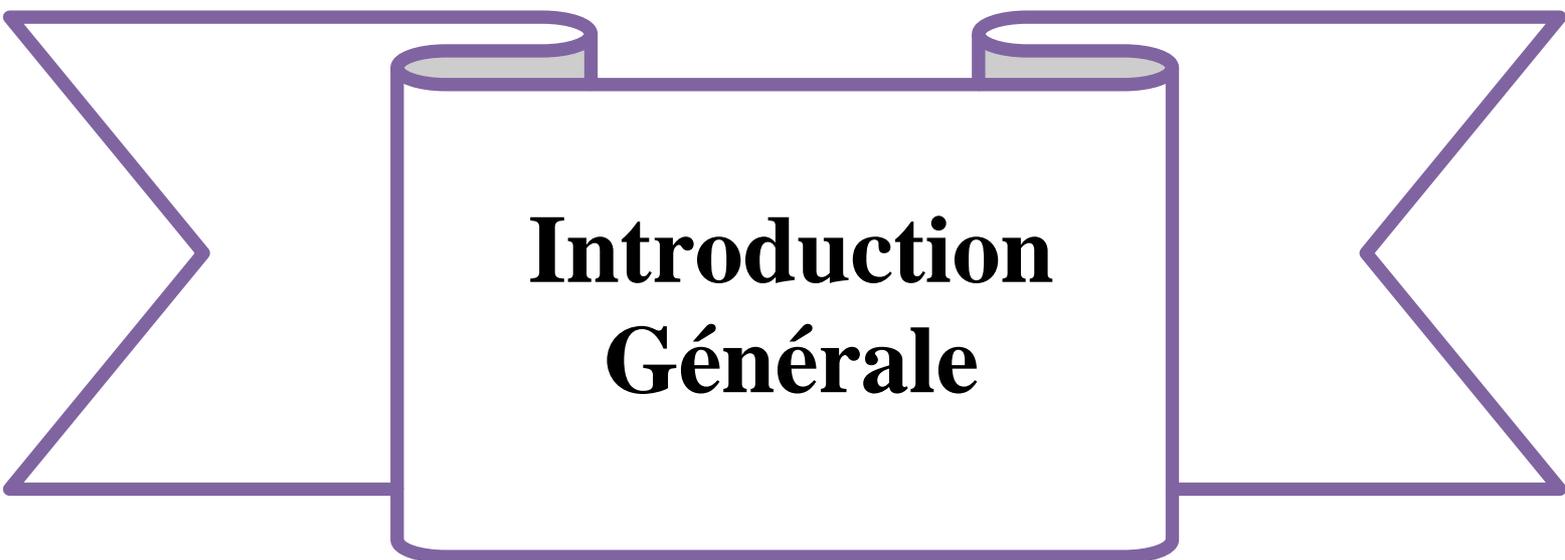
	Debye	C.m	Esu
Debye	1	$3,336 \cdot 10^{-30}$	$1 \cdot 10^{-18}$
C.m	$2,998 \cdot 10^{29}$	1	$2,998 \cdot 10^{-11}$
Esu	$1 \cdot 10^{18}$	$3,336 \cdot 10^{-12}$	1

Hyperpolarisabilité quadratique (β)

	$\text{cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$	u.a.	$\text{C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$
$\text{cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$	1	$1,157 \cdot 10^{32}$	$3,713 \cdot 10^{-21}$
u.a.	$8,641 \cdot 10^{-33}$	1	$3,116 \cdot 10^{52}$
$\text{C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$	$2,693 \cdot 10^{20}$	$3,209 \cdot 10^{-53}$	1

Energies

	u.a.	J	eV	cm^{-1}	Kcal
u.a.	1	$4,360 \cdot 10^{-18}$	27,215	$2,195 \cdot 10^5$	627,503
J	$2,294 \cdot 10^{17}$	1	$6,242 \cdot 10^{18}$	$5,035 \cdot 10^{22}$	$1,440 \cdot 10^{20}$
eV	$3,674 \cdot 10^{-2}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	1	$8,065 \cdot 10^3$	96,487
		$1,986 \cdot 10^{-23}$	$1,240 \cdot 10^{-4}$	1	
Kcal	$1,594 \cdot 10^{-3}$	$6,944 \cdot 10^{-21}$	$1,036 \cdot 10^{-2}$	349,773	1



**Introduction
Générale**

Aujourd'hui, les processus non-linéaires en optique sont à la base de très nombreuses applications. Grâce aux techniques de conversion de fréquence, le domaine de longueur d'onde accessible aux lasers s'étend de Téra hertz jusqu'à l'ultraviolet lointain. La fabrication de guides d'onde non-linéaires et de composants électro-optiques aura très certainement d'importantes répercussions dans le domaine des télécommunications optiques.

La découverte du LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) en 1961, à trouver plusieurs applications dans notre vie quotidienne, et il ne cesse de prendre de la place et de l'importance dans notre vie, il représente aussi l'avenir de la technologie vu le nombre des applications croissantes de cette source de la lumière. Comme les lecteurs de disque (stockage optique), télécommunication, la chirurgie oculaire et dermatologique, les ordinateurs optiques. Après le développement de la communication à grande vitesse, le développement de matériaux avec des propriétés non linéaires, surtout lors de la détection laser. Les chercheurs sont à la recherche et le développement de manière significative des matériaux de qualité optique.

L'optique non linéaire correspond aux phénomènes optiques impliquant des champs électriques intenses de l'ordre du champ intra-atomique jouent un rôle dominant dans le développement des nouvelles technologies. Pour cela, nous essayons de présenter une étude théorique sur les phénomènes et les effets d'optique non linéaire. Nous intéressent à donner toutes les formes et les types possible des matériaux et techniques d'exploitation que sont maintenant utilisés dans ce domaine.

Depuis l'avènement des lasers, l'exploitation de leur champ électrique intense ($> 10^4$ V.cm⁻¹) dépassant celui exercé par le noyau sur les électrons a conduit à la recherche de Phénomènes non linéaires et de leurs applications. Cette thématique a suscité un intérêt aussi bien dans le domaine de la physique que de la chimie et les phénomènes liés n'ont cessé d'être étudiés. Les spécificités de ces nombreuses applications concernant la largeur d'onde du laser ont conduit les scientifiques à s'intéresser à un nombre croissant de milieux actifs émettant dans des domaines spectraux toujours plus éloignés du visible. Cependant, devant l'impossibilité d'émettre directement dans tout le spectre optique les techniques de conversions en fréquence sont devenues de première importance pour certaines applications. Une des premières applications fut démontrée par Franken et al. Par la génération de second harmonique d'un laser rubis en focalisant le faisceau laser sur un monocristal de quartz. Ces dernières années, une activité de recherche importante a eu pour but l'optimisation des matériaux organiques actifs en optique non linéaire (ONL).

Un des principaux avantages de l'ONL est son caractère non résonant qui permet d'observer cette propriété quelle que soit la longueur d'onde incidente et de ne déposer qu'une très faible énergie dans le système. La génération de second harmonique (GSH) et de troisième harmonique (GTH) pour des systèmes lasers de haute puissance est très largement utilisée et depuis les années 1980 les matériaux ONL ont une grande importance dans l'émergence des technologies optoélectroniques et photoniques.

*L*es matériaux utilisés en ONL furent tout d'abord des semi-conducteurs ou des cristaux inorganiques comme le Niobate de lithium (LiNbO₃) mais les cristaux organiques moléculaires ont également un fort potentiel pour des applications en ONL.

*C*e mémoire est divisé en trois chapitres principaux. Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à un rappel des définitions et des propriétés générales et historique, le rappel des principes de base et le formalisme de l'optique non linéaire. Lorsque le champ électrique optique est intense, la densité de polarisation du milieu doit être développée au-delà de l'ordre un en champ. Les susceptibilités non linéaires d'ordres deux et trois sont introduites.

*D*ans le deuxième chapitre nous présentons les différents types des matériaux pour optique non linéaires et quelques exemples des matériaux organiques, inorganiques et hybrides et les caractérisations des matériaux organiques, les effets influant sur cette grandeur.

*E*nfin, dans le chapitre 3, nous exposerons les résultats issus de notre calcul des propriétés Linéaire et du second harmonique du composé choisit, aux propriétés ONL des molécules organiques conjuguées de type "push-pull", composées d'un groupement accepteur et d'un groupement donneur reliés par une chaîne conjuguée. à titre acide hydroxy benzoïque. Consacre au calcul des hyperpolarisabilités des aides hydroxy benzoïque, Une étape incontournable de l'évaluation de notre étude est la caractérisation des spectres des susceptibilités non linéaires.

*N*ous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment sur le problème de l'étude des propriétés chimiques et du rôle de la centrosymétrie dans la croissance du phénomène non linéaire dans les molécules benzène.



Chapitre I
Théorie
d'optique non
Linéaire

1-Historique :

L'homme considère la lumière comme moyen d'information sur le monde qui l'entoure, un moyen non défini au vu de l'histoire de la Physique. Son origine étant soit les étoiles, soit le feu, considérée comme un ensemble de rayons émis dans toutes les directions par une source ponctuelle, (l'optique géométrique). A partir de l'époque de savant italien Galilée, les instruments optiques commencent à se développer de façon notamment grâce à l'invention des lentilles et permettre au messager des étoiles (Galilée) de dévoiler peu à peu les objets célestes du système solaire et la place de ce dernier dans l'univers. Grâce aux lentilles, le monde infiniment grand et infiniment petit devient accessible au regard de l'homme (1).

Dans la nature il y'a un continuum d'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement électromagnétique, dont le soleil est la source principale. L'interaction de cette dernière avec la matière se trouve à la surface de la terre rend compte de la plupart des phénomènes que l'on observe, l'un des plus important est le phénomène d'interaction, où tout interagit avec tout (2).

Si l'on irradie un volume d'atomes ou des molécules par une onde électromagnétique dont le champ électrique n'est plus négligeable devant le champ électrique atomique (de l'ordre de 10^{10} V/m), le milieu matériel interagit avec le champ exciteur de telle sorte que l'onde électromagnétique diffusée se modifie : cette modification ne respecte plus les principes de proportionnalité et de superposition. On rentre dans le domaine des interactions non linéaires. La possibilité de la non-linéarité dans l'interaction entre le champ électromagnétique et la matière atomique, a été envisagée théoriquement dès la fin des années 1920(3). Si des effets non linéaires ont été observés dans le domaine des ondes centimétriques dans les années 1950. De tels effets apparaissant dans l'interaction lumière-matière n'ont formé un domaine d'étude nouveau qu'à partir de l'invention du laser. (4) avec l'arrivée des lasers (5) aux années 1960, et grâce à Théodore Maiman (6) qui a réussi à avoir l'émission du laser avec un cristal à rubis, après les spectroscopies optiques devinrent plus riches en information physique et variées en application, notamment grâce aux travaux de Nicolaas Bloembergen (7) et grâce à l'amélioration des procédés technologiques. Il est devenu possible de concentrer la lumière de façon prodigieuse, en focalisant celle-ci dans l'espace à l'aide des lentilles convergente ; et dans le temps à l'aide des lasers à impulsions ultra brèves qui produisent des flashes de lumière de l'ordre de femto-seconde. Cette énorme concentration de l'énergie dans l'espace et dans le temps conduit à des densités de puissances extraordinaires dans les matériaux utilisés. C'est le domaine de l'optique non linéaire (8).

Généralement l'origine physique de ce phénomène dépend des propriétés microscopiques des matériaux utilisés, comme par exemple la nature des atomes constituant le cristal, la structure cristalline, etc...

2-Introduction :

L'optique non linéaire 38 ans après sa découverte et 18 ans après le premier prix Nobel, c'est le domaine qui est toujours vivants. Le champ de ses applications est aussi large que la diversité de ses phénomènes. Plusieurs dispositifs sont élaborés on se basant sur les recherches fondamentales pour alimentés le monde industriel.

L'interaction de la lumière avec un matériau donne lieu à plusieurs phénomènes comme l'absorption, la réfraction, la diffraction ou la luminescence. Parmi ces phénomènes, l'optique non linéaire (ONL) qui représente l'ensemble des phénomènes qui résultent du non linéarité de la réponse d'un matériau soumis à l'action d'un champ électromagnétique intense comme dans le cas des lasers. Le domaine de l'ONL s'est développé rapidement après son début en 1961. Cette évolution s'est étendue au domaine théorique et aux applications des dispositifs ONL. Historiquement, juste après l'expérience de Franken et collaborateurs, plusieurs études théoriques ont été formulées d'un point de vue classique et quantique (9-14).

Les matériaux pour l'optique non linéaire ont des natures très différentes par rapport aux autres. Les semi-conducteurs sont parmi les plus étudiés ; leurs propriétés sont différentes sous forme massive (structurée ou nanocristalline). Les cristaux inorganiques restent la référence pour les matériaux non linéaires fonctionnant à faible illumination et les matériaux organiques (verres, cristaux liquides, polymères) occupent cependant une place croissante en raison de leur faible cout potentiel.

3- Définition de l'optique non linéaire :

L'optique est une partie de l'électromagnétisme étudié par Maxwell qui a vérifié que l'induction des ondes hertziennes, et de la lumière, sont des phénomènes qui ont une même origine : les ondes électromagnétiques, correspondant à l'oscillation du champ électrique et du champ magnétique. L'Optique Non Linéaire (ONL) correspond à l'étude de la réponse optique des matériaux lorsqu'ils sont soumis à une radiation très intense. Lorsque la matière est soumise à un champ électrique oscillant E , les charges positives sont entraînées dans le sens du champ alors que les charges négatives sont entraînées dans le sens inverse du champ induisant un dipôle oscillant. Dans le cas de fréquences élevées, on peut considérer que seuls les électrons sont animés, les noyaux restant fixes. Lorsqu'une onde lumineuse peu intense se propage dans un matériau, elle excite les électrons du milieu qui vibrent à la même fréquence que l'excitation, et qui remettent ensuite une onde de même fréquence optique, la polarisation P reste proportionnelle au champ E , C'est le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas, la polarisation macroscopique induite par l'onde optique s'exprime de façon linéaire en fonction du champ électrique sous la forme.

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (1-1)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} \quad (1-2)$$

Avec : ϵ_0 la permittivité du vide et $\chi^{(1)}$ la susceptibilité électrique linéaire du matériau (un tenseur d'ordre un).

Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers provoquent une anharmonicité des mouvements de vibration des électrons autour de leurs positions d'équilibre. L'électron réémet donc des ondes de fréquences différentes de celles de son excitation. La polarisation dévie alors du régime linéaire. La réponse est dite « non linéaire ». La polarisation P doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique.

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{(0)} + \epsilon_0 (\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{E} + \chi^{(3)} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{E} \times \mathbf{E} \dots)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} = \mathbf{P}^{(L)} + \mathbf{P}^{(NL)} \quad (1-3)$$

3-1-L'optique non linéaire quadratique :

L'optique non linéaire quadratique correspond au troisième terme de l'équation (1-3), c'est le plus facile à mettre en œuvre. Dans ce cas, les ondes cohérentes excitées dans le milieu auront des fréquences produites par un mélange de fréquences (15). L'optique non-linéaire quadratique concerne plus particulièrement les phénomènes liés à l'interaction de deux champs électriques de pulsation ω_1 et ω_2 avec un matériau non linéaire, La polarisation non linéaire s'écrit dans ces conditions :

$$P_i^{nl} = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (1-4)$$

Avec : $1 \leq i, j, k \leq 3$

Cette polarisation induite possède des composantes qui oscillent à de multiples fréquences qui ne sont en réalité que des combinaisons de fréquences (sommées, différences) des ondes incidentes. Elle agit donc comme une source des nouveaux champs électriques oscillants à des nouvelles fréquences.

3-2-Réponses optiques non linéaires :

En appliquant un champ électromagnétique plus intense générant des énergies proches de celle des interactions coulombiennes Noyau/Électrons, l'oscillation devient anharmonique (asymétrique). Dans le cas de l'exemple d'une molécule constituée d'un groupement accepteur d'électrons (A) et d'un groupement donneur d'électrons (D) reliés par un système de liaisons π délocalisées, le non linéarité de la réponse peut s'illustrer par une différence de la délocalisation électronique lors de l'excitation par un champ oscillant.

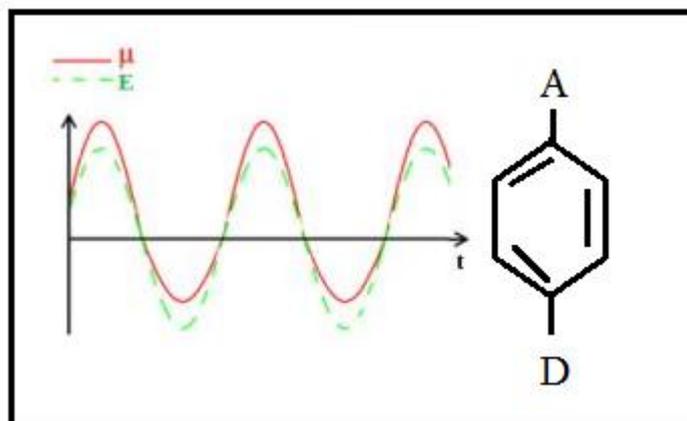


Figure.I.1. Représentation qualitative de non linéarité de la réponse d'un matériau μ sous l'effet d'un champ électromagnétique intense E .

• Si la réponse du milieu est non linéaire, on généralise la relation :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (1-1)$$

Par un développement limité :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \quad (1-5)$$

$\mathbf{P}^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}$ Polarisation linéaire du 1er ordre.

$\mathbf{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2$ Polarisation non linéaire d'ordre 2.

$\mathbf{P}^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}^3$ Polarisation non linéaire d'ordre 3.

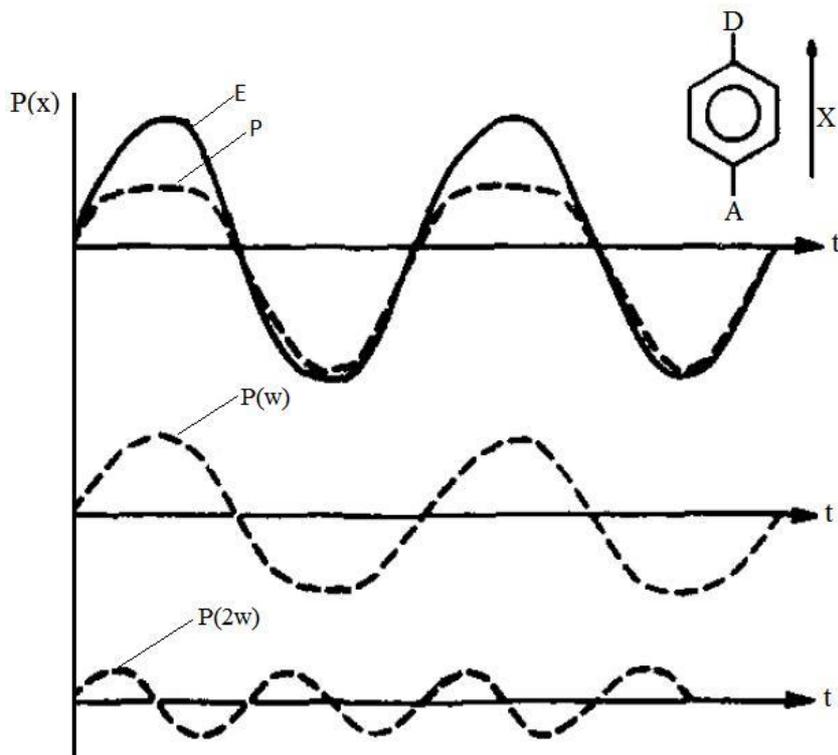


Figure.I.2. Polarisation en fonction de champ électromagnétique d'intensité w .

4- Principe d'optique non linéaire :

4-1 -Polarisation :

On parle d'optique non-linéaire dans le cas de phénomènes optiques pour lesquels la relation entre la polarisation volumique P ou le déplacement D et le champ électrique E n'est plus linéaire. Ceci se produit lorsque le champ électrique de l'onde électromagnétique est proche du champ électrique dans les atomes.

La polarisabilité correspond à la réponse linéaire du moment dipolaire de la molécule, alors que les première et deuxième hyper polarisabilité sont associées aux réponses quadratiques et cubiques de ce moment dipolaire.

4-1-1- la polarisation linéaire :

L'irradiation d'un matériau anisotrope par une onde lumineuse caractérisée par un champ électrique E [$V.m^{-1}$] associé à un champ magnétique H [$A.m^{-1}$], donne naissance à la déformation du nuage électronique par la force coulombienne, ce qui engendre une polarisation induite. Cette dernière prend le caractère linéaire dans le cas où le champ électrique de l'onde lumineuse est faible ($E < 10^5 V.m^{-1}$) par rapport aux champs électriques des électrons de valence (10^{10} à $10^{11} V.m^{-1}$) (16). Est exprimée par la polarisation :

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (1-6)$$

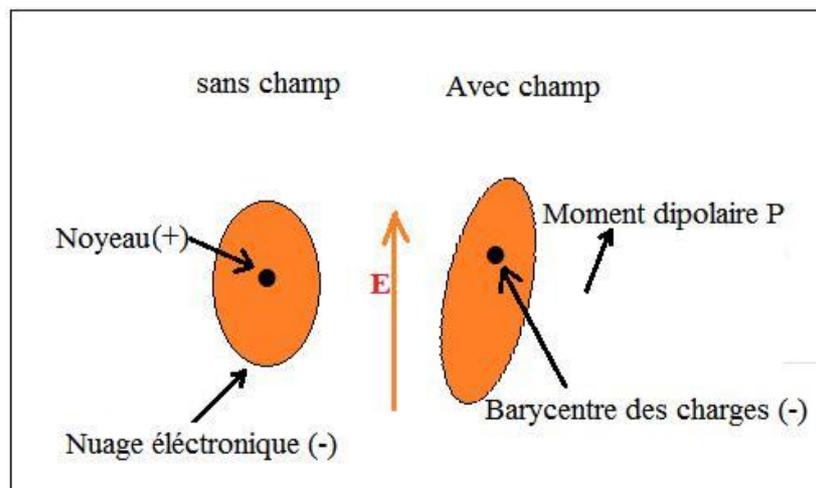


Figure. I. 3. Effet d'un champ électrique sur un atome et son nuage électronique.

4-1-2- Polarisation non-linéaire :

L'interaction du champ électrique E d'une onde lumineuse et d'un milieu diélectrique (supposé non magnétique) est gouvernée par la polarisation P . Cette polarisation représente la densité de moment dipolaire électrique par unité de volume et traduit le déplacement des charges faiblement liées du milieu sous l'influence du champ électrique. Lorsque ce champ est suffisamment intense ($E \gg 10^5 V.m^{-1}$) la réponse du milieu (donc la polarisation) est une fonction non-linéaire de l'excitation (17). La polarisation ONL est déterminée au niveau macroscopique ou bien microscopique.

❖ Polarisation microscopique

D'un point de vue microscopique, le nuage électronique de chaque atome ou entité moléculaire peut se déformer sous l'effet du champ électrique extérieur créant ainsi un moment dipolaire induit. En raison de la polarisation du milieu, le moment dipolaire de l'entité polarisable dépend alors d'un champ électrique local, plutôt que du champ électrique associé à l'onde électromagnétique. On peut donc relier l'amplitude de l'onde au dipôle créé via la notion de polarisation, qui est une caractéristique propre à chaque atome.

La polarisation microscopique peut s'écrire en fonction du champ électrique local suivant la relation ci-dessous :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + (\alpha \mathbf{E}^{(1)} + \beta \mathbf{E}^{(2)} + \gamma \mathbf{E}^{(3)} + \dots) \quad (1-7)$$

Le terme N désigne la densité volumique des particules (nombre de particules par unité de volume), et α représente le tenseur de polarisabilité linéaire. Les termes β et γ sont les tenseurs de polarisabilité non linéaires respectivement d'ordre deux et trois, également appelés Tenseurs d'hyperpolarisabilité non linéaire.

L'hyperpolarisabilité du premier ordre β , caractérise la réponse non linéaire d'une unité élémentaire (liaison chimique, molécule) du matériau. Faible pour les liaisons métal-oxyde des cristaux inorganiques, et elle est beaucoup plus importante pour des molécules organiques conjuguées dérivées du benzène.

La non-linéarité à l'échelle microscopique est définie par le moment dipolaire induit des matériaux actif en ONL, d'où le moment dipolaire total s'écrit comme un développement en série du champ E dans le formalisme semi-classique (18-19).

$$\mu_i(\mathbf{E}) = \mu_0^i + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (1-8)$$

Où μ_0 est le moment dipolaire permanent potentiel de la molécule en l'absence de E , α_{ij} est la polarisabilité linéaire, β_{ijk} , $\gamma_{ijkl} \dots$ sont les hyperpolarisabilités respectivement du premier ordre dite aussi quadratique et du second ordre dite cubique.

Les tenseurs α , β et γ sont définies par les dérivations premières, deuxièmes et troisièmes du moment dipolaire induit sur le champ E (20-21).

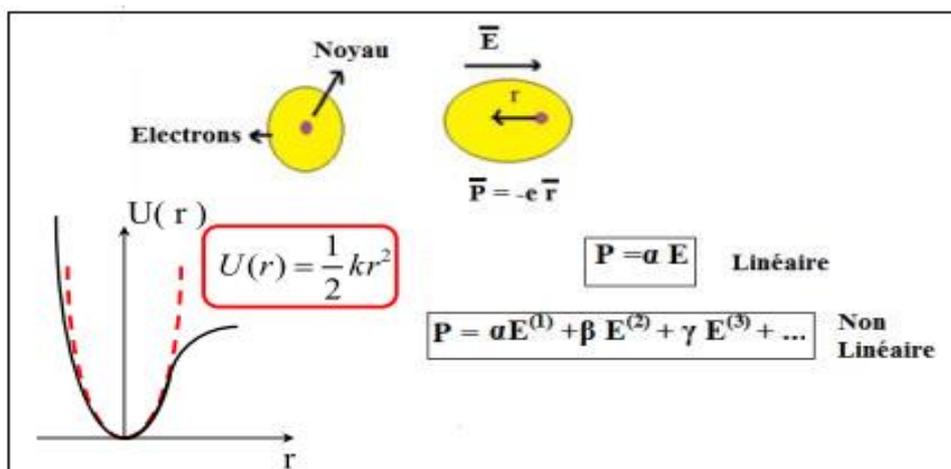


Figure.I.4. Optique non linéaire à l'échelle microscopique.

❖ Polarisation macroscopique

L'interaction de la lumière avec un matériau optiquement non linéaire modifie les propriétés de ce matériau même, ce qui permet l'interaction de plusieurs champs électriques, et par là même modifie la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente. Ainsi, à l'aide de sources lasers, on peut obtenir des champs électriques proportionnels au champ électrique régnant à l'intérieur des atomes (10^{-11} V /m). Avec de telles intensités, la matière peut générer des processus non linéaires, trouvant leur origine dans de nouvelles sources de polarisation électrique. Afin de décrire plus précisément ce phénomène de l'optique non linéaire, On se place dans le cas de l'optique classique linéaire où la polarisation induite P d'un système matériel, dépend linéairement de l'intensité du champ électrique E . La propagation de la lumière dans un milieu transparent est gouvernée par ses propriétés diélectriques et la réponse au champ électromagnétique, au niveau microscopique, est exprimée par la polarisation :

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (1-6) \quad \text{avec } \alpha \text{ est la polarisabilité linéaire.}$$

L'expression la plus utilisée afin d'exprimer la polarisation macroscopique est alors (22) :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (1-1)$$

Le terme $\chi^{(1)}$ représente la susceptibilité linéaire. Il est directement lié à l'indice de réfraction linéaire du milieu également responsable de l'absorption linéaire et est le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est faible. E l'intensité de l'onde électromagnétique est faible.

L'équation (1.1) est La relation sur laquelle l'optique a été construite avant 1961. En raison des lasers et les champs élevés qu'ils produisent, la réponse du milieu à une telle excitation n'a plus la forme linéaire, donc il est maintenant nécessaire de tenir compte d'autres termes dits non linéaires qui apparaissent dans l'équation précédente (1-1). Ceci est accompli par l'écriture de la nouvelle expression de la polarisation qui dépend du champ électrique comme une expansion en série de Taylor en fonction des pouvoirs carrés, cubes ou plus, de l'intensité de l'onde incidente.

$$\mathbf{P} = (\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(3)} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots) \quad (1-9)$$

Les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités non linéaires respectivement d'ordre deux et trois.

Le deuxième terme $\chi^{(2)} \cdot E^2$ correspond à l'optique non linéaire produisant des effets du second ordre comme par exemple la génération de la seconde harmonique. Il dépend fortement de la symétrie du milieu.

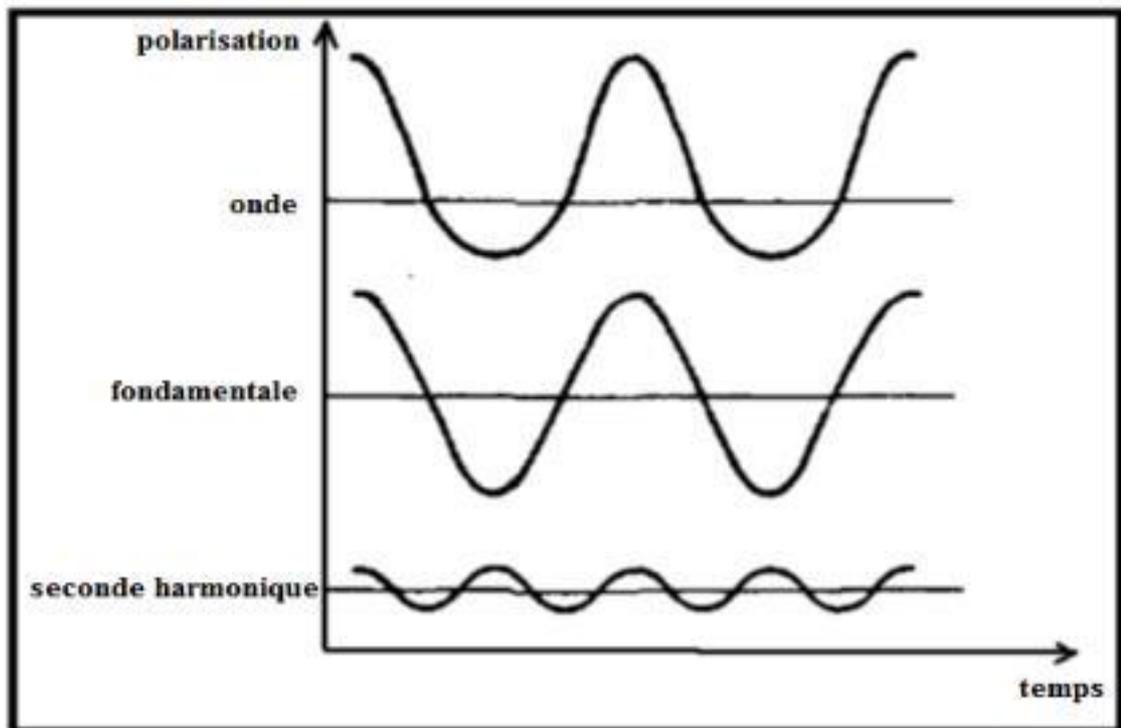


Figure.I.5. Fourier analyse d'un vague de polarisation asymétrique montrant qu'il est composé de composants à la fréquence fondamentale, deuxième fréquence harmonique.

❖ Le troisième terme $\chi^{(3)} \cdot E^3$ correspond à l'optique non linéaire produisant des effets du troisième ordre. Ces effets ne dépendent pas de la symétrie du milieu car ils peuvent intervenir même dans les milieux possédant un centre d'inversion. On peut citer comme exemples, la génération de la troisième harmonique, diffusion Raman etc.

Finalement, la polarisation peut s'écrire comme la somme d'une polarisation linéaire $\mathbf{P}^{(L)}$ et d'une polarisation non linéaire $\mathbf{P}^{(NL)}$. Cette dernière fait intervenir les susceptibilités non linéaires optiques $\chi^{(n)}$ d'ordre (n) et qui sont en réalité des tenseurs de rang (n+1).

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(L)} + \mathbf{P}^{(NL)} \quad (1-10)$$

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots) \quad (1-9)$$

L'unité et l'ordre de grandeur des susceptibilités sont utiles à préciser : $\chi^{(1)}$ est une grandeur sans dimension qui est de l'ordre de l'unité, $\chi^{(2)}$ à la dimension de l'inverse d'un champ Électrique (unité m/V). $\chi^{(3)}$ a la dimension de l'inverse du carré du champ, dont l'ordre de Grandeur est (m²/V²).

Au niveau macroscopique, pour une population moléculaire, ce qui permet l'interaction de plusieurs champs électriques, et par là même occasion modifie la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente. On exprime de la même façon la polarisation diélectrique par l'équation suivante (23) :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots) \quad (1-11)$$

Le terme $\chi^{(1)}$ représente la susceptibilité linéaire, Les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités non linéaires respectivement d'ordre deux et trois. ϵ_0 est la permittivité du vide (24).

4-2-Susceptibilités :

Les caractéristiques de l'interaction entre l'onde électromagnétique et le milieu, sont les tenseurs de susceptibilité d'ordre i . Le terme (1) est appelé tenseur de susceptibilité linéaire. Ce terme, qui est directement relié à l'indice de réfraction du milieu, est le seul non négligeable lorsque l'on travaille à faible puissance. Pour les matériaux dont la structure présente un centre de symétrie ou pour des matériaux amorphes, les termes d'ordre pair (2), (4), \dots sont nuls. Le champ électrique dans un matériau peut être créé par une ou plusieurs sources (pompes) à des fréquences différentes et avec des directions de propagation ou des polarisations différentes. Il devient possible, à partir de l'équation

$$\mathbf{P}_i = \epsilon_0 (\chi_{ij}^{(1)} \mathbf{E}_j + \chi_{ijk}^{(2)} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l + \dots),$$

de générer de nombreuses pulsations. On appelle ces phénomènes "génération d'harmonique" dont les pulsations sont des combinaisons linéaires des pulsations des pompes. Les termes (i) deviennent de plus en plus faibles lorsque l'ordre i augmente. Pour décrire mathématiquement cette fonction $P(E)$, on va faire un développement limité autour du champ $E=0$; Pour des faibles valeurs de champ électrique, la polarisation varie linéairement avec le champ $P=\epsilon_0 E$.

Si on augmente le champ électrique on va explorer une région au-delà de ce régime linéaire et donc on va devoir utiliser une forme quadratique pour représenter la polarisation, et donc on ajoute un autre terme.

- ❖ La susceptibilité électrique linéaire est la seconde dérivée de l'énergie du système perturbé, donc de l'énergie de polarisation, par rapport à deux champs électriques, ce qui représente la première dérivée de la polarisation par rapport à un champ électrique.

4-2-1- Susceptibilité non linéaire du deuxième ordre :

La susceptibilité diélectrique d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, est un tenseur constitué de 27 composantes χ_{ijk} suivant les axes (x, y, z) d'un repère cartésien. La commutativité des produits

$$\mathbf{E}_j(\omega) \cdot \mathbf{E}_k(\omega) = \mathbf{E}_k(\omega) \cdot \mathbf{E}_j(\omega)$$

Permet de réduire le nombre de composantes indépendantes à 18.

4-2-2- Susceptibilité non linéaire du troisième ordre :

Le tenseur de la susceptibilité électrique du troisième ordre est une grandeur qui décrit les effets optiques du troisième ordre au niveau macroscopique. Comme nous l'avons déjà précisé auparavant. Il a donc, au total, 81 composantes. $\chi^{(3)ijkl}$ c'est le tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre trois et i, j, k et l représentent les axes cristallographiques du milieu. En fonction de la structure cristallographique du matériau, l'expression du tenseur $\chi^{(3)ijkl}$ se simplifie pour ne laisser qu'un nombre limité de valeurs non nulles et indépendantes. L'ensemble de ces simplifications est présenté pour chaque classe cristallographique dans la plupart des ouvrages qui traitent des processus non linéaires d'ordre trois dans le détail (25-29).

Donc pour une susceptibilité d'ordre 1, $\chi^{(1)}$ on est dans le domaine de l'optique linéaire ou on trouve le phénomène de dispersion et de l'absorption, pour $\chi^{(2)}$, on est dans le domaine de l'optique non-linéaire du deuxième ordre caractérisé par le phénomène de doublage de fréquence. Pour $\chi^{(3)}$, on est dans le domaine de l'optique non-linéaire du troisième ordre où il y a des autres effets optiques non linéaires comme l'effet Kerr optique.

4-3-l'hyperpolarisabilité :

Les hyper polarisabilités des systèmes moléculaires est devenu un domaine d'étude privilégié de la chimie théorique et quantique. La liaison en directe de ses propriétés moléculaires avec la mise en œuvre de nouveaux composés permettant des applications en optique non linéaire propose de multiples travaux de recherche qui s'intéressent à l'évaluation des polarisabilités. En effet la réponse moléculaire est plus accessible au calcul que les techniques de mesure expérimentale.

De grande première hyper polarisabilité sont généralement associées à des molécules organiques constituées de groupements d'honneurs et attracteurs d'électrons séparés par un segment conjugué, qui permet de relayer la déformation du nuage électronique d'un bout à l'autre du système.

5-Théorie d'optique non linéaire :

L'optique non linéaire (ONL) concerne en large domaine d'application les matériaux. En effet sous l'effet d'un champ électromagnétique à forte intensité ils subissent une modification de leur structure électronique induisant une variation de leurs propriétés optiques. Dans les années 60 Franken et coll. observe le premier phénomène optique non linéaire. Lors d'une expérience sur du quartz, ils ont constaté lors de l'irradiation d'un cristal de quartz par laser à rubis que le faisceau transmis comprenait une onde supplémentaire et de fréquence double. Ce groupe (Franken et al.), a mis en évidence ce phénomène en générant à travers un cristal de quartz la seconde harmonique à environ 347,2 nm d'un laser à rubis pulsé d'une longueur d'onde de 694,3 nm.

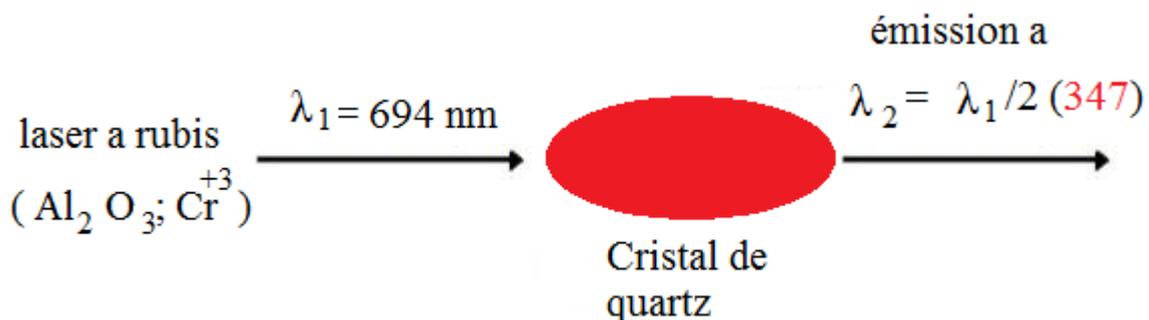


Figure.I.6. Irradiation d'un cristal de quartz par un laser à rubis que le faisceau transmis comprenait une onde supplémentaire et de fréquence double.

L'optique non linéaire est une conséquence de l'invention du laser, qui permet la génération du champ fort. Ce champ fort permet de modifier la réponse électromagnétique de la lumière et que ne peut pas être décrite par des relations linéaires. Les propriétés optiques peuvent varier en des puissances supérieures du champ électromagnétique incident ou fonction de la racine carrée du cube, quand applique un champ électrique sur un matériau les nuages électroniques des atomes constituant la matière se déforment on dit que le milieu est polarisé donc la polarisabilité devient :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \chi^1 \mathbf{E} + \chi^2 \mathbf{E}^2 + \chi^3 \mathbf{E}^3 + \dots \quad (1-12)$$

Le matériau possède des propriétés non linéaires car sa susceptibilité n'est pas constante. On comprend les temps caractéristiques de cette modulation sont typiquement faibles de l'ordre 10^{-3} sec et très faibles jusqu'à 10^{-15} sec pour les composés organiques.

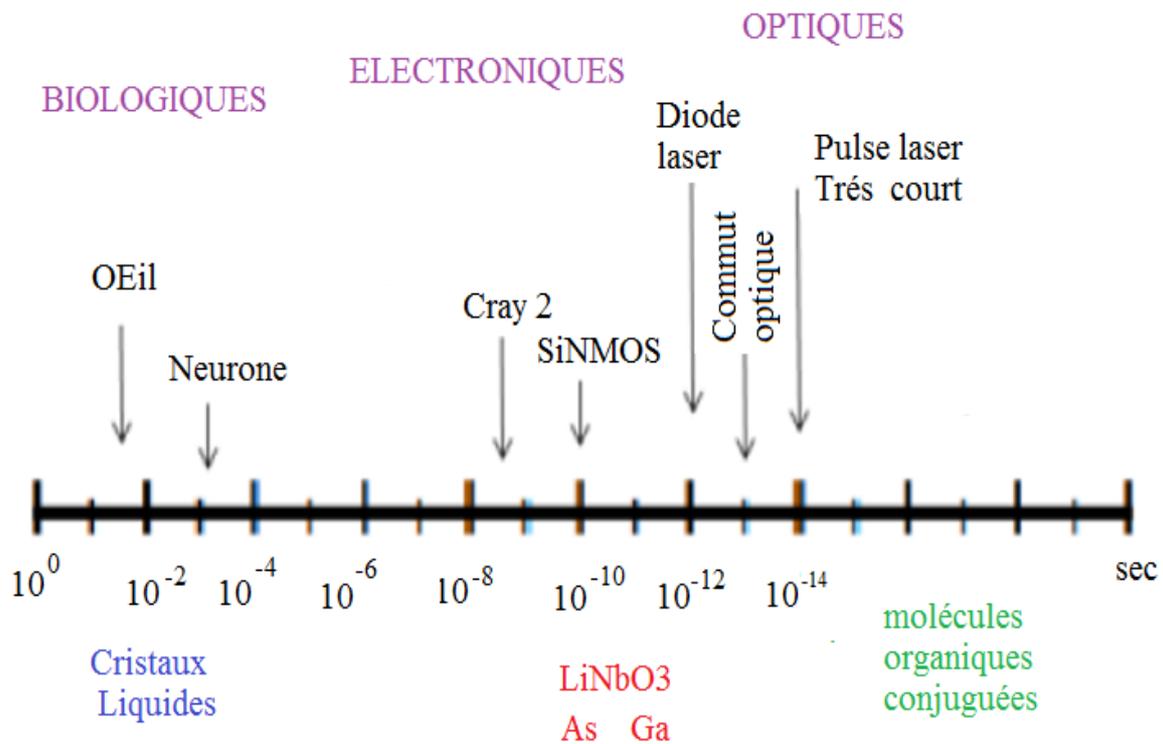


Figure.I.7. Échelle des temps de réponse de différents systèmes à une excitation électromagnétique.

6-Classification des effets non linéaires :

Chaque type de matériau présente des susceptibilités électriques différentes. Ils donnent donc des effets non linéaires de différents ordres. On classe alors ces effets suivant cet ordre.

6-1-Effets de premier ordre :

Il s'agit de l'optique linéaire classique où la fréquence de l'onde créée est forcément égale à celle de l'onde initiale. Les effets alors observés sont la réfraction des ondes et la biréfringence.

Le premier terme de la polarisation intervient :

$$P(w) = \chi(w_1) E(w_1)$$

6-2- Effets de second ordre :

La polarisation s'écrit :

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega=\omega_1+\omega_2) = \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2)$$

On peut notamment citer les effets suivants :

La génération de la fréquence somme $\omega_1+\omega_2$, dont un cas particulier est la génération de seconde harmonique lorsque $\omega_1=\omega_2$. Les pointeurs lasers verts sont un exemple d'application : une émission source à 1064 nm infrarouge est doublée à 532 nm, le doublage en fréquence impliquant une division par 2 en longueur d'onde.

Nous avons aussi :

L'effet Pockels lorsque $\omega_1=0$

La rectification optique est le phénomène réciproque de l'effet Pockels, ou électro-optique. Lorsqu'un cristal non linéaire est éclairé par un faisceau lumineux, un champ de polarisation électrique statique est engendré par rectification optique selon le processus.

6-3- Effets de troisième ordre :

La polarisation s'écrit :

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega_1+\omega_2+\omega_3) = \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \mathbf{E}(\omega_3)$$

Les effets sont :

- Les mélanges paramétriques à quatre ondes, dont un cas particulier est la génération de troisième harmonique (laser UV)
- L'effet Kerr
- La diffusion inélastique Stokes, l'absorption à deux photons et l'émission à deux photons
- Les diffusions inélastiques Raman, Brillouin.

Quelques exemples des dispositifs d'optique non linéaire :

- Laser accordable
- Fibres à cristaux photoniques
- Oscillateur paramétrique optique
- Cristal doubleur de fréquence
- Amplificateur paramétrique optique

7-Phénomènes optique non linéaires :

7-1-Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre

L'optique non linéaire est basée sur des processus mettant en jeu dans la matière des Phénomènes apparaissant lorsqu'on la sonde à l'aide de sources lumineuses intenses. Avec de Telles intensités, la matière peut générer des processus non linéaires, trouvant leur origine dans de nouvelles sources de polarisation électrique. Ces sources de polarisation non linéaires sont à La base des processus tels que la génération du second harmonique (SHG), la génération de fréquence-somme ou différence (SFG ou DFG), qui sont tous des phénomènes du second Ordre, C'est-à-dire qu'ils proviennent d'une source de polarisation non linéaire du second Ordre du matériau ainsi éclairé. Notre étude sera limitée dans cette thèse au phénomène de Doublage de fréquence. Bien que ce dernier, comme tous les phénomènes non linéaires, soit Susceptible de se produire dans n'importe quel matériau, son efficacité dépend fortement des propriétés de symétrie de ce matériau.

Il existe d'autres processus optiques non linéaires du deuxième ordre. Comme :

- Somme de fréquence
- Différence de fréquence
- Génération de second harmonique (doublage de fréquence)
- Amplification paramétrique
- Effet électro- optique
- Effet magnéto-optique

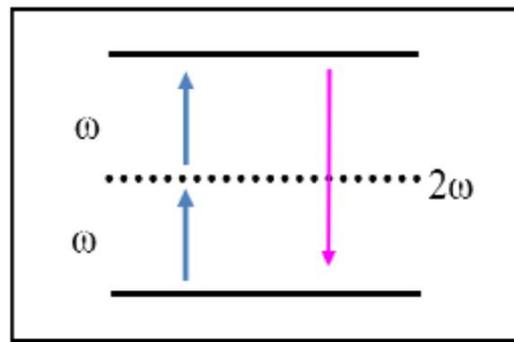
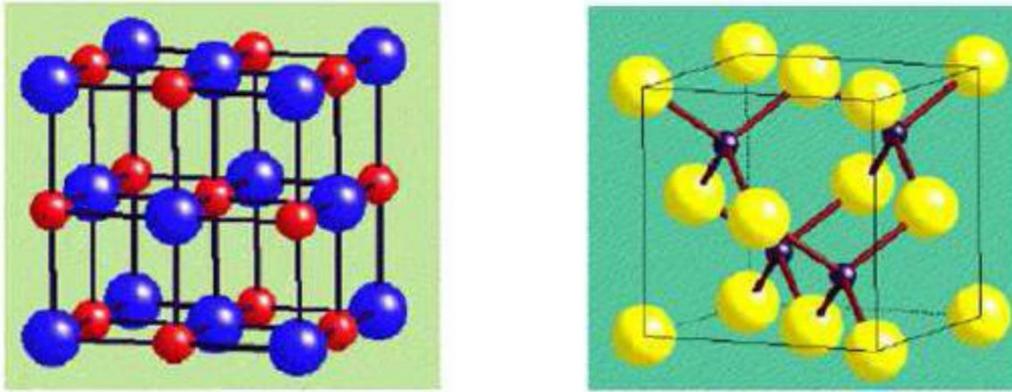


Figure.I.8. Quelques Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre.

7-2- Phénomènes d'optique non linéaires du troisième ordre :

Les phénomènes non-linéaires du troisième ordre sont a priori d'amplitude plus faible que ceux du deuxième ordre. Ils jouent cependant un rôle très important en optique non-linéaire pour deux raisons. Tout d'abord, dans le cas des matériaux Centro symétriques, nous avons vu qu'il n'existait pas de non-linéarité du second ordre. La non-linéarité du troisième ordre correspond dans ce cas au premier effet non-linéaire observable. La seconde raison sera démontrée plus loin dans cette section : contrairement aux phénomènes du second ordre, certains processus du troisième ordre obéissent automatiquement à l'accord de phase. Dans ce cas, l'effet de la non-linéarité optique pourra se cumuler sur de très grandes distances, voire sur des milliers de kilomètres dans le cas de la propagation d'une impulsion courte le long d'une fibre optique. L'effet sera alors très important et pourra jouer un rôle fondamental sur le profil temporel ou spatial du faisceau après propagation.

Dans ce cas la polarisation dépend du cube de l'amplitude du champ électrique ($P^{(3)} = \chi^{(3)} E^{(3)}$), ce qui peut donner lieu à un certain nombre de Phénomènes d'optiques non linéaire différents comme :

- Origine des effets
- Tri plage de fréquence
- L'absorption à deux photons
- Effet Kerr optique
- Applications du processus d'ADP

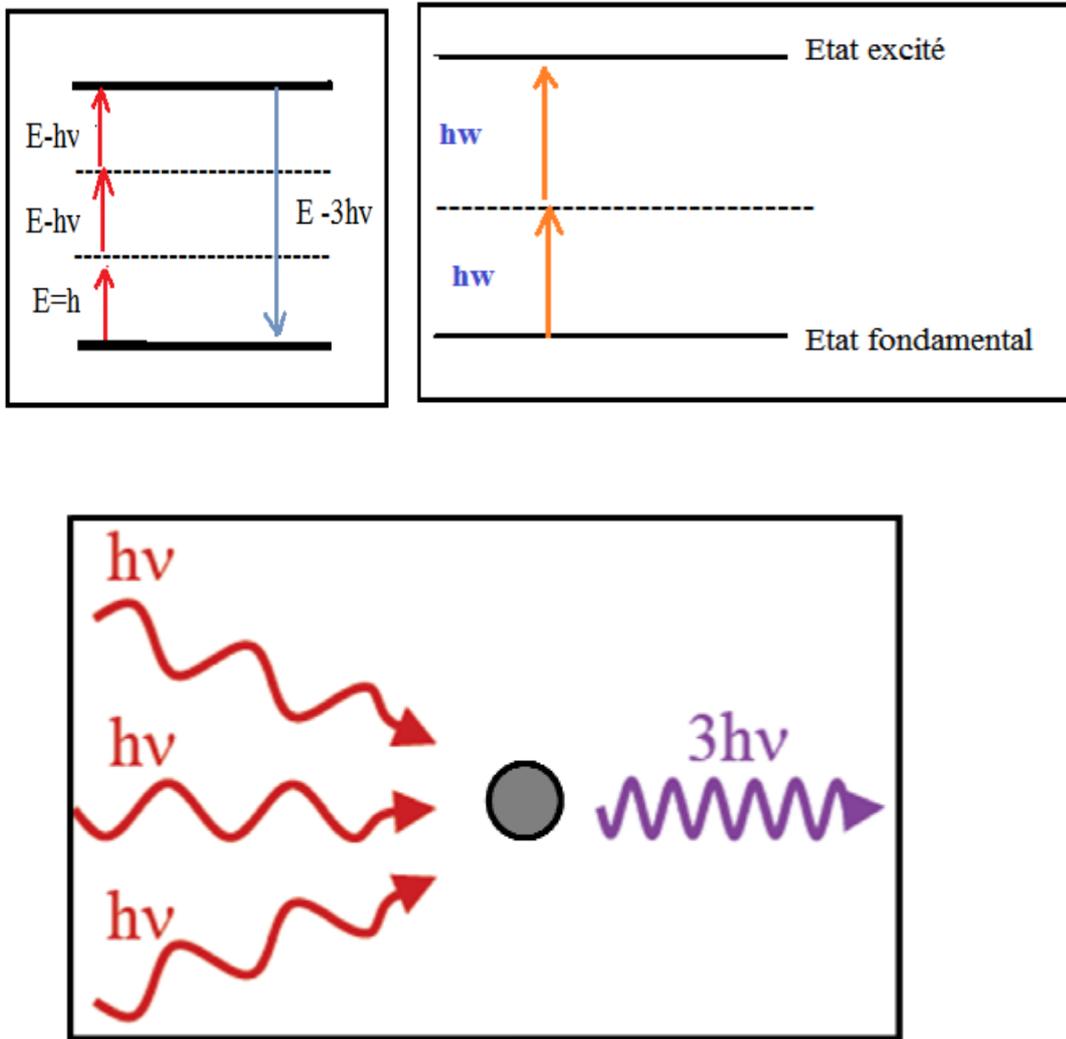


Figure.I.9. Quelques Phénomènes d'optique non linéaires du troisième ordre.

Références

- (1) . C. HUMBERT, Développement d'une nouvelle spectroscopie optique non linéaire utilisant.
- (2) . S. Sari Bey « Equations de Maxwell et Propagation des ondes Dans Les Milieux Non Linéaires.
- (3) . P. Dirac (1902-1984), prix Nobel 1933, et par Maria Goeppert-Mayer (1906-1972), prix Nobel 1963.
- (4) . F. Bernardot, Introduction à l'optique non-linéaire.
- (5) . La configuration d'un laser a été inventée par Gordon Gould (1920-2005) en 1957. Le premier laser, un laser à rubis (émettant à 694 nm), a été l'œuvre de Theodore Maiman (né en 1927) en (1960).
- (6) . T. OUAHRANI, Calcule des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L).
- (7) . Nicolas Bloembergen (né en 1920) a effectué des études d'avant-garde dans l'optique non linéaire depuis le début des années 1960. Il a partagé le prix Nobel 1981 avec Arthur Schawlow pour sa contribution au développement des spectroscopies LASER
- (8) . A.K. Baba Ahmed. Génération de la troisième harmonique, applications spectroscopiques de type Ksi (3)
- (9) . J. A. Armstrong, N. Bloembergen. J. Ducing, P. S. Pershan. Phys. Rev 127, 1918 (1962).
- (10) . J. A. Giordmaine. Phys. Rev. Lett. 8, (1962) p 19.
- (11) . P. D. Martke, R. W. Terhum, M. Nisenoff, C. M. Savage. Phys. Rev. Lett. 8, p21(1962).
- (12) . P. A. Franken, J. F. Ward. Rev. Mod. Phys. 35, p23 (1963).
- (13) . L. V. Ovander. Sov. Phys. Usp. 8, p337 (1965).
- (14) . N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha, C. H. Lee. Phys. Rev 174, p813 (1968).
- (15) . M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej. J. Leszczynski. "Nonlinear optical properties of matter from molecules to condensed phases". Vol 1 Springer Verlag (2006).
- (16) . Benoît Trophème. Université de Grenoble, thèse de doctorat, pp 15,16, (2012).
- (17) . R. KREMER, Université de Metz, thèse de doctorat, p 12, (1999).
- (18) . B.F. Milne, F. Nogueira and C. Cardoso, Dalton Trans, 42 3695-3703, (2013).
- (19) . L. Jay. Université du Québec, thèse de doctorat, p50, (2012).
- (20) . F. Mançois. Université Bordeaux 1, thèse de doctorat, p 13, (2009).
- (21). Christophe Humbert. Université Notre-Dame de la paix, thèse de doctorat, p 12,(2003).

- (22). R. W. BOYD, Nonlinear Optics, Academic Press, San Diego, 2 ed, (2003).
- (23) . H. El Ouazzani. Université d'Angers, thèse de doctorat, pp 13,14, (2012).
- (24) . F. Raineri. Université Paris Sud - Paris XI, thèse de doctorat, pp 14, (2004).
- (25) . R. Boyd, Nonlinear optics, Academic press, INC. (1992).
- (26) . D.A. Kleinman, Phys. Rev. 26 ,1977 (1962).
- (27) . N. Bloembergen, Non linear Optics, W.A. Benjamin Inc. (1965).
- (28) . R. W. BOYD, Nonlinear Optics, Academic Press, San Diego, 2 ed, (2003).
- (29) . P. N. Butcher et D. Cotter, Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1990).



Chapitre II
Matériaux
Pour l'optique
Non linéaire

1-Introduction :

En 1961 Franken et al. Mettaient en évidence le phénomène de doublement de fréquence (ou génération de deuxième harmonique) dans un cristal de quartz. L'optique non linéaire s'est alors rapidement développée avec caractérisation d'autres cristaux minéraux non centrosymétriques comme, par exemple, KH_2PO_4 , LiNbO_3 et KTiOPO_4 . Leur grande stabilité (thermique, chimique et mécanique), leur fenêtre de transparence étendue en longueurs d'onde ainsi que des cristallogénèses bien maîtrisées conduisent à des échantillons de très bonne qualité optique. Depuis, de nombreux matériaux non linéaires ont été synthétisés et largement explorés.

Cependant, leurs coefficients non linéaires quadratiques sont nettement inférieurs à ceux de certains cristaux organiques moléculaires mis en évidence dans les années 80. Les cristaux organiques utilisés sont constitués de molécules dites conjuguées à transfert de charges. Ce sont des molécules qui laissent la possibilité aux charges partielles de se déplacer le long des doubles liaisons. Ces chromophores dipolaires sont constitués d'un ensemble d'électrons π délocalisés (cycles aromatiques, doubles liaisons éthyléniques...) relié à un groupement électro-donneur (D) et à un groupement électro-accepteur (A).

L'activité de ces molécules s'est trouvée améliorée par des systèmes délocalisés plus longs. Lorsque ces molécules interagissent avec le champ électromagnétique incident, la mobilité des électrons est favorisée dans le sens D-A et atténuée dans le sens inverse (Diode moléculaire).

Les semi-conducteurs ne sont pas les seuls matériaux employés dans le domaine de télécommunication, pour les applications particulières d'autres composés sont également utilisés parmi lesquels les solides organiques. Cela dépend également des matériaux organiques comme un produit important dans la production de cartes mères et des PC et dans les composantes satellitaires (traitement d'images par satellite). Aussi dans les puces électroniques des téléphones portables ils sont utilisés dans les fibres optiques à base polymère.

Bien que des spécialistes de certaines applications et des laboratoires de recherche fondamentales aient consacré des efforts importants pendant de nombreuses années ce n'est que récemment qu'on réalise que toutes les applications où elles interviennent mettent en jeu les mêmes propriétés spécifiques qu'elles forment eux aussi une classe de matériaux bien définie présentant des propriétés nouvelles par rapport aux semi-conducteurs et aux métaux.

2-Les différents types des matériaux :

Il y a trois familles des matériaux en ONL, les matériaux inorganiques, matériaux minéraux sous forme des cristaux solide ou les matériaux le plus fréquent et les matériaux organiques. Cette dernière famille est trouvée comme molécules push-pull, qui sont caractérisées par un pont conjugué lié à deux groupements accepteur et donneur, on se base sur la synthèse organique pour répondre aux raisons structurales toute fois la molécule vérifiée plusieurs critères du domaine des interactions et excitations électromagnétiques.

2-1-Matériaux inorganiques :

Ces matériaux ont été les premiers étudiés dans le cadre de l'optique non-linéaire. Ces cristaux (car il s'agit principalement de cristaux) offrent beaucoup d'avantages comme par exemple leur grand domaine de transparence, leur forte résistance aux dommages optiques, leur très grande qualité cristalline ou bien encore leur bonne stabilité thermique et chimique. Néanmoins, dans ces matériaux, les électrons responsables des phénomènes non-linéaires, sont très peu polarisables car déjà engagés dans de fortes liaisons chimiques. Leurs coefficients non linéaires sont donc relativement faibles. Toute fois le compromis transparence-efficacité-stabilité les place en bonne position pour la réalisation de dispositifs non-linéaires à l'échelle industrielle.

Donc les matériaux inorganiques sont des matériaux constitués de métaux liés les uns aux autres par des liaisons métalliques, cette combinaison génère un TCI (transfert de charge intramoléculaire), ce qui rend ces matériaux actifs en ONL.

2-1-1- KDP : Le dihydrogénophosphate de potassium possède des coefficients de susceptibilité non linéaire peu élevés (0.435 pm. V^{-1}) (1), cependant ce matériau très stable thermiquement à un seuil de dommage optique très important pouvant atteindre 100 GW cm^2 . Ce composé est le plus ancien des matériaux utilisés en ONL, sa cristallogenèse en solution aqueuse à basse température, totalement maîtrisée, permet d'obtenir des cristaux massifs d'excellente qualité optique.



Figure. II.1. Monocristal de KDP (KH_2PO_4).

2-1- 2- KTP : Le titanylphosphate de potassium synthétisé et caractérisé pour la première fois au laboratoire de cristallographie par Tordjman et ses collaborateurs (2), fait partie des matériaux les plus utilisés en ONL. Le KTP est un matériau dont les propriétés physicochimiques remarquables sont associées à des termes de susceptibilité non linéaire élevés. La structure du KTP est constituée de chaînes hélicoïdales polymères (TiO_6) n reliées entre elles par des tétraèdres PO_4 (3-5).

- Le KTP est stable du point de vue chimique, thermique et mécanique, il possède une fenêtre de transparence intéressante (0,35-4,5 μm), et comme le KDP, sa croissance cristalline est bien maîtrisée.



Figure. II .2. Monocristal de KTP (KTiOPO_4).

2-1-3- LiNbO₃ : Niobate de lithium est certainement le plus utilisé industriellement en raison de la grande variété d'applications possibles. Ce matériau possède de remarquables propriétés ferroélectriques, électro-optiques, piézoélectriques et non linéaires. C'est un des matériaux électro-optiques les mieux caractérisés et les techniques de cristallogénèse permettent de préparer de gros monocristaux de très grande qualité (figure. II. 3).



Figure. II.3. Monocristaux de LiNbO₃.

Les applications qui utilisent le très fort coefficient non linéaire de LiNbO₃ sont les OPOs et le mélange de fréquences pour générer des longueurs d'onde réglables dans l'infrarouge. LiNbO₃ est particulièrement efficace en génération de seconde harmonique de diodes lasers basse puissance dans le domaine 1,3 à 1,55 μ m.

2-1-4-Matériaux inorganiques (GSH) :

Matériel	Nomenclature	D _{eff} (esu)
LiNbO ₃	Niobate de lithium	1.2×10^{-8}
LiNbO ₃ d ₃₃	Niobate de lithium	8.5×10^{-8}
KTP	Titanylphosphate de potassium	$\approx 10^{-8}$
MNA	Metanitraoaniline	7×10^{-8}
NPP	N-(4-nitrophenyle) L-prolinol	2×10^{-7}
DCV/PMMA	Dicyanovinyle /Poly-méthacrylate de méthyle	7×10^{-8}

Tableau-II-1 : Quelques Matériaux inorganiques (GSH) pour optique non linéaire.

2-1-5- Matériaux inorganiques cristaux :

Cristal	Nomenclature	d coefficients
KH_2PO_4 (KDP)	Dihydrogénophosphate de potassium	$d_{36} = 1$
LiIO_3	L'iodate de lithium	$d_{31} = 10$
Urée	/	$d_{14} = 3$
$\text{Li B}_3\text{O}_5$ (LBO)	Lithium triborate	$d_{32} = 3.1$
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)	méta borate de baryum	$d_{11} = 4.1$

*Tableau-II-2 : Quelques Matériaux inorganiques cristaux pour optique non linéaire.***2-2-Matériaux hybrides :**

L'intérêt principal de l'ingénierie cristalline de nouveaux matériaux hybrides est d'allier les avantages des cristaux inorganiques (stabilité et transparence) et les avantages des composés organiques qui eux présentent une susceptibilité du second ordre très élevé (hyper polarisabilité).

Les matériaux hybrides organon-minéraux (organométalliques) contiennent des entités moléculaires organiques très efficaces en ONL et qui sont élaborées dans des matrices hôtes minérales. Ces matériaux ont fait l'objet d'études structurales et de tests d'efficacité ONL, mais leur faible stabilité thermique limite leur domaine d'utilisation. (6-10) les matériaux organométalliques ont le même principe de TCI que les matériaux organiques, sauf que le métal est considéré comme donneur ou pont conjugué.

Les matériaux hybrides : sont une combinaison entre les matériaux organiques et inorganiques, ils sont caractérisés par des édifices purement organiques liés à des métaux complexés soit aux extrémités ou bien au milieu dénommés complexes organométalliques, parfois le métal se trouve piégé dans la cavité d'un chromophore, ce type de matériaux sont dénommés les Mofs. En plus les métaux utilisés dans ce type de matériaux sont souvent liés à des hétéroatomes qui font partie des chromophores utilisés, les liaisons réalisées sont des liaisons datives. La complication est favorable quand le métal est chargé et lié à des ligands à champ fort. Comme :

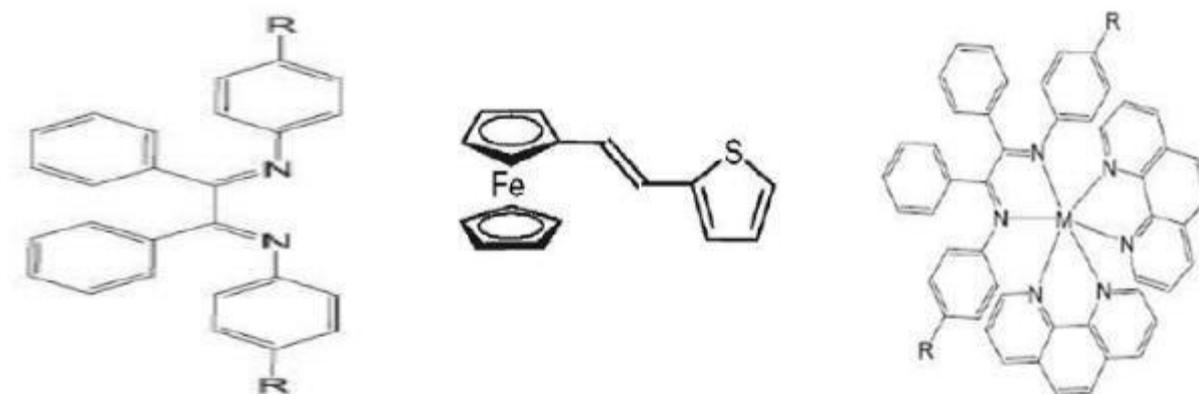


Figure. II.4. Quelques matériaux hybrides.

2-3-Matériaux organiques :

Une grande famille de molécules organiques présentant de forte réponse non linéaire quadratique est basée sur une structure du type accepteur- π -donneur où deux groupements respectivement accepteur(A) à une extrémité et donneur d'électrons(D) à l'autre extrémité et les deux sont reliés par un réseau de liaisons π (figure. II.5).



Figure. II .5. Représentation schématique des molécules X-Phényl-Y. les groupements X et Y (donneur et accepteur).

Ce type de molécules présente généralement un fort moment dipolaire et est appelé « Push-pull » donc Les matériaux organiques sont pour la majorité, des molécules π - conjuguées ou push-pull. Dans cet édifice est génère un transfert de charge intramoléculaire (TCI) entre les deux groupements cités avant.

Les matériaux organiques sont caractérisés par des ponts π -conjugués organiques, c'est-à-dire des chromophores purement organiques, ces derniers sont liés aux deux extrémités à des groupements donneurs D et accepteurs A, ce phénomène génère un transfert de charge intramoléculaire TCI qui favorise la réponse ONL.

Les matériaux organiques pour l'optique non linéaire (ONL) varient des polymères à cristaux moléculaires, cristaux liquides, composés organométalliques et de nouveaux hybrides nano composites organiques / inorganiques. L'intérêt récent des matériaux organiques pour des applications dans le domaine de l'optique, vient en premier lieu du fait que, par ingénierie moléculaire, il est aujourd'hui possible de conférer à un matériau des propriétés "sur mesures". Les matériaux massifs ou des structures en couches minces avec une non-linéarité élevée peuvent être facilement utilisées pour les dispositifs ONL et des applications comme les commutateurs optiques, modulateurs, dispositifs pour les processus de mélanges de fréquences, des capteurs optiques, des circuits intégrés optiques pour les télécommunications et l'informatique optique (11).

Les matériaux organiques avec des cycles aromatiques représentent une classe importante de composés présentant une non-linéarité élevée (12-13). Ils présentent certains avantages par rapport aux matériaux inorganiques (14). En effet, la propagation des charges qui détermine la polarisation suit des mécanismes très différents dans les deux cas. Pour les composés inorganiques, essentiellement ioniques, cette polarisation est surtout due à des déplacements d'ions relativement massiques. Ces déplacements sont forcément limités dans un réseau ordonné et les polarisations électroniques ne peuvent contribuer que faiblement aux effets non linéaires. Comme :

- ❖ La quinoléine est un composé organique aromatique hétérocyclique de formule chimique C_9H_7N . Elle peut être décrite schématiquement comme étant formée par la "soudure" d'une molécule de benzène et d'une molécule de pyridine et présente des propriétés ONL intéressantes.

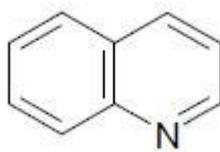


Figure. II .6. Structure chimique de la molécule Quinoléine.

- ❖ La molécule de pyridine de formule brute C_5H_5N , est quant à elle un composé hétérocyclique simple et fondamental qui se rapproche de la structure du benzène où un des groupements CH est remplacé par un atome d'azote. Elle existe sous la forme d'un liquide limpide, légèrement jaunâtre ayant une odeur désagréable et pénétrante (aigre, putride et évoquant le poisson). Elle est très utilisée en chimie de coordination comme ligand et en chimie organique comme

Réactif et solvant. Les dérivés de la pyridine sont très nombreux dans la pharmacie et dans l'agrochimie. La pyridine est utilisée comme précurseur dans la fabrication d'insecticides, d'herbicides, de médicaments, d'arômes alimentaires, de colorants, d'adhésifs, de peintures, d'explosifs et de désinfectants. Elle est un composé aromatique qui possède une réactivité différente du benzène.

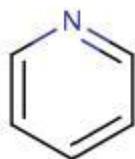


Figure. II .7. Structure chimique de la molécule de pyridine.



La molécule d'acide para-amino benzoïque :

L'acide para-amino benzoïque (p-ABA) est un acide aminé artificiel de formule $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$. La fonction acide et la fonction amine ne sont pas portées par le même atome de carbone (contrairement aux acides aminés de type α). C'est une molécule polaire de type push-pull. Ce type de molécule possède un groupe donneur d'électrons et un groupe accepteur connectés par un système π conjugué qui est ici un cycle benzène. Ces molécules sont très utilisées pour leurs propriétés optiques non linéaires qui font intervenir les termes d'hyperpolarisabilité dans le développement multipolaire du dipôle. L'intérêt de la mesure de dipôle que nous avons réalisée sur cette molécule est d'obtenir une valeur expérimentale pour le premier terme du développement multipolaire, et ainsi de sonder la répartition interne des charges qui est à l'origine de leurs propriétés optiques et électroniques particulières. Pour certaines molécules push-pull, il existe des mesures en solution. Le dipôle mesuré dépend fortement du solvant. Il n'existe en revanche aucune mesure de dipôle en phase gazeuse pour des molécules de ce type.

Les matériaux organiques, quant à eux, sont à la base de systèmes ayant des électrons π conjugués. Cette fois-ci, les charges ne sont pas confinées dans des zones limitées de l'espace et peuvent se déplacer sur de grandes distances, ce qui augmente la polarisabilité. De plus, les matériaux organiques présentent des non linéarités non résonantes plus importantes, dues à des excitations ultra rapides d'états électroniques, qui permettent donc des réponses, extrêmement rapides (15).

Ainsi, la longueur des systèmes conjugués comprenant des groupements tels que le benzène, l'azobenzène, hétérocycles ou polyènes est un facteur essentiel contribuant à l'amélioration des effets non linéaires. Les propriétés physiques particulières de ces systèmes ONL sont régies par le degré élevé de délocalisation électronique le long de l'axe de transfert de charge. En raison de leurs applications potentielles, dans les dispositifs photoniques, les propriétés optiques non linéaires des matériaux ont généré beaucoup d'efforts expérimentaux (16-17) ainsi que des recherches théoriques (18-19).

Par exemples :

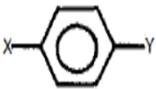
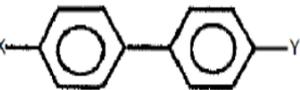
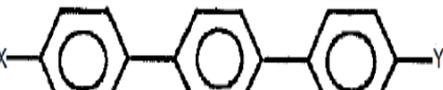
Chromophore	X=Donneurs	Y=Accepteurs
	-H	-F
	-p-Dioxane -Me	-Cl -Br
	-SH -Sme	-COOH -COOR

Tableau-II-3 : Quelques chromophores organiques pour optique non linéaire.

2-3-1- Les cristaux organiques :

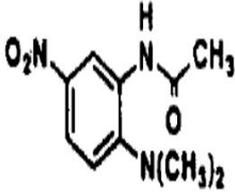
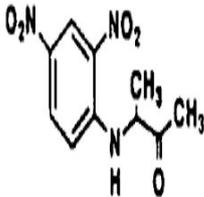
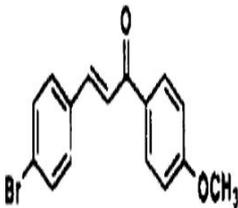
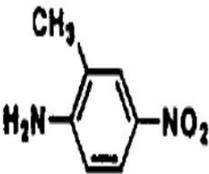
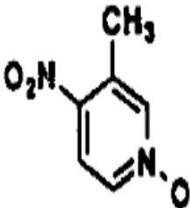
Composé	Nomenclature	Formule	d Coefficients pm/v
DAN	4-(N-Ndiméthylamino-3-acétamidonitro benzène)		$d_{\text{eff}} = 27$
MAP	(2-4-dinitrophenyle-(1)-alanine méthyl ester)		$d_{21} = 17$ $d_{22} = 18$ $d_{23} = 4$
BMC	(4-bromo 4-methoxy chalcone)		$d_{13} = 90$
MNA	(2-méthyl-4-nitroaniline)		$d_{11} = 67$
POM	(3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxide)		$d_{25} = 10$

Tableau-II-4 : Cristaux organiques pour optique non linéaire

2-3-2 Molécularité des composés de type Push-Pull :

Ces molécules de type (D- π -A) sont alors constituées typiquement d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur d'électrons placés en positions conjuguées aux extrémités d'un système π conjugué (ou "chemin de conjugaison") appelé transmetteur (20). Elles présentent toutes un fort moment dipolaire, ainsi qu'un fort transfert de charge intramoléculaire photo-induit par une excitation lumineuse, ce qui correspond à une redistribution de charge entre le groupe donneur et le groupe accepteur. Par conséquent, ces molécules peuvent présenter des non linéarités quadratiques pouvant être très élevées car la condition de non-centrosymétrie moléculaire est vérifiée par ces systèmes qui sont généralement des systèmes dissymétriques.

Ce type de chromophore est appelé « donneur-accepteur » ou « push-pull », ou encore unidimensionnel, en raison de la forte directionnalité du transfert de charge au sein de la molécule.

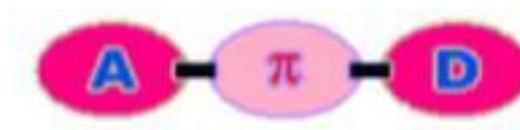


Figure. II .8. Schéma d'une molécule de type « Push-Pull ».

Plus précisément, dans leur état fondamental, ces molécules ont un moment dipolaire permanent non nul. Sous excitation par champ électrique ou optique, change de valeur suite à une délocalisation du nuage électronique, ceci lorsque la molécule passe dans un état excité où la délocalisation est encore plus amplifiée. Il y a alors une forte différence entre le moment dipolaire à l'état fondamental et à l'état excité.

Les composés possédant de fortes hyperpolarisabilités quadratiques doivent avoir dans leur extrémité des substituant avec un caractère donneur ou accepteur le plus fort possible. Les substituants les plus communs sont, rangés par leur force croissante :

–Pour les accepteurs d'électrons (21-22) :



– Pour les donneurs d'électrons :

$\text{OCH}_3 < \text{OH} < \text{Br} < \text{OC}_6\text{H}_5 < \text{SCH}_3 < \text{N}_2\text{H}_3 < \text{NH}_2 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$

Afin d'avoir une grande amplitude de transfert de charge, le transmetteur doit conduire la densité électronique sans amortir le flux électronique tout le long de la molécule. La capacité d'un système conjugué à guider le transfert de charge est intimement corrélé à sa géométrie (longueurs et angles des liaisons, angles dièdres...).

3-Characteristiques des molécules organiques :

Les matériaux organiques présentent des excitations sous un champ électromagnétique donne des temps très courts (inferieur au picoseconde 10^{-12} second) ou des temps de réponses très intéressant.

Ils possèdent un seuil de dommage optique plus élevé, d'autre part les matériaux organiques présentent des valeurs d'hyperpolarisabilité plus élevés que les semi-conducteur connus et ceci reviens aux :

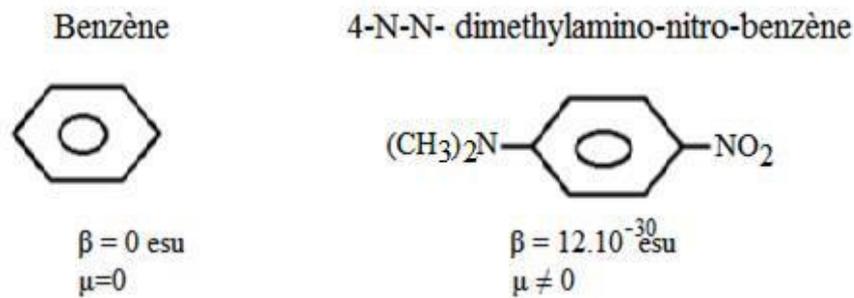
3-1-La non-Centro-symétrie des molécules organiques :

La non centrosymétrie étant donné que les vecteurs du champ et la polarisation électrique sont des vecteurs polaires (ils changent de signe sous l'effet d'inversion de l'espace), l'inversion de la direction du champ électrique dans un milieu Centrosymétriques change le signe de la polarisation électrique du second ordre de ce milieu, soit

$$P^{(2)}(-E) = -P^{(2)}(E)$$

Pour synthétise des structures non Centrosymétriques dans la chimie organique très facile, ces molécules asymétriques possèdent un moment dipolaire fondamentale puissant, cette propriété donne à la molécule après excitation par un champ électromagnétique ou électrique une déformation de nuage électronique qui est ensuite traduit par un dipôle induit le long de la structure moléculaire et qui résulte automatiquement un moment dipolaire fort.

Par exemple :



3-2- La conjugaison :

Les systèmes π -conjugués sont des systèmes dans lesquels nous avons la présence d'une succession de liaisons simples et de liaisons multiples (généralement double) formant ainsi des liaisons dites conjuguées. Cette conjugaison qui implique une délocalisation électronique le long du système conjugué est typique pour les composés aromatiques tels que le benzène.

L'effet de conjugaison augmente automatiquement le transfert de charge intramoléculaire (TCI) et l'existence des électrons chromophore de type $\pi - \pi$ donne aux matériaux une naissance à des effets de seconde harmonique, ces effets provoquent des non linéarités fortes. La conjugaison sera plus importante tant que la longueur de système délocalisé est grande.

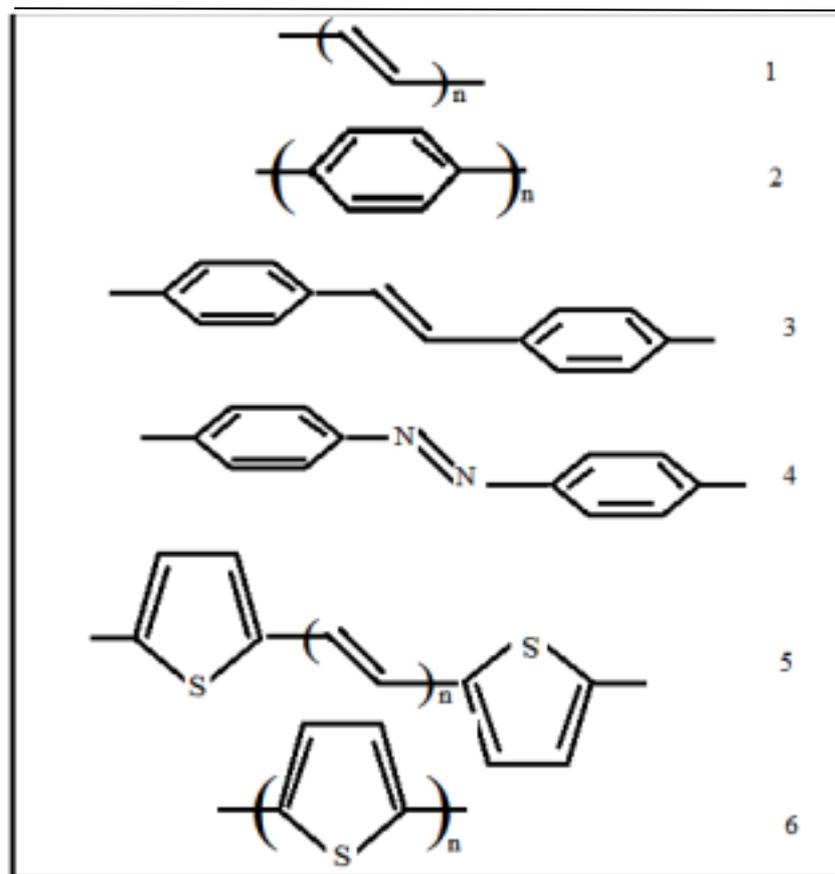


Figure. II.9. Exemples typiques de systèmes conjugués pour les molécules « push-pull ».

(1) Polyènes, (2) polyphényles, (3) stilbène, (4) azobenzène, (5) polyène- α , ω -dithiophènes, (6) polythiophènes.

3-3-Groupements donneurs et attracteurs :

Les chimistes organiciens permettent d'élaborer des structures organiques bien orientées, de savoir -faire greffer un radical à tel endroit (groupement donneur d'électrons et un groupement attracteur d'électrons) pour assure une déformation très dissymétrique de nuage électronique. De nombreux couples donneur/accepteur sont envisageables. Pour nous guider dans leur choix, il est possible de prendre en compte les constantes de Hammett comme le suggère Singer et al⁹. En effet, celles-ci donnent une appréciation de l'effet d'un substituant sur une molécule hyperpolarisable, car cette constante (σ_P) représente la somme des effets mésomères (σ_R) et inductifs (σ_I).

Dans le tableau (5) nous avons répertorié quelques constantes pour les groupements les plus communs.

Groupement	σ_P	σ_I	σ_R
NMe ₂	-0.63	0.06	-0.55
OMe	-0.28	0.27	-0.24
Br	0.26	0.44	-0.16
CN	0.70	0.56	0.08
SO ₂ Me	0.73	0.60	0.12
NO ₂	0.81	0.65	0.15

Tableau-II-5 : Effets mésomères (σ_R) et inductifs (σ_I) et la constante (σ_P) de quelques groupement donneurs et accepteurs.

Parmi les groupes électro-donneurs « usuels », le groupement diméthylamino est le plus largement utilisé.

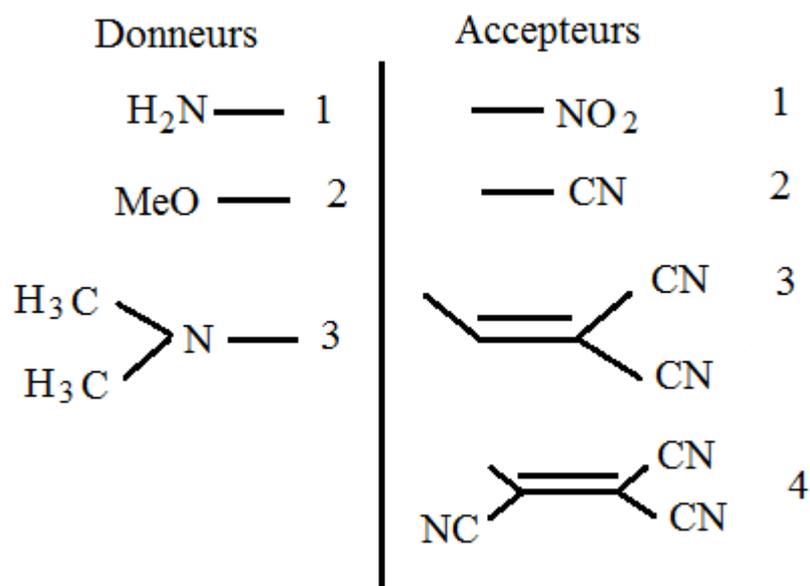


Figure.II.10. Exemple de quelques groupements donneurs et accepteurs d'électrons intervenant dans les molécules « push-pull ».

Pour les donneurs : (1) Amino, (2) methoxy, (3) diméthylamino.

Pour les accepteurs : (1) nitro, (2) cyano, (3) dicyanoéthényl, (4), tricyanoéthényl

4-Facteurs influant l'hyperpolarisabilité :

4-1-Les effets de position :

Exemple : molécule de nitroaniline (para, méta, ortho)

La molécule PNA a un système conjugué qui permet la circulation d'électrons du groupement donneur(NH₂) et attracteur nitro (NO₂), les groupes ont substitue la position para. Ces extrémités opposées du système conjugué résultent la facilite du transfert intramoléculaire de la charge. Le positionnement des groupements dans d'autre position méta et ortho automatiquement vont influencer la circulation des électrons.

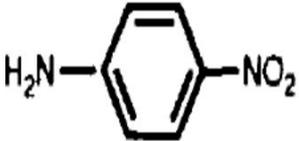
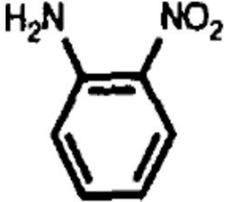
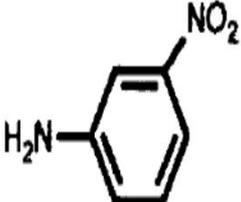
Molécule	β_{the} (10^{-30} esu)	β_{exp} (10^{-30})
	19.6	16.2
	10.9	10.2
	4	6

Tableau-II-6 : Effet de position de groupement sur benzène.

- On remarque : que P-NA a une plus grande valeur de coefficients d'hyperpolarisabilité β (16.2) par rapport à o-NA (10.2) et m-NA (6) à cause d'une distribution asymétrique de la charge.

4-2- Les effets de groupements :



- Même groupements attracteurs différents groupements donneurs

Composé	Attracteurs(A)	Donneurs(D)	$\beta \cdot 10^{-30}$ esu
1	NO ₂	OMe	2.0
2	NO ₂	NMe ₂	12
3	SO ₂ CH ₃	NH ₂	1.6
4	SO ₂ CH ₃	N(CH ₃) ₂	3.1

Tableau-II-7 : effets de groupement donneurs sur attracteurs.

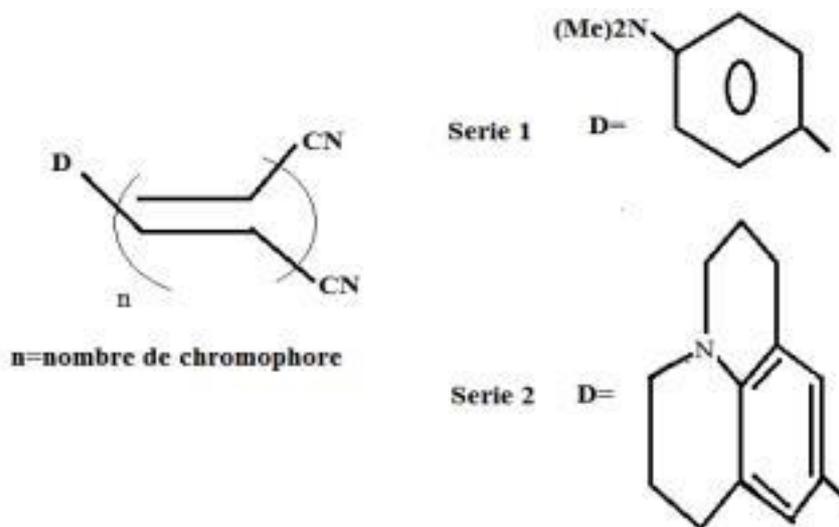
- Même groupements donneurs différents groupements attracteurs

Composé	Donneurs (D)	Attracteurs (A)	$\beta \cdot 10^{-30}$ esu (FF ^d)
1	NH ₂	NO ₂	10.3
2	NH ₂	SO ₂ CH ₃	1.6
3	N(CH ₃) ₂	NO ₂	14.7
4	N(CH ₃) ₂	SO ₂ CH ₃	3.1

Tableau-II-8 : effets de groupement attracteurs sur donneurs.

- Nous notons que la plus grande force de groupements attracteurs et donneurs donne une valeur de coefficients β élevée. L'augmentation de la valeur de d'hyperpolarisabilité β s'obtient en augmentant la force d'un groupement attracteur ou d'un groupement donneur ou les deux au même temps.
- Donc les valeurs de coefficients d'hyperpolarisabilité β mesuré ont une relation directe avec la force des groupements attracteurs et donneurs

4-3-Les effets de conjugaison :



n (nombre de chromophore)	1	2	5	7	9
$\beta \cdot 10^{-30}$ esu Série 1	34	91	585	1106	1465
$\beta \cdot 10^{-30}$ esu Série 2	36	129	1157	1809	1705

Tableau-II-9 : Effets de conjugaison sur le coefficient d'hyperpolarisabilité β .

- On remarque que le coefficient d'hyperpolarisabilité β s'élève lorsque la conjugaison augmente et la force de groupe donneur et attracteur augmente.
- Nous avons donc une relation proportionnelle entre la conjugaison et les coefficients d'hyperpolarisabilité β et la force de groupe donneur et attracteur.

4-4- Les effets des cycles aromatiques :

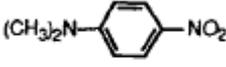
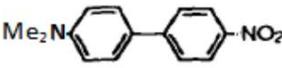
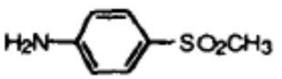
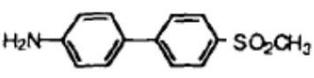
N ^o de cycle	Module	β 10 ⁻³⁰ esu
1		12
2		50
1		1.6
2		9.1

Tableau-II- 10 : Effets des cycles aromatiques sur le coefficient d'hyperpolarisabilité β .

On remarque que le coefficient d'hyperpolarisabilité β augmente lorsque le nombre de cycle augmente et la force de groupe donneur et attracteur augmente donc la relation entre eux est une relation correspondante.

4-5-Les effets du pont :

Comparer la valeur des coefficients d'hyperpolarisabilité β lorsque vous êtes les liaisons entre C=C et N=N.

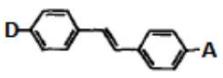
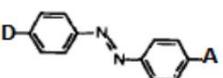
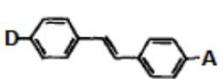
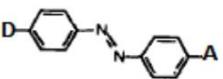
Modale	Donneurs	Attracteurs	β 10 ⁻³⁰ esu
	N(CH ₃) ₂	NO ₂	73
	N(CH ₃) ₂	NO ₂	59.4
	N(CH ₃) ₂	SO ₂ CH ₃	62.1
	N(CH ₃) ₂	SO ₂ CH ₃	27.8

Tableau-II-11 : Effets du pont sur le coefficient d'hyperpolarisabilité β .

Remarque : La valeur des coefficients d'hyperpolarisabilité β est influencée par la nature de pont utilisé entre les deux cycles aromatiques dans le système push-pull. Lorsqu'on fixe un pont stélbenique C=C les valeurs de β vont augmenter que lorsqu'on utilise le pont azoïque.

5- Les polymères :

Les polymères contenant les molécules photochromiques à fort transfert de charge intramoléculaire, pouvant présenter une hyperpolarisabilité moléculaire β élevée (du type "push-pull"), semblent être les matériaux les mieux adaptés pour satisfaire les exigences de l'optique intégrée. L'avantage majeur est aussi la possibilité d'induire une structure noncentrosymétrique au sein du matériau, par exemple par orientation par la technique Corona poling, car l'obtention de propriétés ONL quadratiques macroscopiques nécessite de briser la centrosymétrie du milieu par orientation des chromophores. Celle-ci doit ensuite être bloquée durablement pour assurer la pérennité des propriétés ONL quadratiques. Le problème majeur dans ce type de dispositifs est la relaxation temporelle des propriétés non linéaires due aux pertes orientation elles d'alignement des dipôles qui sont à l'origine de non-centrosymétrie induite.

La possibilité de déposer ces matériaux sur de grandes surfaces et les substrats les plus divers, a certainement été un facteur déterminant dans le développement fulgurant qu'ont connu les polymères ces dernières années. Cette famille regroupe un ensemble de matériaux qui utilisent les fortes hyperpolarisabilités des molécules organiques, en les stabilisant dans des matrices amorphes de polymères. Plusieurs techniques ont été développées pour stabiliser les molécules non linéaires appelées chromophores.

5-1-Les polymères conjugués :

Un polymère est formé par la répétition d'une même entité (monomère) attachée aux unités voisines par le biais de liaisons chimiques covalentes. Cependant, les polymères organiques capables d'émettre de la lumière sont qualifiés de « conjugués » et ils sont issus de la répétition régulière de monomères contenant des électrons π , de manière à obtenir une chaîne ne présentant pas d'interruption de la conjugaison ; le système d'électrons π est complètement étendu sur toute la chaîne. Les polymères conjugués conducteurs ont connu un essor considérable qui remonte en fait à l'année 1977 lorsque Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa, ont mis en évidence, l'existence d'une conductivité de type métallique dans le polyacétylène dopé. Cette découverte fut couronnée par le prix Nobel de chimie en 2000 (23).

Dans les années qui suivirent leur découverte, des applications basées sur les propriétés conductrices des polymères conjugués ont vu le jour. Ces derniers se distinguent par la présence de liaisons de type π entre les atomes de carbone de la chaîne. Ces liaisons π , proches les unes des autres, engendrent la formation d'un nuage d'électrons π , qui a la faculté de se déplacer très aisément le long de cette chaîne conjuguée. Au début des années 1990, il est apparu clairement à la communauté scientifique que les polymères conjugués sont également très intéressants en tant que semi-conducteurs. Ils ont par exemple la capacité d'émettre de la lumière dans le domaine du visible, ce qui permet d'envisager de nombreuses applications tels que les OLEDs, FETs,

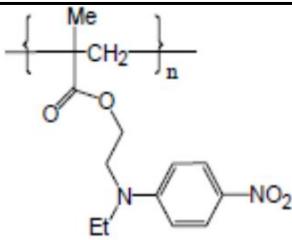
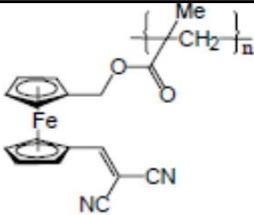
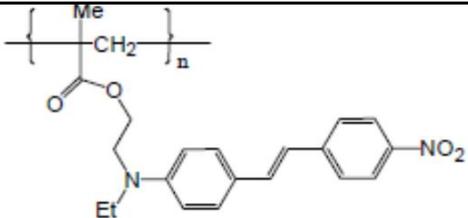
Polymère	d_{33}^{λ} (pm.V ⁻¹)	λ (μm)
	29	1.5
	1.72	1.064
	68	1.064

Tableau-II-12 : Polymères pour optique non linéaire.

6-Activation et modification des polymères organiques :

L'emploi des polymères semble le plus promoteur en effet, les polymères sont relativement faciles à mettre en œuvre, ce qui conduit à des coûts faibles. Ils peuvent être appliqués sur des grandes surfaces, de plus ils sont compatibles avec des substituants inorganiques comme les semi-conducteurs. Ils présentent tous les avantages des matériaux organiques, à savoir :

- Des temps de réponse très courts ($\ll P_s$)
- Des coefficients non linéaires élevés.
- Un seuil de dommage optique élevé et la possibilité d'adapter leur structure chimique aux besoins spécifiques des différentes applications.
- Une faible constante diélectrique et une faible dispersion de cette constante avec la fréquence.

A titre d'exemple la dispersion des colorants azoïques « Redone » dans du polyméthacrylate de méthyle PMMA permet d'obtenir, selon cette technique, des films dopés ayant des activités non linéaires élevées ($\chi^{(2)} = 12 \cdot 10^{-9}$ esu).

On peut expliquer ce phénomène par le modèle suivant selon ces trois étapes : (24)

- Dispersion d'une molécule active dans la PMMA.
- Orientation sous champ électrique des dipôles $\Theta < T_g$.
- Refroidissement sous champ à $\Theta < T_g$.

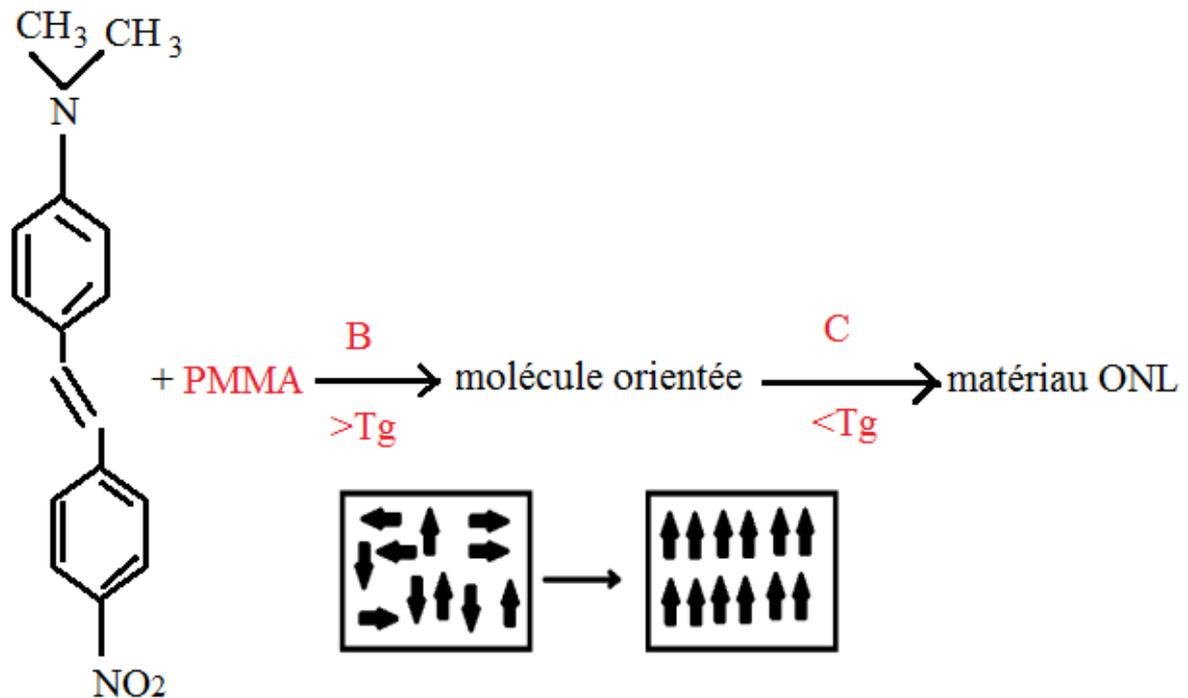


Figure. II.9. Principe de réalisation d'un film polymère à propriétés optiques.

Ces matériaux polymères sont développés en raison des applications intéressantes qui peuvent découler de leurs exceptionnelles propriétés :

- Transparence
- Bonne résistance aux agents chimiques.
- Propriétés hydrofugeâtes.
- Bonnes propriétés diélectriques.
- Bonnes tenue au vieillissement naturel.
- Stabilité thermique, bonne tenue au froid et faible évolution des propriétés physique avec la température.
- Flexibilité et mobilité de la chaîne conduisant à des T_g particulièrement basses.

Références

- (1). J. Jerphagon, S. K. Kurtz, Phys. Rev. B 1. 1739 (1970).
- (2). I. Tordjman, R. Masse, J.C. Guitel. Z. Kristallog. 139. (1974).
- (3). N. K. Hansen, J. Protas, G. Marnier. C. R. Acad. Sci. Ser. II. 307. (1988).
- (4). N. K.Hansen, J. Protas, G. Marnier. Acta. Crysttalogr. Sect B : Struct, Sci. 47. 660(1991).
- (5). G. D. Stucky, M. L. F. Phillips, T. E. Gier. 1. 492 (1989).
- (6). A. Ibanez, J. P. Lévy, C. Mouget, E. Prieur. J. Solid State Chem. 129. 22, (1997).
- (7). Z. Kotler, R. Hierle, D. Josse, J. Zyss, R. Masse. J. Opt. Soc. Am. B. 9. 534 (1992).
- (8). Y. Le Fur, M. Bagieu-Beucher, R. Masse, J. F. Nicoud, J. P. Levy. Chem. Mater. 8.68(1996).
- (9). R. Masse, J. Zyss. Mol. Eng. 1. 141 (1991).
- (10). J. Pécaut, M. Bagieu-Beucher. Acta Crystallogr, Sect. C : Cryst. Struct. Commun. 49,834 (1993).
- (11). D.S. Chemla. J. Zyss. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals; Academic Press: New York, (1987).
- (12). D. Josse, R. Heirle, I. Ledoux, J. Zyss, Appl. Phys. Lett. 53 ,2251 (1988).
- (13). R. Hierle, J. Badan, J. Zyss, J. Cryst. Growth 69,545 (1984).
- (14). D. R. Ulrich, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 160, 1 (1988).
- (15). K. Y.Wong, C. C. Teng, A. F. Garito, J. Opt. Soc. Am. B, 1, 434 (1984).
- (16). M.D. Aggarwal, J. Choi, W.S. Wang, K. Bhat, R.B. Lal, A.D. Shield, B.G. Penn, D.O. Frazier, J. Cryst. Growth 204 ,179 (1999).
- (17). M. Del Zoppo, M. Tommasini, C. Castiglioni, G. Zerbi, Chem. Phys. Lett.87 (1998).
- (18). G. Maroulis, J. Mol. Struct. (Theochem) 633, 177 (2003).
- (19). H. Sekino, R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. 98 ,3022 (1993).
- (20). J.R. Lakowicz, "Spectroscopie de fluorescence ", New York (N.Y.) Kluwer Academic/Plenum (1999).
- (21). S. R. Marder, D. N. Beratan et L. T. Cheng, "Approches for optimizing the first Electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules", Science 252, pp.103–106 (1991).
- (22). S. R. Marder, J. W. Perry, G. Bourhill, C. B. Gorman, B. G. Tiemann et K. Mansour, Science 261, pp. 186–189 (1993).

- (23). A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2591, 40, (2001).
- (24). C. Ye et coll. *M. R. S. Symp. Proc*, 109,263. (1988).



Chapitre III
Résultats et
Interprétations

1-Introduction :

Les matériaux organiques en choix dans ce troisième chapitre, la molécule d'acide hydroxy benzoïque avec un changement dans les positions (para, ortho et méta) des groupements hydroxy et COOH.

Ces molécules ont été sélectionnées en tenant compte des critères bien détaillés et respectant la condition de la non linéarité citées dans le premier chapitre afin d'étudier la fiabilité de ces molécules dans le domaine de l'optique non linéaire, un calcul théorique des hyperpolarisabilités β est effectué sur cette série par deux méthodes.

2-Méthodes de calculs :

Deux différentes méthodes sont exploitées pour réaliser ces calculs : la méthode DFT et la méthode AM1.

2-1- La méthode AM1 (Austin Model) :⁽¹⁾

Ce modèle théorique ne prend pas en considération toutes les données expérimentales pour les sections intermédiaires de surfaces potentielles. Nous pensons que la méthode AM1 dans sa forme actuelle est la meilleure que puisse réaliser des approximations plus proches des mesures expérimentales. Cette approche a été appliquée pour le calcul avec des temps 1000 fois plus courts que ceux avec des autres méthodes connues (MNIDO, MNDO) ⁽²⁾. Aucun accroissement du cout de temps n'a été remarqué lors du calcul théorique des propriétés non linéaires de molécules de grande taille.

2-2- La méthode DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (sigle pour Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

Elle étudie les propriétés non linéaires des matériaux organiques en utilisant des programmes de calcul très rapides. Cette méthode est hautement sensible à la fréquence du domaine de l'optique non linéaire ^(3, 4, 5), la même méthode a été aussi hautement efficace pour des systèmes de taille intermédiaire. En se basant sur les orbitales moléculaires, cette

Méthode à l'avantage de donner toutes les représentations moléculaires faisant apparaître des sites du non linéarité après excitation du matériau en question (6,7).

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est une autre méthode prometteuse pour le calcul de propriétés optiques moléculaires. Le calcul quantique des propriétés statiques par DFT est maintenant maîtrisé. Il donne une illustration de la qualité des résultats (moment dipolaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité). (8)

3-Model de molécules à étudier :

L'acide hydroxy-benzoïque (AHB) est un acide artificiel de formule $C_7H_6O_3$. Comme on le voit sur la Figure III.1, la fonction acide et la fonction hydroxy ne sont pas portées par le même atome de carbone.

C'est une molécule polaire noncentrosymétrique de type push-pull. Ce type de molécule possède un groupe donneur d'électrons (OH) et un groupe accepteur (COOH) connectés par un système π conjugué qui est ici un cycle benzène. Ces molécules sont très utilisées pour leurs propriétés optiques non linéaires qui font intervenir les termes d'hyperpolarisabilité dans le développement multipolaire du dipôle.

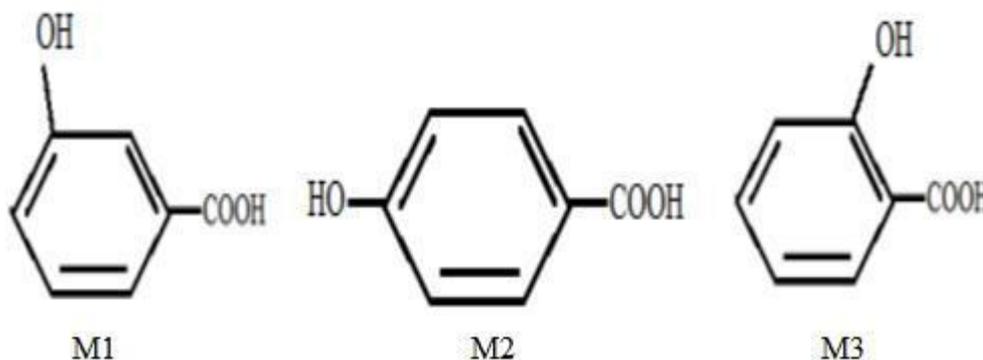


Figure. III.1. Molécule acide (para, méta, ortho) hydroxy benzoïque.

4-Resultats et interprétations :

Les résultats de calcul des hyperpolarisabilités β (En fonction de l'énergie de rayonnement incident en eV) des molécules (M1, M2, M3) de l'acide hydroxy benzoïque sont représentés dans le tableau III. (1,2) qui suit :

4-1-Géométrie AM1 :

Tableau. III.1 : Calcul par AM1 des coefficients β .

Energie en (eV)	Beta					
	10^{-30} esu	Au	10^{-30} esu	Au	10^{-30} esu	Au
1,2	3.66	418	6.65	772	5.21	603
1,1	3.17	365	5.53	641	4.26	494
1	2.75	318	4.78	552	3.7	429
0,95	2.62	301	4.47	518	3.49	404
0,9	2.47	288	4.21	489	3.31	384
0,85	2.39	275	3.99	461	3.15	365
0,8	2.29	264	3.80	440	3.01	350
0,75	2.23	255	3.63	420	2.9	335
0,7	2.14	249	3.50	403	2.79	324
0,6	2.1	235	3.25	375	2.62	304
0,5	1.98	224	3.07	354	2.49	289
0,4	1.87	216	2.93	338	2.4	277
0,3	1.82	210	2.82	327	2.32	269
0,2	1.79	207	2.75	319	2.27	264
0,1	1.77	203	2.71	314	2.24	260
0,0001	1.75	200	2.69	312	2.23	258
	Méta		Para		Ortho	

4-2-Geométrie DFT :

Tableau. III.2 : Calcul par DFT des coefficients β .

Energie en (eV)	Beta					
	10^{-30} esu	Au	10^{-30} esu	Au	10^{-30} esu	Au
1,2	12.98	1505	36.31	4204	24.56	2865
1,1	9.66	1120	25.62	2966	17.92	2048
1	7.69	892	19.28	2232	13.54	1568
0,95	6.97	806	17.36	2009	12.2	1412
0,9	6.36	737	15.19	1758	10.69	1250
0,85	5.85	679	13.52	1564	9.67	1127
0,8	5.42	629	12.31	1425	8.82	1025
0,75	5.05	586	11.17	1293	8.11	942
0,7	4.74	549	10.13	1172	7.43	860
0,6	4.21	488	8.34	965	6.27	729
0,5	3.82	443	7.19	832	5.5	640
0,4	3.52	409	6.28	727	4.9	566
0,3	3.31	384	5.63	651	4.47	520
0,2	3.17	368	5.23	605	4.19	489
0,1	3.08	358	5.04	583	4.06	471
0,0001	3.06	355	4.89	565	3.91	457
	Méta		Para		Ortho	

5-Effet de position des groupements :

5-1-1-Méthode (AM1) position méta :

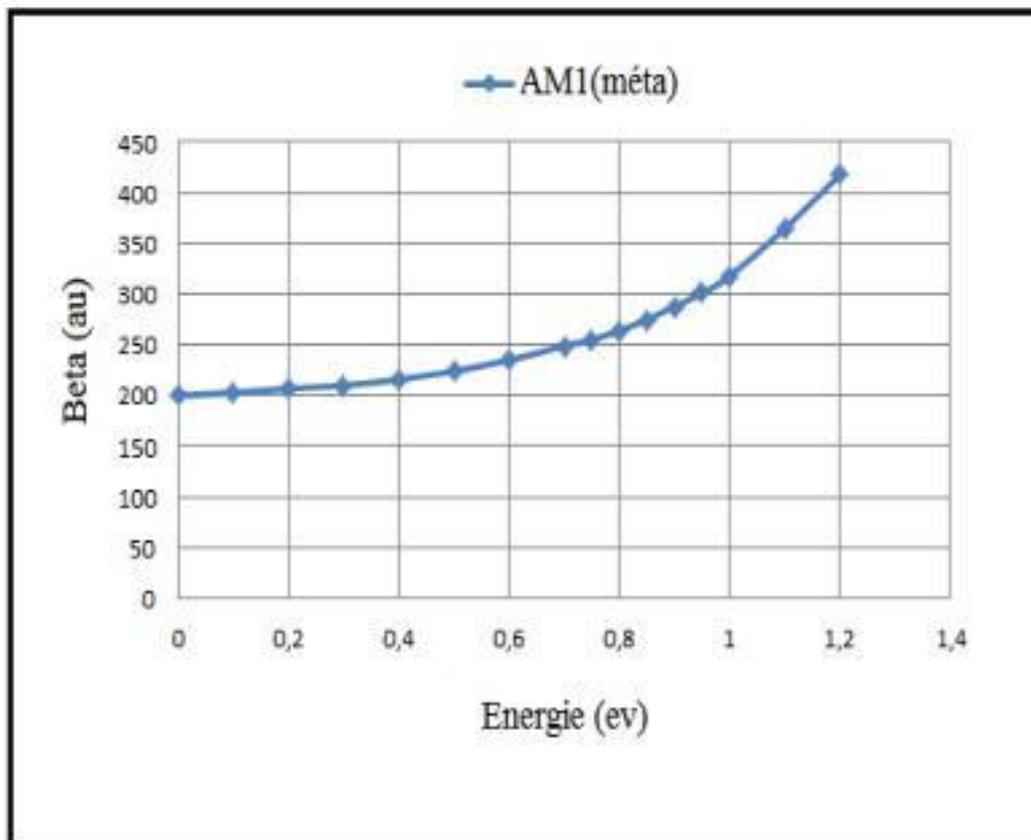


Figure. III.2. Calcul d'hyperpolarisabilité de la molécule M1 par géométrie AM1.

On remarque que le calcul d'hyperpolarisabilité sur la molécule acide méta-hydroxy-benzoïque commence faible et augmentera petit à petit avec l'intensité de champ appliqué. Elle atteint une valeur maximale de 418 au lorsque l'intensité de champ appliqué est de 1.2 eV.

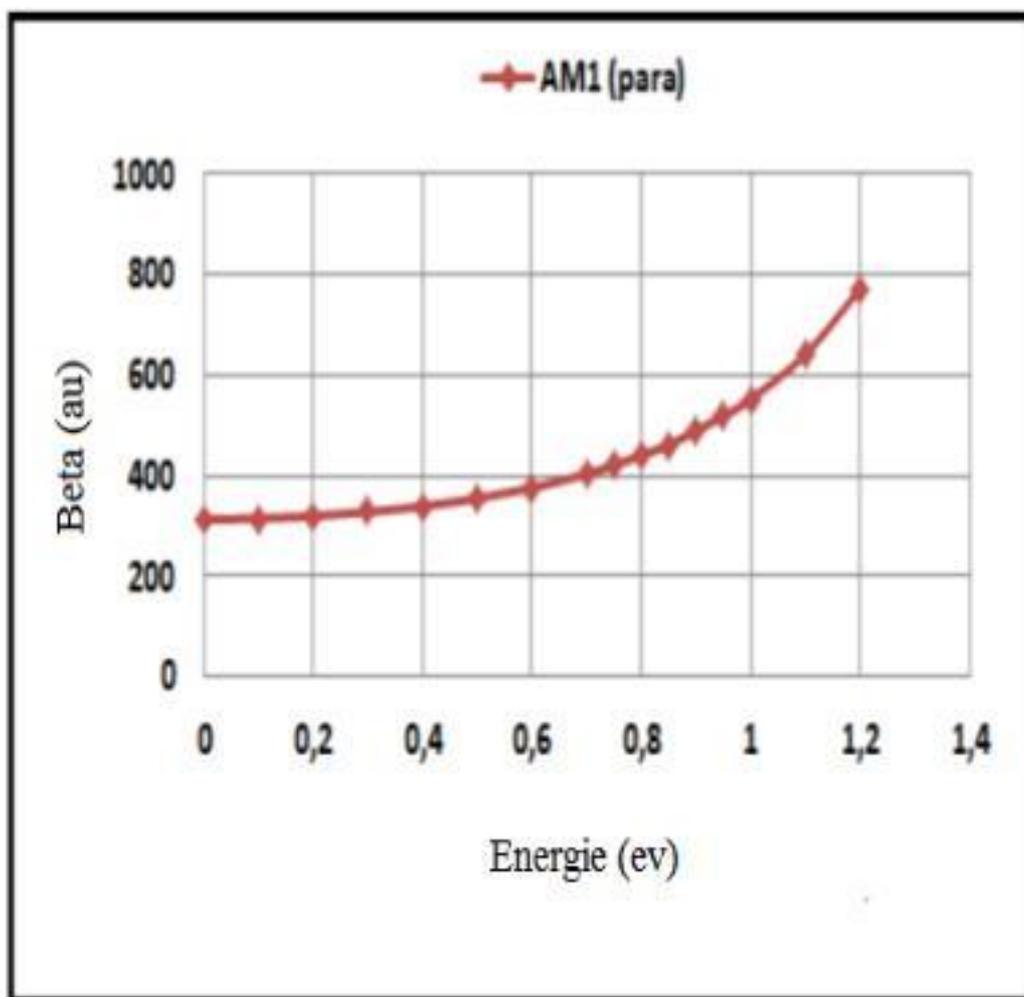
5-1-2-Méthode (AM1) position para :

Figure. III .3. Calcul d'hyperpolarisabilité de molécule M2 par géométrie AM1.

La molécule en para position répond magnifiquement à l'excitation du champ ; elle atteint une valeur élevée près de 772 au. Cette position para reste la meilleure position parmi les trois positions, vu la délocalisation de nuage électronique qui va se transmettre au côté de l'attracteur par un chemin linéaire d'un angle de 180°.

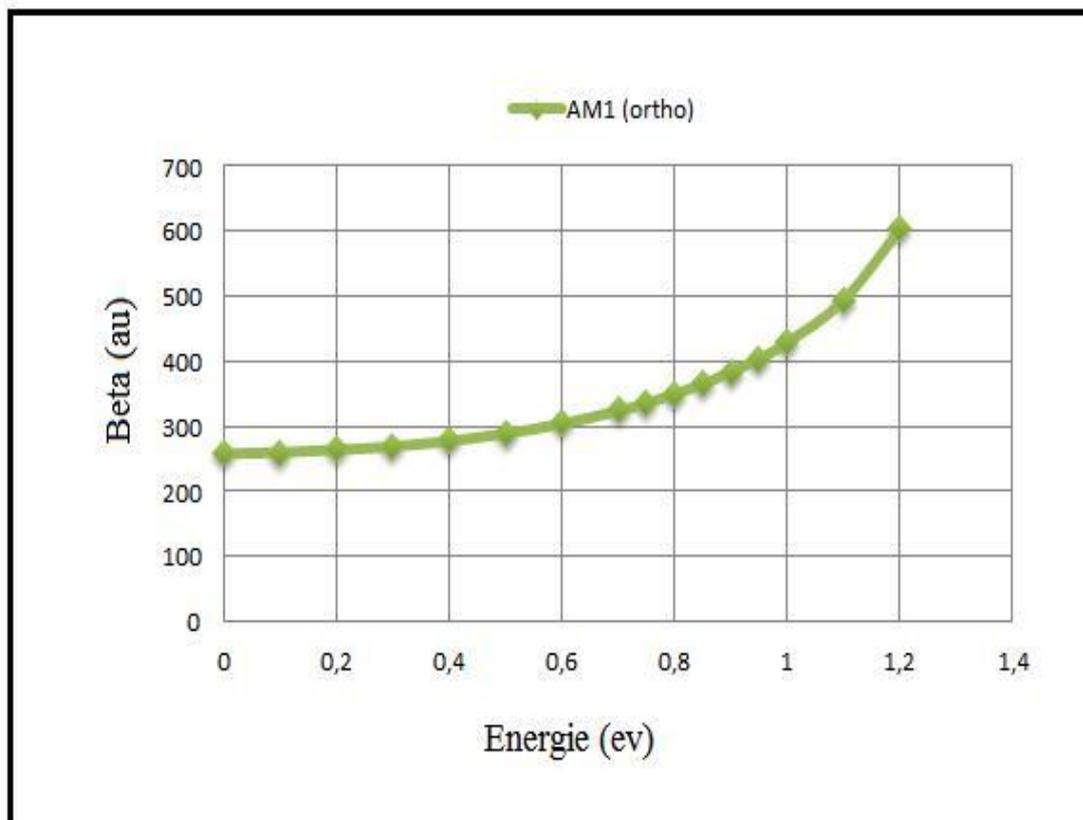
5-1-3-Méthode (AM1) position Ortho :

Figure. III .4. Calcul d'hyperpolarisabilité de molécule M3 par géométrie AM1.

La molécule acide ortho hydroxy-benzoïque se polarise suivant le champ d'excitation dans une courbe parabolique et manifeste positivement avec l'intensité de champ d'excitation.

5-1-4- Regroupement des courbes :

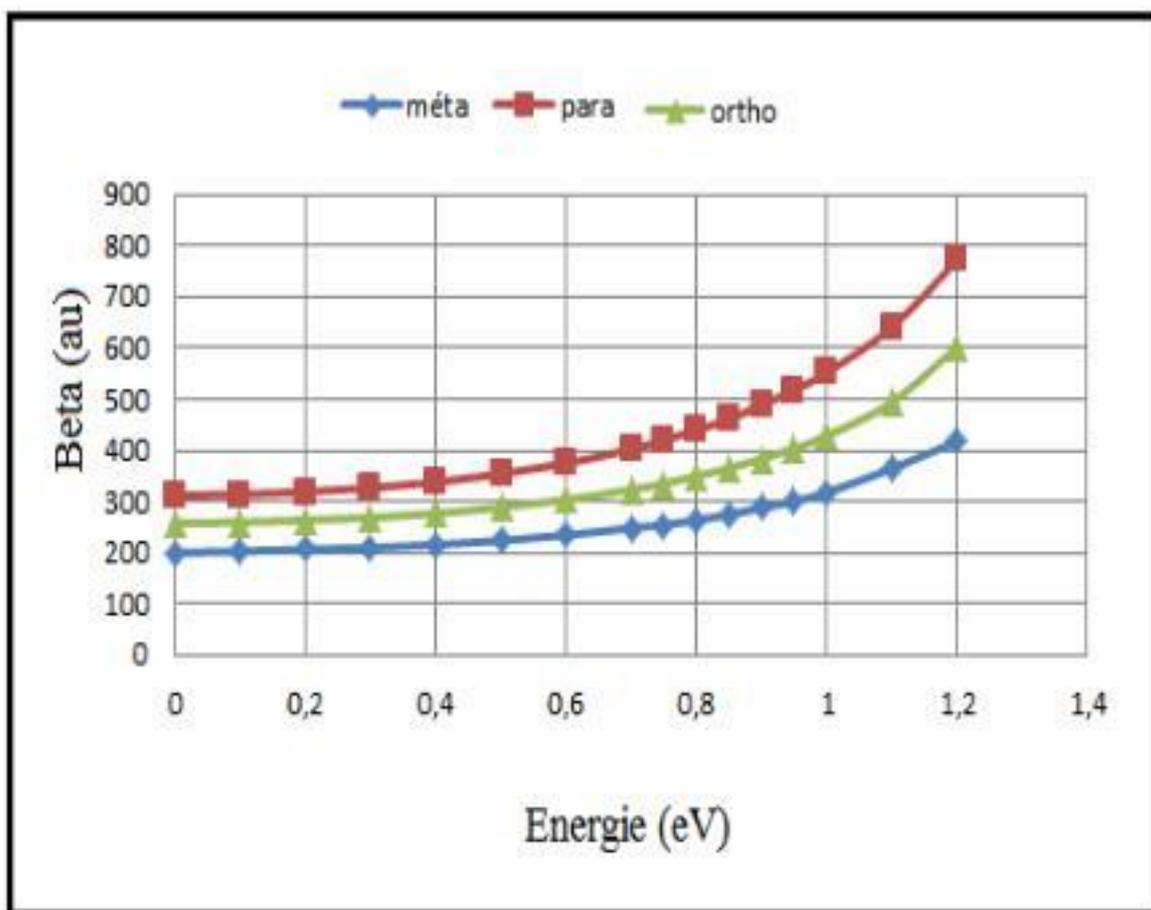


Figure. III.5. Calcul d'hyperpolarisabilité de molécule M1, M2 et M3 par géométrie AM1.

La courbe suivante englobe les hyperpolarisabilités des trois formes ; on note que la molécule en para position domine les deux autres positions et atteint des valeurs supérieures en polarisation, cette molécule répond au choix de model push-pull a 100%. La forme para facilite le passage de transfert de charge intramoléculaire au côté attracteur linéairement avec un angle de 180°, alors que les deux autres formes inclinent le transfert de charge. Ce qui diminué les nuages électroniques et par conséquent la valeur de l'hyperpolarisabilité β .

5-2-1- Calcul par la méthode (DFT) molécule M1 :

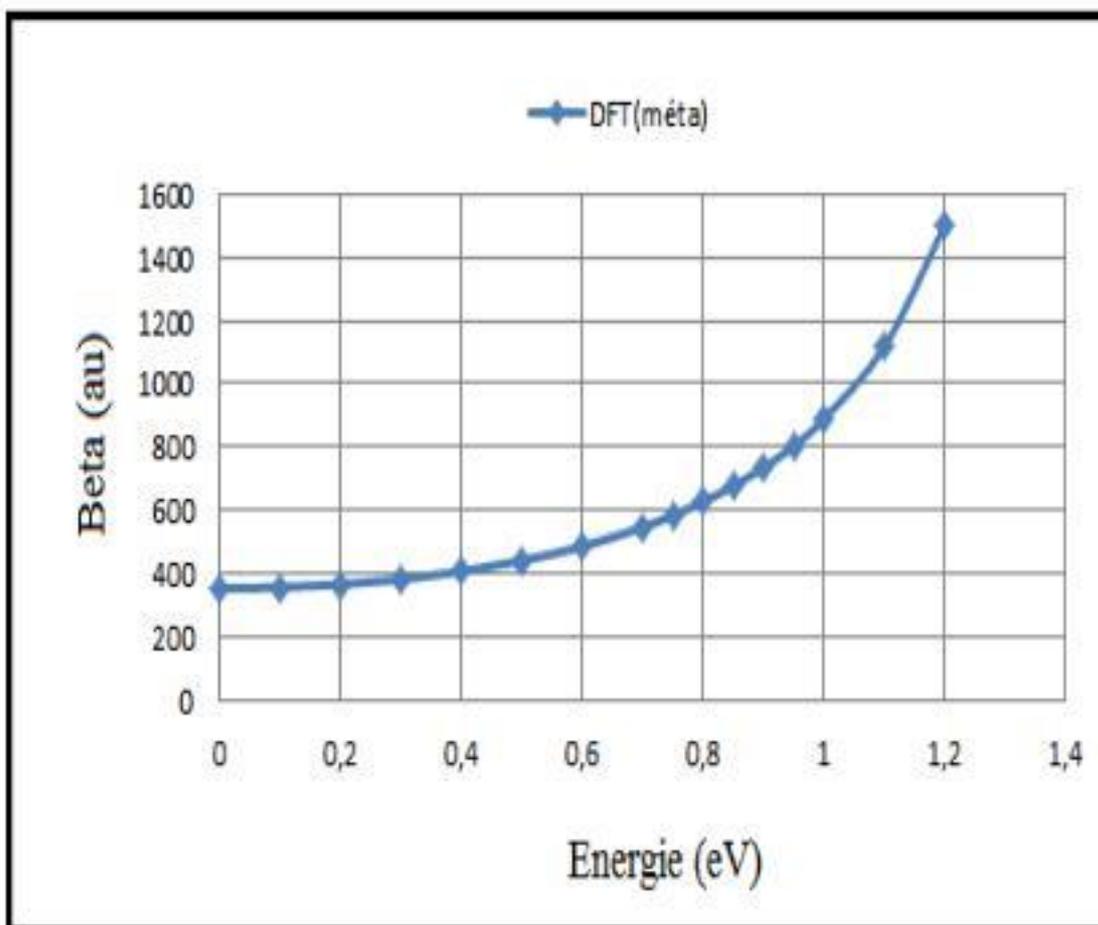


Figure. III.6. Calcul d'hyperpolarisabilité de molécule M1 par géométrie DFT.

5-2-2- Calcul par la méthode (DFT) molécule M2 :

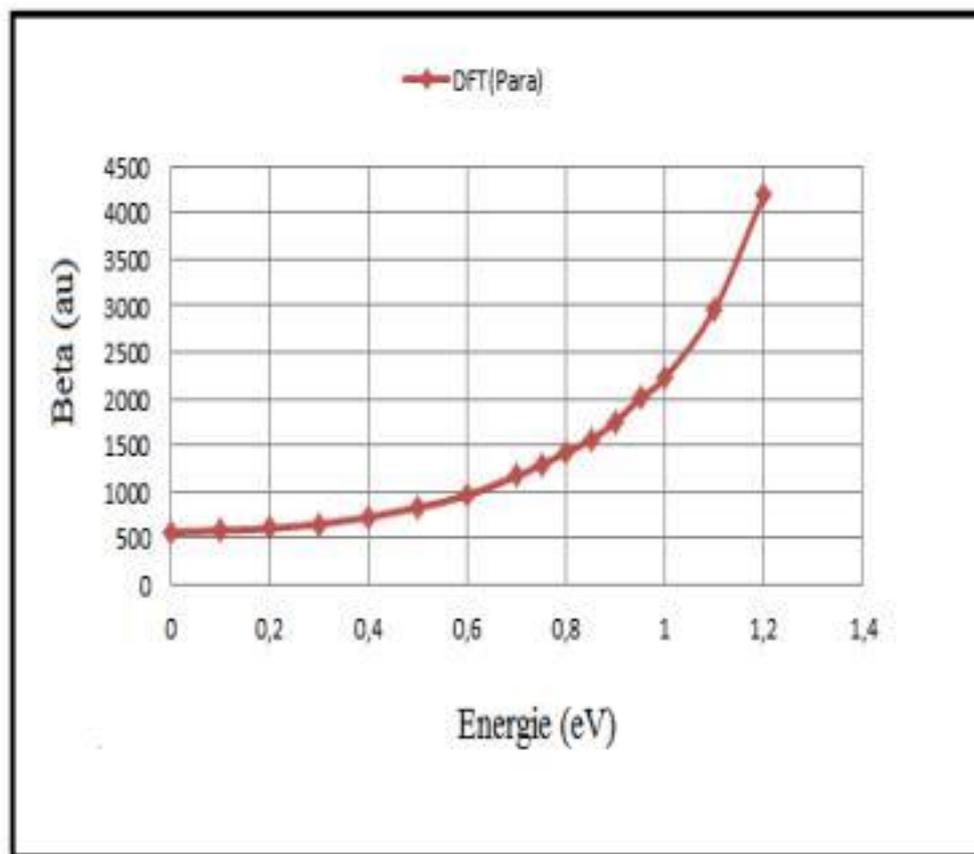


Figure. III.7. Calcul d'hyperpolarisabilité de molécule M2 par géométrie DFT.

5-2-3-Calcul par la méthode (DFT) molécule M3 :

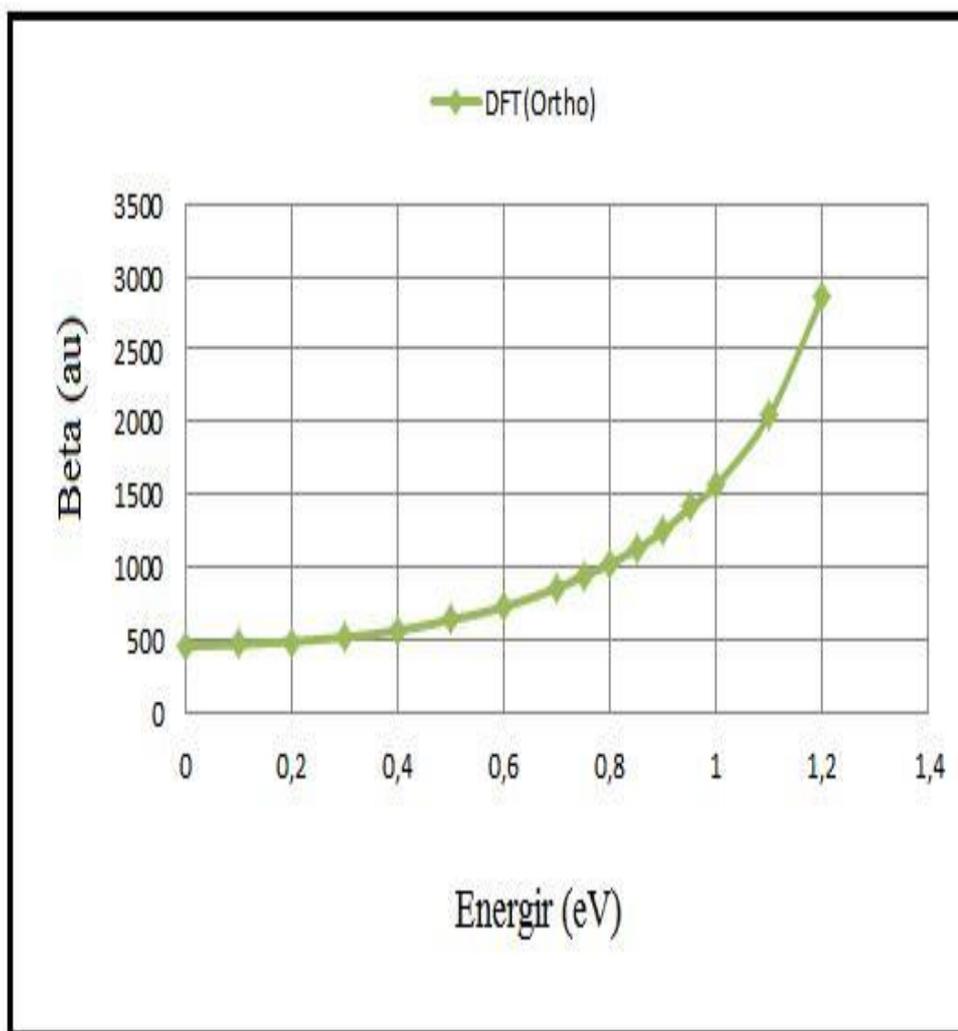


Figure. III.8. Calcul d'hyperpolarisabilité de molécule M3 par géométrie DFT.

5-2-4-Regroupement des courbes :

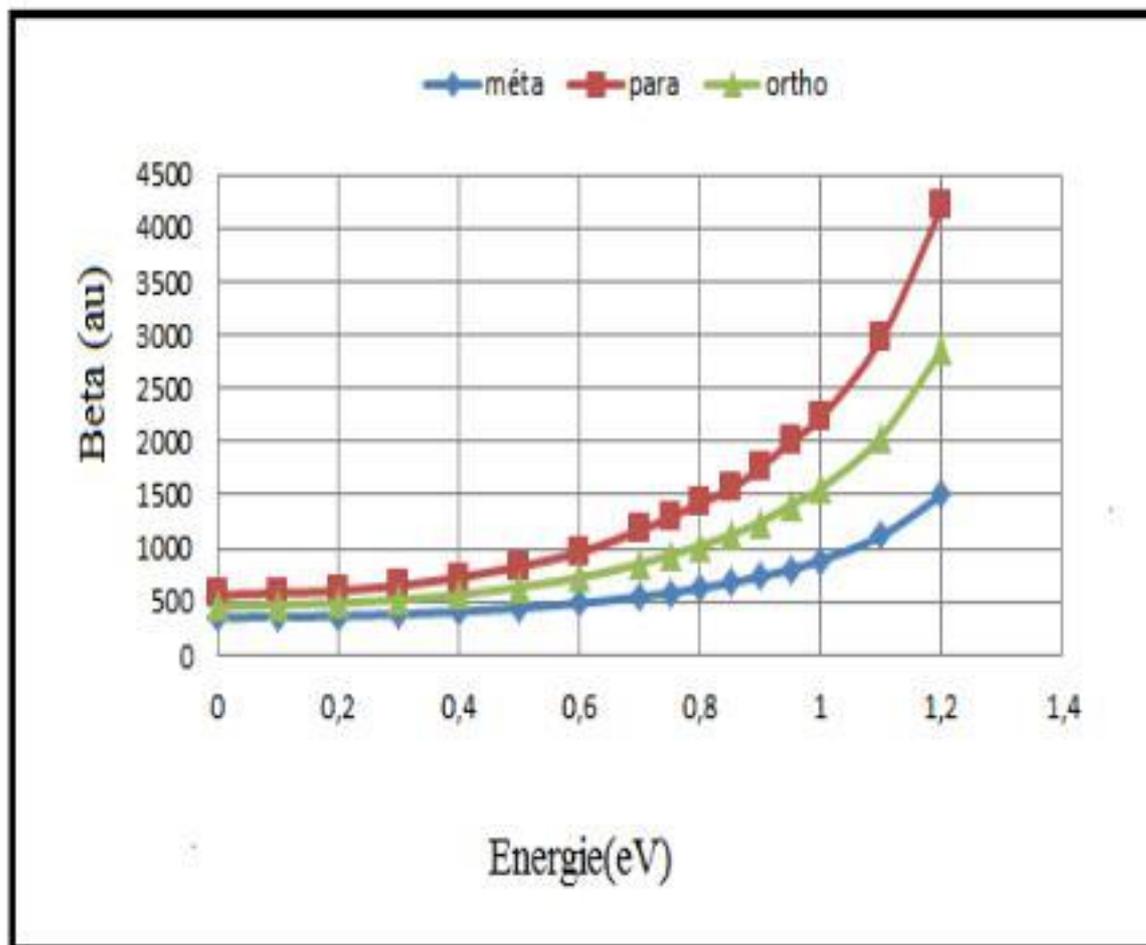


Figure. III.9. Calcul d'hyperpolarisabilité de molécule M1, M2 et M3 par géométrie DFT.

On remarque dans cette figure que la molécule en para position domine et atteint des valeurs supérieures en polarisation par rapport aux deux autres positions, Aussi que les valeurs de l'hyperpolarisabilité β en utilisant la méthode DFT sont plus performant qu'avec le calcul AM1. Les deux molécules acide méta hydroxy benzoïque et acide ortho hydroxy benzoïque vont transférer la charge intramoléculaire au côté de l'acide par une inclinaison ou le moment dipolaire total de la polarisation des liaisons vas être la résultante entre ceux de liaisons.

Donc les angles mesurés de moment résultant soient 30° par rapport à la position ortho (écartés par un angle de 60°) et 60° par rapport la position méta (écartés par un angle de 120°).

5-3-Méthode (AM1+DFT) :

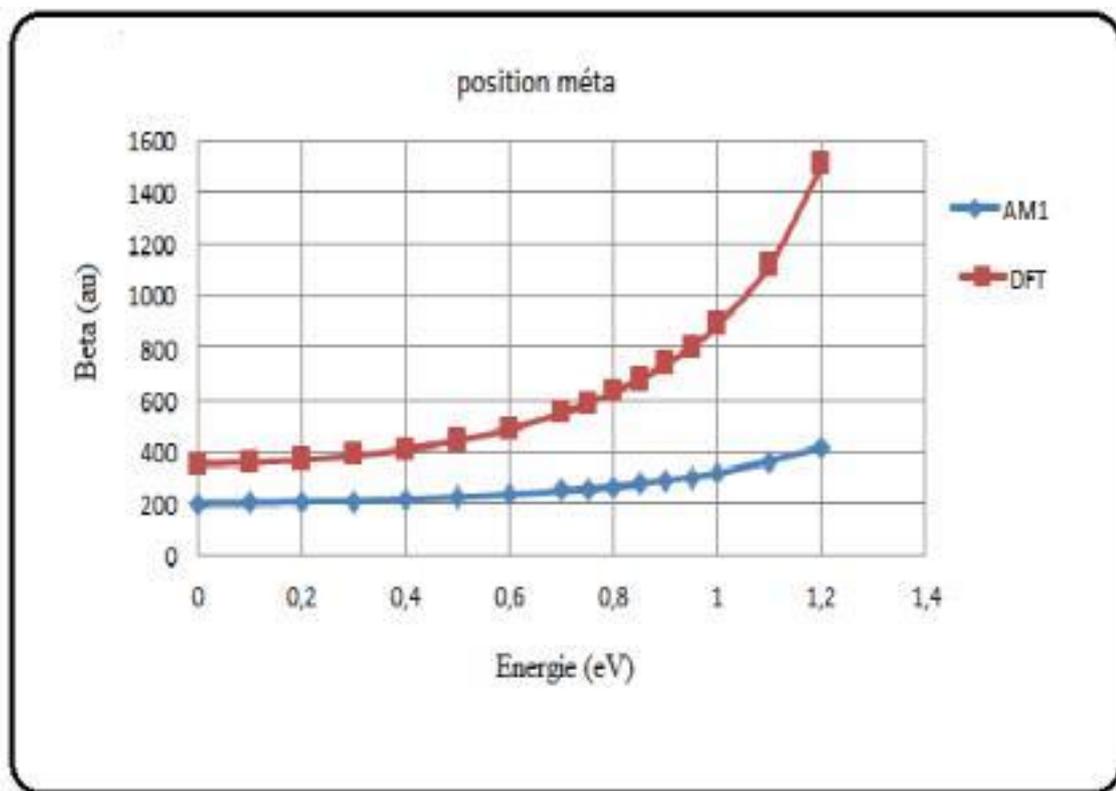


Figure. III.10. Calcul AM1 et DFT d'hyperpolarisabilité de molécule M1.

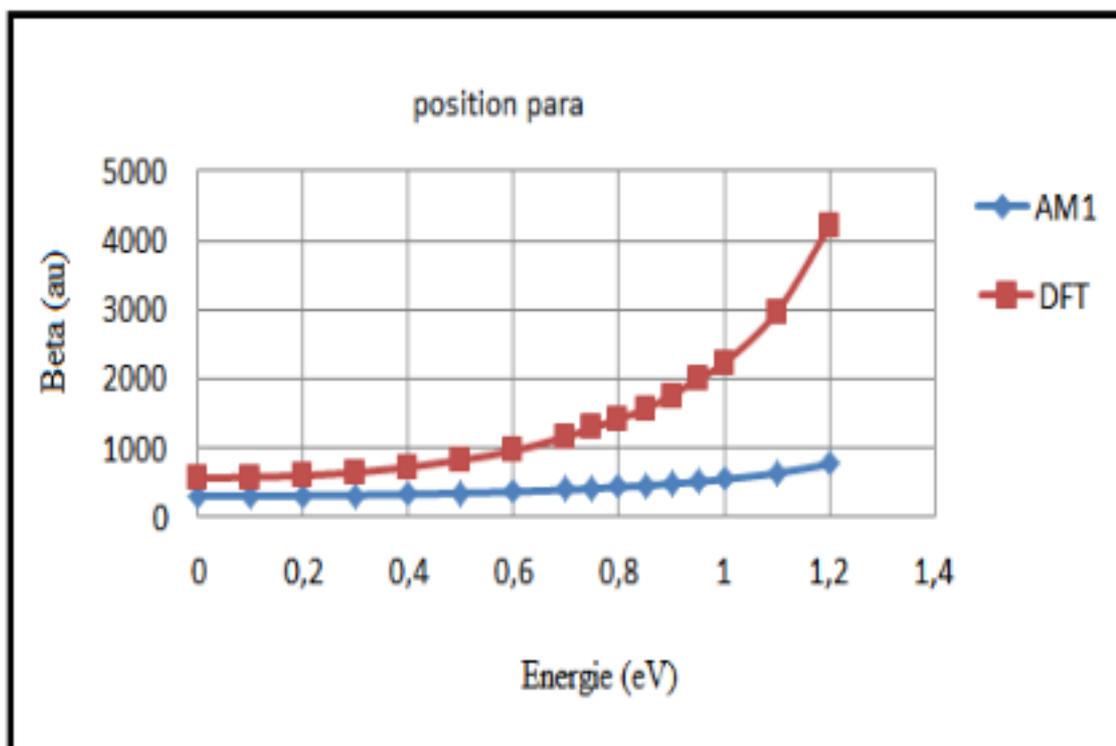


Figure. III.11. Calcul AM1 et DFT d'hyperpolarisabilité de molécule M2.

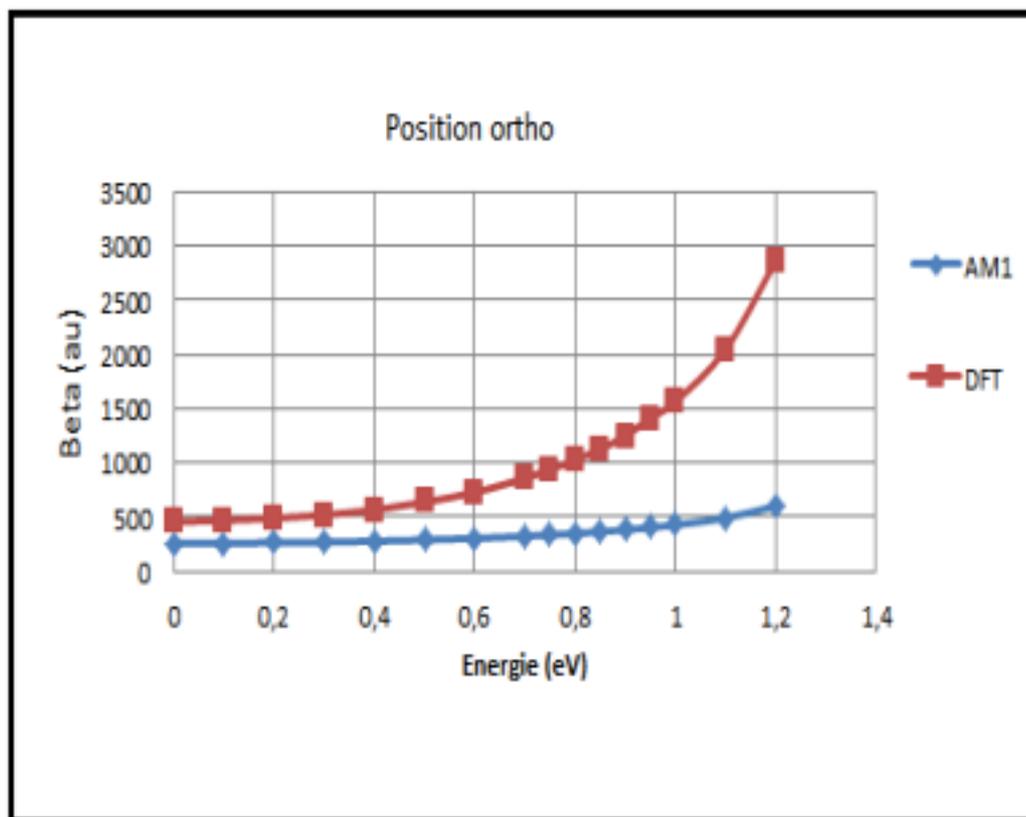
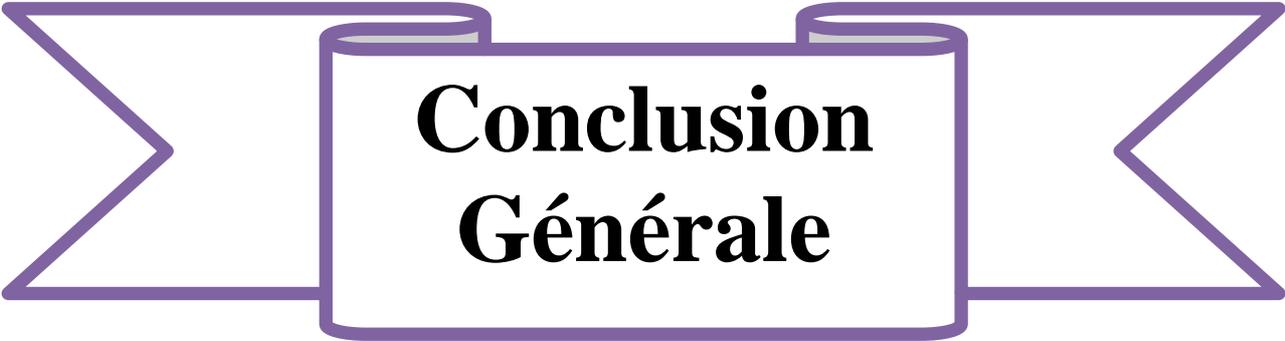


Figure. III.12. Calcul AM1 et DFT d'hyperpolarisabilité de molécule M3.

Les résultats des calculs théoriques de l'hyperpolarisabilité β sont meilleurs en utilisant la géométrie DFT. Cette dernière donne des structures plus planes que la géométrie AM1. Elle conduit à des valeurs de β pour toutes les énergies presque deux fois plus fortes pour ces molécules. Seuls les composés contenant les radicaux (donneurs, attracteurs) forts possèdent les polarisations les plus élevées. On peut considérer que l'effet de la méthode de calcul sur les valeurs d'hyperpolarisabilité β des molécules vient en second lieu après la force du groupement fixé sur l'extrémité de la molécule.

Références

- (1). Y. Daoudi, P. J. Bonifassi, *Curent Frend in Computational Chemistry*, (1999).
- (2). M.J.S. Deward, *J. Mol.Struct*, 100,41, (1983).
- (3). M. Dupuis.J.A. Montgomery, *J. Comput.* 14. 1347. (1993).
- (4). S. P. Karna, P.N. Prasad and M. Dupuis, *J.Chem.Phys.*94.1171. (1991).
- (5). H. A. Kurtz, *Int, J. Quantum Chemistry Symp*, 24.791. (1990).
- (6). H. Sekino, R.J. Barlet, *J. Chem. Phys*, 85, 976, (1986).
- (7). H. Sekino, *Can, J. Chem*, 70, 677, (1992).
- (8). S.P. Karma, A. T.Yees, *Nonlinear Optical Materials*, American Chemical Society.(1996).



**Conclusion
Générale**

Durant ce travail nous avons présenté une étude théorique sur l'optique non linéaire et ces effets. L'un des principaux intérêts de l'optique non linéaire est précisément de fournir des mécanismes physiques permettant d'accéder à ce vaste domaine. C'est particulièrement vrai lorsque l'on utilise un laser femto seconde, qui permet de disposer aisément d'impulsions de forte puissance rendant les processus non linéaires remarquablement efficaces.

Les propriétés non linéaires quadratiques photo induites ont des grandeurs comparables à celles qui sont induites dans les couches organiques par des méthodes de polarisation sous champ électrique. Les paramètres clés permettant une polarisation tout-optique efficace du matériau sont le squelette moléculaire, la planéité de la molécule, la conjugaison et la position des groupements. En effet, les expériences menées jusqu'à maintenant nécessitaient l'ajustement de tous ces paramètres.

L'objectif de cette étude est la recherche de l'origine des non-linéarités optiques du deuxième ordre dans des composés organiques. Nous avons fait une étude de simulation par deux méthodes géométriques DFT et AM1 sur le programme Spartan. L'optimisation de paramètres de position de groupement vis-à-vis le cycle benzène est très importante pour l'obtention d'une efficacité de polarisation remarquable et de faciliter le transfert de charge intramoléculaire.

Nos travaux antérieurs avaient démontré le rôle majeur des interactions intramoléculaire sur les propriétés optiques non linéaires. Cette étude à transfert de charge du deuxième ordre pour le composé acide hydroxy-benzoïques a permis de vérifier les résultats obtenus pour les systèmes push-pull. La position para du groupement montre un transfert de charge linéaire sur un angle droit alors que les deux autres positions vont inclinées cette polarisation et diminué le transfert de charge intramoléculaire au côté attracteur.

Nos perspectives sont basées à envisager la possibilité de continuer à modifier les systèmes conjugués étudié en changeant la chaîne de conjugaison, les groupes donneurs et accepteurs d'électrons, et suggère que ces systèmes peuvent s'avérer importants comme candidats pour une variété d'applications en photonique et optoélectronique.

Etude de L'hyperpolarisabilité quadratique d'un noyau benzénique disubstitué de type push-pull.

ملخص:

لقد قمنا بدراسة بعض خصائص الضوئية غير خطية لي إحدى مركبات العضوية ذات خاصية الدفع وال جذب حمض هيدروكسيبنزنونيك.

لهذه الدراسة استخدمنا طريقتين AM1 و DFT لحساب أثار موقع الجذور في حلقة البنزان. وقد اثبتت النتائج البحث الي ان موقع بارا في حلقة البنزان افضل من موقعين اخرين اورتو و ميتا مما يرشحها إلي استخدامهما في مجال التطبيقات اللاخطية الضوئية. الكلمات المفتاحية : اللاخطية، المركبات العضوية، موقع بارا.

Résumé :

Nous avons étudié certaines propriétés optiques non linéaires, l'un des compose organique de types push-pull acide hydroxybenzanoïque, Pour cette étude, nous avons utilisé deux méthodes DFT et AM1 pour calculer les effets de la localisation (position) de racines (groupements) sur le cycle benzène.

Les résultats des recherches ont démontré que la position para dans le cycle benzène était meilleur que les deux autres positions Ortho et Méta, ce qui suggère qu'il serait à utiliser dans le domaine des applications de l'optique non linéaire.

Mots-clés : Composés organiques, non linéaires, site para.

Abstract:

We have to studies some nonlinear optical properties, one of composed organic push-pull types acid hydroxybenzanoïque, in this study, we used both the DFT and AM1 methods to calculate and display the effects from the location of the site and the groups position via the cycle benzene.

The results of the research showed that the position para in the cycle benzene was better than the two other positions Ortho and Meta, which suggests that it would be for use in the field of nonlinear optics applications.

Keys words: Nonlinear, Organic compound, site para.