

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

Mise en place de l'expérience d'absorption transitoire femtoseconde et son application sur des dérivés du pérylène diimide

par
Paul-Ludovic Karsenti

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

Novembre, 2008

© Paul-Ludovic Karsenti, 2008.



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Mise en place de l'expérience d'absorption transitoire femtoseconde et son application sur des dérivés du pérylène diimide

présenté par:

Paul-Ludovic Karsenti

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Sjoerd Roorda,	président-rapporteur
Carlos Silva,	directeur de recherche
Joëlle Margot,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Cet ouvrage consiste en la mise en place d'une expérience d'absorption transitoire (TA) femtoseconde et en son application sur un semi-conducteur organique, le EPPTC (un dérivé de pérylène tétracarboxydiimide). Le système laser, le montage expérimental et les procédures utilisés afin de réduire le bruit des signaux détectés y sont décrits. La réduction du bruit repose sur l'application d'algorithmes et de critères de rejet appliqués aux impulsions laser mesurées en temps réel. Le montage et la programmation de l'expérience nous permettent d'acquérir des spectres en mode spectral et en mode cinétique avec une résolution d'environ 150 fs. L'expérience d'absorption transitoire (TA) femtoseconde est appliquée au EPPTC dans une solution de chloroforme et à l'état solide. En solution, la présence de dimères de EPPTC ainsi que ses différents niveaux d'énergie sont identifiés et observés. Dans la plage spectrale d'absorption et d'émission, on observe le photo-blanchiment de l'état fondamental $P - P$ et l'émission stimulée de la transition radiative $P - P^* \rightarrow P - P$. L'état excité $P - P^*$ possède un temps de vie d'environ 1 ns à faible fluence d'excitation. On observe aussi de l'absorption photoinduite à partir des radicaux anions de EPPTC présents dans l'état $P^+ - P^-$ entre 640 et 1020 nm. L'état $P^+ - P^-$ possède un temps de vie en solution d'environ 1,6 ns à faible fluence, mais atteint 2,9 ns à forte fluence. La génération des radicaux de EPPTC se fait à partir de la désexcitation de l'état $P - P^*$ en des temps inférieurs à 4 ps. Une seconde absorption photoinduite est observée entre 370 et 440 nm et est attribuée aux transitions des états $P - P^*$ et $P^+ - P^-$ à un état de plus haute énergie. Finalement, les spectres obtenus à partir d'échantillons à l'état solide démontrent de façon qualitative les dynamiques du système et mettent en évidence certains problèmes liés à la conception de l'expérience. Plus particulièrement, afin d'augmenter la sensibilité de l'expérience, nous suggérons une modification du parcours optique de la pompe et un élargissement du spectre de la sonde.

Mots clés: dispositif laser femtoseconde, spectroscopie femtoseconde, absorption transitoire, semi-conducteur organique, pérylène, séparation de charges.

ABSTRACT

This work shows the construction of a femtosecond transient absorption (TA) experiment and its application to an organic semiconductor, the EPPTC (a perylene tetracarboxydi-imide derivative). The laser system, the experimental set-up and procedures for noise reduction discussed. The noise reduction is based on algorithms and rejection criteria applied to the pulse-to-pulse measurements. The program and the experimental set-up allow us to run the experiment in spectrum and kinetic mode with an approximate time resolution of 150 fs. The TA experiment is used to probe EPPTC samples in solution and on films. The results shows the presence of EPPTC dimer in the chloroform solution and allow us to identify the different related excited states. We see over the spectral range of the absorption and emission energies the ground-state bleach of the $P - P$ state and the stimulated emission of the radiative transition $P - P^* \rightarrow P - P$. The lifetime of the excited state $P - P^*$ was determined to be around 1 ns at low excitation fluence. A photo-induced absorption from EPPTC anions is observed between 640 and 1020 nm. The anion radical comes from the charge separation of the state $P - P^*$ to the state $P^+ - P^-$ in less than 4 ps. The charge-separated state is found to have a lifetime of 1.6 ns at low fluence and 2.9 ns at high fluence. Another photo-induced absorption was observed between 370 et 440 nm and is attributed to the transitions from the states $P - P^*$ and $P^+ - P^-$ to a higher energy state. Finally, the EPPTC film TA measurements allow us to see qualitatively the dynamics at the solid state and hi-light some flaws in the conception of the experiment. More precisely, for the experiment to be more sensitive, the optical arm of the pump need some modifications and the white-light continuum need to be broadened.

Keywords: femtosecond laser facility, femtosecond spectroscopy, transient absorption, organic semiconductor, perylene, charge separation.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES ANNEXES	xi
LISTE DES SIGLES	xii
DÉDICACE	xiii
REMERCIEMENTS	xiv
AVANT-PROPOS	xv
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : CADRE THÉORIQUE	3
2.1 Bref historique	3
2.2 Semi-conducteurs organiques	4
2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	5
2.4 Théorie des orbitales moléculaires de Hückel	6
2.5 Excitations neutres et chargées	10
2.5.1 Moment angulaire intrinsèque de l'exciton	11
2.6 Interactions avec la lumière	14
2.6.1 Absorption	14
2.7 Processus de relaxation et transfert d'énergie de l'état excité	19

2.7.1	Émission stimulée	20
2.7.2	Fluorescence	20
2.7.3	Phosphorescence et transition inter-système	22
2.8	Interactions inter-moléculaires	23
2.9	Élargissement spectral	23
2.10	Conclusion	24
CHAPITRE 3 : L'EXPÉRIENCE D'ABSORPTION TRANSITOIRE FEM- TOSECONDE		25
3.1	Principe de l'expérience d'absorption transitoire	25
3.1.1	Anisotropie	29
3.2	Montage expérimental	32
3.2.1	L'oscillateur	32
3.2.2	Le <i>Dragon</i>	35
3.2.3	Bras de la pompe	38
3.2.4	Bras de la sonde	40
3.3	Acquisition et traitement des données	47
3.4	Conclusion	53
CHAPITRE 4 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX		55
4.1	Propriétés de dérivés du pérylène tétracarboxydiimide	55
4.2	Absorption transitoire de EPPTC en solution	56
4.2.1	Absorption transitoire en mode spectral	58
4.2.2	Absorption transitoire en mode cinétique	64
4.3	Absorption transitoire de films de EPPTC	70
4.4	Conclusion	73
CHAPITRE 5 : CONCLUSION		75
BIBLIOGRAPHIE		78

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Tableau présentant les caractéristiques des continuums créés dans différents matériaux à partir d'impulsions femtoseconde à 780 nm (tiré de l'article [28]) où $\Delta\omega_+$ est la largeur des spectres obtenus	42
4.1	Temps de vie τ du signal transitoire du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) à 390 nm, 490 nm, 575 nm et 705 nm pour deux fluences d'excitation.	66
4.2	Temps de vie τ_1 et τ_2 du signal transitoire du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) à 390 nm, 490 nm, 575 nm et 705 nm pour deux fluences d'excitation.	69

LISTE DES FIGURES

2.1	Orbitales σ , σ^* , π et π^* de la molécule d'éthène (figure adaptée de [13]).	4
2.2	Diagramme des niveaux d'énergie en fonction du nombre d'atomes de carbone formant la molécule.	9
2.3	Niveaux d'énergie de l'exciton et des polarons dans les systèmes conjugués.	11
2.4	Diagramme de Jablonski partiel d'un système conjugué.	19
2.5	Les énergies potentielles des niveaux électroniques et vibrationnels d'une molécule en fonction de la coordonnée de configuration.	21
3.1	Photoblanchiment de l'état fondamental dans une expérience pompe-sonde.	26
3.2	Montage optique de l'oscillateur.	30
3.3	Montage optique de l'oscillateur.	33
3.4	Montage optique de l'amplificateur <i>Dragon</i> de <i>KMLabs</i>	35
3.5	Processus d'amplification de l'impulsion femtoseconde où : a montre l'impulsion à la sortie de l'oscillateur, b de l'étireur, c de l'amplificateur et d du compresseur.	38
3.6	Montage optique des bras de pompe et de sonde.	40
3.7	Spectre de la lumière blanche générée dans du CaF_2 en fonction de la puissance incidente mesurée à 1 kHz pour la gamme complète de puissance (a) et la région d'intérêt (b).	43
3.8	Modes de la lumière blanche générée dans du CaF_2 en fonction de la puissance incidente (les puissances sont dans l'ordre : 1 mW, 1,4 mW, 1,6 mW, 2 mW et 3 mW).	43
3.9	Mesures du profil spatial de la pompe (en rouge) et de la sonde (en bleu) à l'échantillon.	45
3.10	Mesure de corrélation croisée de la pompe et de la sonde à l'échantillon.	47

3.11 Synchronisation des différentes composantes nécessaire à l'acquisition des données dans l'expérience TA.	48
3.12 Variance et écart pic à pic maximal du signal transitoire $\Delta T/T$ en fonction du nombre de mesures accumulées N_{acc} — la variance et l'écart pic à pic sont obtenus à partir d'un ensemble de 1000 valeurs du signal $\Delta T/T$ calculé pour N_{acc} mesures.	51
3.13 Décalage temporel des composantes spectrales de la lumière blanche.	53
4.1 La structure chimique et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO d'une molécule de EPPTC.	56
4.2 Spectres d'absorption et d'émission de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L).	57
4.3 Dépendance en fluence des maxima de signaux transitoires à 390 nm, 490 nm, 575 nm et 705 nm de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L).	57
4.4 Spectres d'absorption transitoire (en vert) de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) 1 ps après l'excitation pour deux énergies d'excitation (465 nm et 545 nm), spectres d'absorption (en bleu) et d'émission (en rouge) de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) ainsi que le spectre d'absorption d'anions (en noir) de EPPTC créés par processus électrochimiques (tiré de la référence [33]).	59
4.5 Absorption transitoire en mode spectral du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) 1 ps (en bleu), 100 ps (en vert) et 1000 ps (en rouge) après une excitation à 465 nm (haut de la figure) ou 545 nm (bas de la figure).	60
4.6 Spectres d'absorption transitoire des signaux de polarisations parallèles et perpendiculaires à la pompe pour deux longueurs d'onde d'excitation (490 nm et 545 nm) et trois délais pompe-sonde (1 ps, 100 ps et 1000 ps) du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L).	62

4.7	Spectres d'anisotropie du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) pour deux longueurs d'onde d'excitation (490 nm et 545 nm).	63
4.8	Absorption transitoire en mode cinétique du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) à 390 nm, 490 nm, 575 nm et 705 nm pour deux fluences d'excitation.	65
4.9	Diagramme des niveaux d'énergie d'un dimère de EPPTC en solution ($P - P$ est le dimère dans l'état fondamental, $P - P^*$ son premier état excité, $P^+ - P^-$ l'état de charges séparées et X , un état inconnu).	67
4.10	Absorption transitoire en mode cinétique du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) à 390 nm, 490 nm, 575 nm et 705 nm pour deux fluences d'excitation.	68
4.11	Relaxation de l'anisotropie suite à l'excitation à 490 nm ($1800 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L).	69
4.12	Spectres d'absorption et d'émission de films de EPPTC en fonction de l'épaisseur du film ainsi que ceux de EPPTC en solution (figure tiré de la référence [29]).	71
4.13	Absorption transitoire résolue en temps d'un film de EPPTC (cercles bleus et rouges) et (triangles verts) de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) sondés à 490 nm et à 720 nm pour différentes fluences d'excitation.	72

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Schéma complet du montage optique de l'expérience d'absorption transitoire	xvi
-------------------	---	------------

LISTE DES SIGLES

APO	amplificateur paramétrique optique
BO	Born-Oppenheimer
CG	Clebsch-Gordon
EPPTC	N,N'-bis(1-éthylpropyl)-3,4,9,10-pérylène-tétracarboxydiimide
FC	Frank-Condon
HOMO	plus haute orbitale moléculaire occupée
LUMO	plus basse orbitale moléculaire inoccupée
OD	densité optique
OFET	transistor organique à effet de champ
OLED	diode électro-luminescente
OMH	orbitale moléculaire de Huckël
OPVC	cellule photovoltaïque organique
PA	absorption photo-induite
PB	photo-blanchiment
PDI	pérylène tétracarboxydiimide
SE	émission stimulée
TA	absorption transitoire

À ma mère, bien entendu...

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Carlos Silva qui non seulement a bien voulu m'accepter au sein de son groupe de recherche, mais m'a aussi encadré tout au long de ma maîtrise. De par son expertise tant au niveau théorique qu'expérimental, il a su m'apporter de précieux conseils et enseignements. C'est grâce à son appui et à sa compréhension que j'ai pu compléter ce mémoire.

Je remercie du fond du coeur Mathieu Perrin et Jean-François Glowe pour leur support et conseils du point de vue académique, scientifique et personnel. Plus que tout, leur amitié a rendu le travail quotidien en laboratoire beaucoup plus agréable, enrichissant et parfois même, ludique.

Merci infiniment à Robert Rinfret pour sa participation à toutes les étapes de la mise en place du laboratoire de recherche LEMPSU. Sans lui, aucun des laboratoires du groupe de matières condensées ne serait fonctionnel. Son travail nous est essentiel à tous.

Je désire aussi remercier le personnel du groupe de matières condensées, du Département de physique et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de cet ouvrage.

Enfin, un immense merci à ma famille et à mes amis.

AVANT-PROPOS

À mon arrivée dans le groupe de recherche de Carlos Silva, le laboratoire n'était encore qu'un simple local fraîchement peinturé. Mon mandat à la maîtrise était de mettre sur pied une expérience d'absorption transitoire femtoseconde et d'obtenir des résultats démontrant son bon fonctionnement. Pour ce faire, il m'a fallu non seulement installer, comprendre et programmer les différents appareils qui composent maintenant notre laboratoire, mais surtout créer le montage optique et le programme en langage Labview de l'expérience d'absorption transitoire. Il s'agissait finalement de tester l'expérience en obtenant des résultats expérimentaux à partir d'échantillons. La recherche en physique expérimentale étant ce qu'elle est, aucune de ces étapes ne s'est faite sans embûches. Suite à la réception et à l'installation des composantes du laboratoire, nous avons eu de nombreux problèmes avec certains appareils qui ont paralysé le laboratoire. J'ai donc travaillé au diagnostic et à la réparation du système laser pendant plus d'un an pour enfin le rendre fonctionnel. Parallèlement, j'ai pu concevoir la majeure partie du programme de l'expérience en m'appuyant sur des simulations. De nombreux changements et optimisations au programme ont toutefois été apportés suite à la confrontation des simulations à l'expérience réelle. Enfin, j'ai dû faire face à des complications concernant les échantillons à analyser. En effet, certaines particularités physiques des deux premiers échantillons m'ayant été assignés, des dérivés du sel de magnus et d'autres de polystanane, ont rendu l'obtention de résultats impossible. Heureusement, un troisième type d'échantillon dérivé du pérylène tétracarboxydiimide m'a permis d'obtenir des résultats positifs confirmant ainsi la validité de l'expérience. Malgré tous ces contretemps, la caractérisation de l'expérience et les données expérimentales nécessaires à la rédaction de ce mémoire ont été obtenues avec succès.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Les semi-conducteurs organiques sont des matériaux très prometteurs pour la construction de composantes électroniques. Étant donnée la complexité de leur structure, la physique sous-jacente demande toutefois à être approfondie. Afin de mieux les comprendre et les caractériser, la spectroscopie femtoseconde est un excellent outil pour sonder les processus ultra-rapides y prenant cours. Plus particulièrement, l'absorption transitoire femtoseconde est une expérience qui permet de caractériser les populations excitées dans ce type de matériau.

Nous commencerons ce mémoire par un survol de la physique des semi-conducteurs organiques. Le cadre théorique présenté est loin d'être exhaustif, mais il permettra de mieux cerner les enjeux, la complexité et l'intérêt de ces matériaux pour l'électronique. Nous verrons plus en détails ce qui rend possible leurs propriétés électroniques et les différentes excitations qui peuvent être créées dans ces matériaux. Les processus d'interaction des semi-conducteurs organiques avec la lumière seront aussi adressés dans le but de mieux comprendre les processus d'excitation, mais aussi pour justifier et établir les bases de leur caractérisation par spectroscopie femtoseconde.

Puisque nous avons eu à mettre sur pied le montage complet de l'expérience d'absorption transitoire ainsi que la programmation qu'elle nécessite, la section expérimentale est le corps de cet ouvrage et ce chapitre représente la majeure partie du travail effectué dans le cadre de cette maîtrise. Les fondements et principes de l'expérience d'absorption transitoire seront abordés pour mettre en valeur les informations qui peuvent en être soutirées et justifier la disposition du montage expérimental. Nous passerons donc en revue chacune des composantes et expliquerons la physique du système laser femtoseconde. L'obtention d'impulsions femtoseconde n'est qu'une petite partie du montage expérimental et nous décrirons les étapes subséquentes qui permettent la réalisation de l'expérience d'absorption transitoire femtoseconde. Cette expérience repose sur la détection de petites différences dans l'absorption des échantillons dans de courts laps de

temps. Elle nécessite par conséquent une programmation imposante ainsi qu'un traitement des données avant l'obtention de résultats. La programmation de l'expérience faite ne sera pas discutée directement et nous nous contenterons de résumer les méthodes d'acquisition et de réduction de bruit.

Nous mettrons finalement à l'essai l'expérience d'absorption transitoire femtoseconde à partir d'échantillons dérivés du pérylène tétracarboxydiimide. Ainsi, nous pourrions vérifier la validité de l'expérience tout en caractérisant les populations excités dans ce matériau. L'analyse de ces composés est faite dans un premier temps pour des échantillons en solution et nous chercherons à démontrer les propriétés électroniques pour un faible couplage inter-moléculaire. Des résultats sur des films seront ensuite présentés afin de rendre compte des particularités des dynamiques électroniques pour des échantillons à l'état solide.

Le but de ce travail consiste à mettre en lumière les réussites, les échecs et les limites de l'expérience d'absorption transitoire telle que conçue. À partir des résultats obtenus pour des échantillons de pérylène tétracarboxydiimide et en se référant à la façon dont nous avons monté l'expérience, nous pourrions proposer des améliorations à mettre en place quant au montage expérimental ou au traitement des données.

CHAPITRE 2

CADRE THÉORIQUE

2.1 Bref historique

Les plastiques électroniques, aussi appelés semi-conducteurs organiques, sont plus populaires que jamais. L'intérêt pour ces matériaux provient autant des industries que du milieu universitaire. Le faible coût, la facilité à les produire et à les manipuler ainsi que la flexibilité dont peuvent bénéficier ces matériaux figurent au chapitre des motivations pour le secteur industriel. Du point de vue académique, on cherche à comprendre la physique sous-jacente aux systèmes complexes que sont les agglomérats de molécules, les polymères ou toute autre structure organique possédant des caractéristiques étonnamment similaires à celles des semi-conducteurs inorganiques. Les recherches sur les semi-conducteurs organiques existent cependant depuis plus d'un siècle. En effet, des études sur la photo-conductivité de cristaux d'anthracène ont été réalisées dès le début du siècle dernier [1, 2]. La découverte de l'électroluminescence de cristaux moléculaires dans les années 1960 a ensuite alimenté la recherche sur les matériaux organiques. Ces recherches ont permis de comprendre les bases de la photo-excitation et du transport de charge dans les matériaux organiques [3]. Les premières cellules photovoltaïques (OPVCs) et diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) ont alors vu le jour, mais de sérieuses difficultés restaient à surmonter. En effet, des problèmes de stabilité, d'efficacité, de durabilité et de reproductibilité freinaient l'étude et l'implémentation des semi-conducteurs organiques dans des dispositifs fonctionnels et viables. Dans les années 1970, maintes recherches sur les semi-conducteurs organiques dopés et la synthèse contrôlée de polymères conjugués ont enfin permis les premières applications des matériaux organiques notamment comme photo-récepteurs en électro-photographie [4]. C'est cependant à la fin des années 1980 que l'on entrevoit le plein potentiel des semi-conducteurs organiques avec la conception d'une cellule photovoltaïque efficace comportant une jonction p-n [5], le premier transistor à couches minces organique [6] et la démonstration des OLEDs de

haute performance à partir de couches moléculaires [7] ou de polymère conjugués [8]. La recherche intensive, tant universitaire qu'industrielle, sur les matériaux organiques a aujourd'hui permis la commercialisation d'écrans à OLEDs et on prévoit celle de dispositifs utilisant des OPVCs et des transistors organiques à effet de champ (OFETs) d'ici quelques années.

Les sections qui suivent présentent le cadre théorique de la physique des semi-conducteurs organiques en s'appuyant sur les références [9–12].

2.2 Semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques sont des systèmes conjugués caractérisés par un réseau d'atomes, généralement le carbone, dont les liaisons simples et doubles s'alternent. La conjugaison présente sous cette configuration réfère à la délocalisation des électrons à travers l'ensemble du système. La configuration électronique élémentaire du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$. Dans les systèmes conjugués, les orbitales $2s^2$ et $2p^2$ sont hybridées en orbitales $2sp^2$ qui, liées entre elles ou avec des orbitales $1s$ de l'hydrogène, forment des liaisons σ (voir figure 2.1) composant le squelette de la molécule. Les électrons p_z des

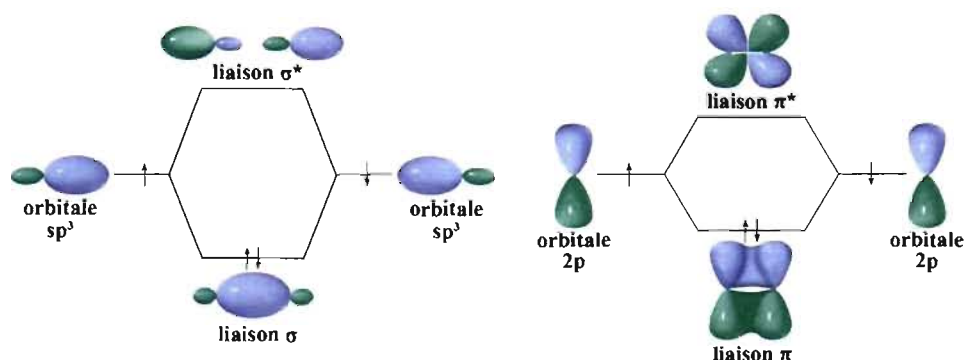


Figure 2.1 – Orbitales σ , σ^* , π et π^* de la molécule d'éthène (figure adaptée de [13]).

atomes de carbone adoptent alors des orbitales orientées perpendiculairement au plan du système qui, en se chevauchant, forment des liaisons π liantes. Une liaison π^* antiliante est en général plus énergétique et ne sera pas favorisée. Même si elles donnent une rigidité à la molécule, les liaisons π formées sont considérablement moins fortes

que les liaisons σ . Par conséquent, l'excitation de plus faible énergie dans les systèmes conjugués est la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ se situant entre 1,5 et 3 eV. Cette plage énergétique correspond à l'absorption ou l'émission de lumière dans les fréquences du visible. Les propriétés électroniques d'un système conjugué dépendent de plusieurs facteurs, dont le degré de délocalisation des électrons π .

On divise généralement les semi-conducteurs organiques en deux grandes classes : les molécules de poids relativement faible (dimères et oligomères conjugués) et les polymères conjugués. La manière dont les orbitales se couplent afin de former des liaisons π , ainsi que l'impact de ces liaisons sur les propriétés optiques et électroniques des matériaux organiques sont l'objet de la suite de ce chapitre.

2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

La spectroscopie repose sur l'induction de transitions entre différents états quantiques d'atomes ou de molécules dans le but d'obtenir des informations sur l'échantillon. Afin de prédire et de comprendre le spectre d'un système conjugué, il est nécessaire de calculer ses états et fonctions propres à partir de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(q_i, q_\alpha) = E\Psi(q_i, q_\alpha) \quad (2.1)$$

où q_i et q_α sont respectivement les coordonnées des électrons et des ions. En négligeant les interactions relativistes, l'opérateur Hamiltonien d'une molécule est exprimé :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (2.2)$$

Les termes de l'équation 2.2 sont, dans l'ordre : énergie cinétique des ions, énergie cinétique des électrons i , répulsion coulombienne entre ions α et β , attraction coulombienne électrons-ions et finalement, interaction inter-électronique. On s'aperçoit que le calcul des énergies et des états propres d'une macromolécule devient impossible à résoudre analytiquement. Des approximations doivent donc être faites afin de réduire le nombre

d'interactions ou pour permettre la séparation de l'équation de Schrödinger en plusieurs parties distinctes. L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) est la plus fondamentale et permet de traiter séparément la partie électronique et la partie nucléaire de l'Hamiltonien. Cette réduction est justifiée par les vitesses des processus en jeu. En effet, en considérant la masse d'un électron et celle du noyau, le premier se déplace beaucoup plus rapidement que le dernier. On estime alors que le noyau demeure fixe pendant une transition électronique. L'équation de Schrödinger peut ainsi se réduire à :

$$[\mathbf{H}_{\text{élec.}} + V_{\text{nuc.}}(q_{\alpha})]\Psi(q_i) = E\Psi(q_i) \quad (2.3)$$

où $V_{\text{nuc.}}(q_{\alpha})$ est le potentiel nucléaire supposé constant. Puisqu'ajouter une constante à un opérateur ne modifie pas les fonctions propres, on peut simplement calculer la partie électronique et ensuite additionner le potentiel nucléaire aux états propres d'énergie. L'Hamiltonien 2.2 ne contient ainsi plus l'énergie cinétique nucléaire et tous les paramètres des noyaux α et β peuvent être considérés constants. Malgré cette simplification considérable du problème, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger pour des systèmes conjugués nécessite d'autres approximations.

2.4 Théorie des orbitales moléculaires de Hückel

Le modèle des orbitales moléculaires de Hückel (OMH) est, bien que simpliste, une excellente façon de comprendre la structure électronique des systèmes conjugués et l'origine des orbitales π liantes et π^* antiliantes. Dans son formalisme, on néglige les interactions entre les électrons, les interactions électrons-noyaux et on fixe le potentiel internucléaire à zéro. L'approche de Hückel fait l'approximation de BO, c'est-à-dire qu'elle ne considère que les orbitales formant les liaisons π tandis que les liaisons σ ne servent qu'à définir la structure rigide de la molécule. Afin d'obtenir l'orbitale moléculaire d'un système, on suppose qu'elle résulte d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques des atomes qui le compose, soit l'orbitale $2p_z$ de chaque atome de carbone. L'éthylène ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) est la molécule la plus simple permettant d'illustrer le modèle OMH. Soit Ψ l'orbitale moléculaire et ϕ_1, ϕ_2 les orbitales atomiques $2p_z$ des deux atomes de carbone.

On définit l'orbitale moléculaire comme :

$$|\Psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle \quad (2.4)$$

où c_1 et c_2 sont des coefficients complexes. Pour que Ψ soit un vecteur propre de l'Hamiltonien H avec comme valeur propre E , on obtient les conditions :

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | H | \Psi \rangle &= E \langle \phi_i | \Psi \rangle \quad i = 1, 2 \\ \sum_{j=1}^2 c_j \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle &= E \sum_{j=1}^2 c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (2.5)$$

On doit donc résoudre le système d'équations :

$$\begin{aligned} c_1 (\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle - E \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle) + c_2 (\langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle - E \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle) &= 0 \\ c_1 (\langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle - E \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle) + c_2 (\langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle - E \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle) &= 0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

En considérant les atomes comme étant identiques, les intégrales de Coulomb et les intégrales de résonance sont respectivement :

$$\begin{aligned} \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle &= \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle = \alpha \\ \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle &= \langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle = \beta \end{aligned} \quad (2.7)$$

On pose alors que les fonctions d'onde ϕ_i et $\phi_{j \neq i}$ sont orthogonales, ou autrement dit qu'elles ne se chevauchent pas, pour obtenir :

$$\begin{aligned} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle &= \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = 1 \\ \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle &= \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

En remplaçant les résultats obtenus en 2.7 et 2.8 dans le système d'équation 2.6, on obtient :

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) &= 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Ce qui donne sous forme matricielle :

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & \beta \\ \beta & (\alpha - E) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.10)$$

Ce système n'admet de solutions autres que $c_1 = 0$ et $c_2 = 0$, uniquement lorsque l'énergie E vérifie :

$$(\alpha - E)^2 = \beta^2 \quad (2.11)$$

On impose les conditions de normalisation pour deux atomes identiques :

$$\begin{aligned} |c_1|^2 + |c_2|^2 &= 1 \\ |c_1|^2 &= |c_2|^2 \\ c_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} ; \quad c_2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (2.12)$$

À partir des résultats 2.11 et 2.12, on obtient finalement les vecteurs propres et les valeurs propres du dimère :

$$\begin{aligned} E &= \alpha \pm \beta \\ \Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 \pm \phi_2) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Les paramètres β et α sont négatifs car ils représentent respectivement l'énergie d'un électron dans l'orbitale $2p_z$ et celle d'un électron participant à une liaison. Par conséquent, la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) est $\alpha + \beta$ avec comme vecteur propre $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$. Cet état du système correspond à l'orbitale liante π . Le premier

état excité (LUMO pour "lowest unoccupied molecular orbital") est $\alpha - \beta$ avec comme vecteur propre $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$ correspondant à l'orbitale antiliante π^* . La méthode OMH

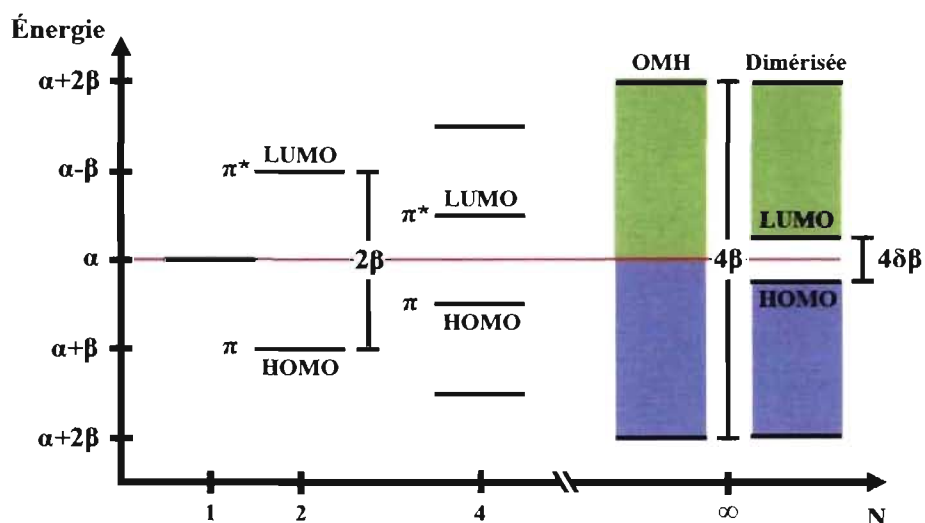


Figure 2.2 – Diagramme des niveaux d'énergie en fonction du nombre d'atomes de carbone formant la molécule.

permet donc de prédire le nombre d'états et leurs conformations pour un système conjugué donné. Le fait de supposer l'orbitale moléculaire comme étant une combinaison linéaire des orbitales atomiques orthogonales implique que le nombre d'états propres est égal au nombre d'atomes de carbone dans la molécule. De ce fait, on peut extrapoler le cas du dimère à un quelconque oligomère et même, à la limite, du polymère (voir figure 2.2). Sans entrer dans les détails du calcul, il est possible de démontrer que les énergies permises pour un système conjugué unidimensionnel à N atomes d'orbitales atomiques d'indice k par la méthode OMH sont définies par la relation :

$$E = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi k}{N+1}\right) . \quad (2.14)$$

Puisque l'équation 2.14 possède un maximum et un minimum bien définis et que le nombre d'états accessibles est fonction du nombre d'atomes, l'espacement entre les états d'énergie ne peut que diminuer lorsqu'on augmente N . Autrement dit, la bande inter-

dite, définie comme la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO, décroît avec l'augmentation du nombre d'atomes. Dans le cas limite d'un polymère ($N \rightarrow \infty$), le nombre d'états devient un continuum délimité par les énergies $\alpha + 2\beta$ et $\alpha - 2\beta$. Bien que la méthode OMH permette de mieux comprendre la notion d'orbitales liantes et antiliantes, elle n'est pas adéquate pour un polymère puisqu'il est en vérité un semi-conducteur [14]. Pour obtenir un modèle plus réaliste, il faut, entre autres, considérer les interactions électrons-phonons et inter-électroniques. Dans le modèle de Peierls, la dégénérescence des niveaux d'énergie mène à une alternance des longueurs de liaisons. Les atomes ne sont plus équidistants et cette dimérisation provoque la séparation des orbitales HOMO et LUMO (voir figure 2.2). Le modèle Su-Schrieffer-Heeger [15] considère l'interaction d'un mode normal de vibration avec les électrons π et rend aussi compte d'une bande interdite dans les polymères.

2.5 Excitations neutres et chargées

Les orbitales moléculaires d'un système conjugué au repos sont remplies jusqu'à l'orbitale HOMO. Le premier état excité, noté $1B_u$, vient de la promotion d'un électron de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO laissant un trou dans la première. La paire électron-trou interagit de façon coulombienne et forme une quasi-particule nommée exciton. Cette excitation neutre a pour effet de changer l'alternance des liaisons et crée un excès d'énergie localisé. La molécule adopte donc rapidement une nouvelle configuration structurale afin de minimiser son énergie. Cette reconfiguration géométrique est locale dans le cas d'une grande molécule mais peut affecter l'ensemble d'une petite molécule. Par convention, dans le cas d'une petite molécule isolée, on ne parle généralement plus d'un exciton, mais plus simplement d'une excitation moléculaire. L'énergie de liaison de l'exciton et la déformation structurale qu'il provoque abaissent l'énergie de l'état excité dans la bande interdite (voir figure 2.3). L'étendue de l'exciton r_b est inversement proportionnelle à l'énergie de couplage E_b entre l'électron et le trou qui peut s'exprimer comme :

$$E_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_b} \quad (2.15)$$

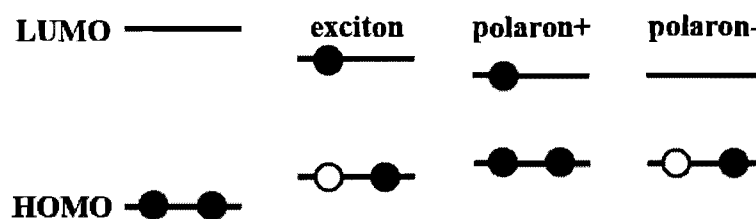


Figure 2.3 – Niveaux d'énergie de l'exciton et des polarons dans les systèmes conjugués.

Dans les semi-conducteurs inorganiques, la constante diélectrique ϵ_r élevée provoque un faible couplage de l'exciton lui permettant de s'étendre sur tout le réseau. On parle alors d'un exciton de type Wannier-Mott. La faible constante diélectrique des matériaux organiques implique par contre une grande énergie de liaison de l'exciton. Il est alors confiné à une courte distance, généralement de l'ordre du nanomètre, et est nommé exciton de Frenkel. Cette excitation est neutre car la charge nette du système est nulle. La création d'un exciton peut provenir directement de l'absorption de lumière en résonance, du couplage d'un électron de l'orbitale LUMO à un trou de l'orbitale HOMO ou, encore, de l'injection de deux charges opposées dans le réseau se couplant.

On crée une excitation dite chargée en ajoutant ou en enlevant un électron à un système conjugué au repos. La charge, qu'elle soit positive ou négative, se couple aux vibrations moléculaires et déforme la géométrie du réseau afin de minimiser l'énergie du système. La charge et la déformation qui l'accompagne peuvent être considérées comme une quasi-particule, le polaron, qui se déplace le long du réseau. Pour les mêmes raisons que l'exciton, l'énergie du polaron se situe elle aussi dans la bande interdite (voir figure 2.3). Le polaron est le principal porteur de charges dans les semi-conducteurs organiques.

2.5.1 Moment angulaire intrinsèque de l'exciton

L'exciton est composé d'un trou lié par la force de Coulomb à un électron, tous deux de spin $\frac{1}{2}$. Le spin de chaque particule peut adopter une des deux configurations

possibles : \uparrow ou \downarrow . Les possibilités d'agencement du spin de l'électron et du spin du trou sont par conséquent $\uparrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$ et définissent les quatre états de base. Le spin total J de l'exciton et la projection M sur sa base peuvent être définis à partir des coefficients de Clebsch-Gordan (CG) :

$$|J, M\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M\rangle |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \quad (2.16)$$

où $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M\rangle$ est le coefficient de CG, j est le spin d'une particule, m est sa projection et 1, 2 sont les indices les identifiant. Les coefficients CG sont non nuls seulement si $M = m_1 + m_2$ et $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$. Puisque l'équation 2.16 consiste en une transformation de base, on peut l'inverser afin d'obtenir :

$$|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J \langle J, M | j_1, j_2; m_1, m_2\rangle |J, M\rangle \quad (2.17)$$

Pour un exciton, J peut prendre les valeurs 0 ou 1 et, dans ce formalisme, les bases sont redéfinies : $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ et $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$. En appliquant les opérateurs d'échelle ¹ à partir de l'état $|1, 1\rangle$, on obtient les états propres :

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle] \\ |1, -1\rangle &= |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle - |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle] \end{aligned} \quad (2.19)$$

¹Les opérateurs d'échelle sont définis ainsi :

$$\begin{aligned} J_{1\pm} |j_1, m_1\rangle &= \hbar \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} |j_1, m_1 \pm 1\rangle \\ J_{2\pm} |j_2, m_2\rangle &= \hbar \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} |j_2, m_2 \pm 1\rangle \\ J_{\pm} |J, M\rangle &= \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} |J, M \pm 1\rangle \\ J_{\pm} &= J_{1\pm} + J_{2\pm} \end{aligned} \quad (2.18)$$

L'exciton est triplet dans le cas où le spin total $J = 1$ car le sous-espace propre correspondant est de dimension 3. Il est singulet si $J = 0$ car il ne possède qu'un seul état propre. En considérant l'intégrale d'échange, il est possible d'obtenir la différence en énergie entre un exciton triplet et un exciton singulet [16] :

$$\Delta E_e = 2K \quad (2.20)$$

où K est l'énergie d'échange. On comprend mieux cette différence en considérant qualitativement les changements de configurations prenant place dans les deux processus. L'état triplet est contraint d'adopter une orbitale plus éloignée en raison du principe d'exclusion de Pauli. De ce fait, l'écrantage est moins ressenti et l'énergie de liaison est alors supérieure à celle de l'état singulet.

Cette distinction est très importante à considérer dans les processus optiques. Le principe d'exclusion de Pauli impose à deux électrons occupant une même orbitale des projections opposées de spin. Puisqu'une transition radiative ne change pas l'état de spin, l'exciton créé à partir d'un photon doit par conséquent être singulet. L'exciton triplet peut provenir de la recombinaison de charges ou d'une transition inter-système (définie plus loin) et son taux de création est l'objet de nombreux débats. Une OLED fonctionne sur l'injection de charges dont les spins sont orientés aléatoirement. La fabrication de OLEDs performantes exige la création d'un fort taux d'excitons singulets car, dû aux règles de transitions optiques (fin de la section 2.6.1.1), l'exciton triplet n'est pas couplé optiquement avec l'état fondamental. Selon les statistiques de spin, on s'attend à trois fois plus d'excitons triplets créés que d'excitons singulets, mais maintes expériences rendent compte d'une dépendance sur le spin du taux de recombinaison de charges [17]. Bien qu'elle soit interdite par la règle de conservation de spin, la désexcitation radiative d'un exciton triplet peut toutefois se produire en considérant le couplage spin-orbite. Dans un tel cas, le couplage produit un mélange entre les états singulets et triplets qui peut mener à une inversion de spin. Comme nous le verrons plus en détails, la lumière émise est alors nommée phosphorescence.

2.6 Interactions avec la lumière

La lumière est un puissant outil pour mieux comprendre les matériaux et, plus particulièrement, les états excités des systèmes conjugués. C'est une radiation électromagnétique dont les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires à la direction de propagation. Lorsqu'elle traverse un matériau, plusieurs processus peuvent se produire. Les photons peuvent être absorbés et ainsi former des états excités, être diffusés par les atomes ou par des vibrations ou encore être "amplifiés" par émission stimulée (désexcitation radiative d'un état excité du matériau activée par le passage d'un photon). Le matériau peut aussi émettre de la lumière par la désexcitation radiative de ses états par émission spontanée.

2.6.1 Absorption

Une molécule à l'état gazeux possède différents degrés de liberté qui lui permettent d'interagir avec la lumière. Les transitions entre les modes de vibration et de rotation d'une molécule ainsi qu'entre niveaux électroniques peuvent être induites par l'absorption d'énergie radiative. On distingue habituellement les pics d'absorption de ces différents processus selon leur plage d'énergie. Dans les matériaux organiques, les modes de vibration se retrouvent généralement dans les micro-ondes, les rotations dans l'infrarouge et les transitions électroniques, sur lesquelles porte cet ouvrage, se retrouvent dans l'UV et le visible. Précisons que dans le cas de molécules en solution ou à l'état solide, seul les modes de vibrations et les transitions électroniques peuvent être observés.

2.6.1.1 Force d'oscillateur

L'interaction d'un électron élastiquement lié avec le champ électromagnétique de la lumière est décrit en mécanique classique par la force d'oscillateur. Dans ce formalisme, le champ électrique de la lumière agit comme une force externe appliquée à un électron de masse m et de fréquence propre $\omega_0 = \sqrt{K/m}$. Le système peut alors être représenté

comme un oscillateur harmonique amorti que l'on exprime :

$$m \left(\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{r} \right) = -e\mathbf{E} \quad (2.21)$$

où γ représente une force d'amortissement causé par la liaison élastique de l'électron. En appliquant le facteur $e^{-i\omega t}$ d'un champ électrique externe variant harmoniquement dans le temps à l'équation 2.21, on obtient l'équation du mouvement :

$$\mathbf{r} = \frac{-e\mathbf{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \quad (2.22)$$

La polarisation macroscopique qui résulte d'un déplacement \mathbf{r} d'une densité d'électrons N est par conséquent :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = -Ne\mathbf{r} = \frac{-Ne^2\mathbf{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} = \epsilon_0\chi\mathbf{E} \quad (2.23)$$

Le dénominateur de l'équation 2.23 rend compte d'un phénomène de résonance optique pour des photons incidents de fréquence $\omega \simeq \omega_0$. Pour démontrer comment la polarisation affecte la propagation de la lumière dans un matériau diélectrique, on utilise l'équation d'onde générale de Maxwell ² sans le terme de conduction :

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{-\mu_0 Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.29)$$

² Les équations de Maxwell pour une densité de charge ρ et une magnétisation \mathbf{M} nulles sont :

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (2.24)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (2.25)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{\epsilon_0} \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (2.26)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (2.27)$$

L'équation d'onde générale devient alors :

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} + \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} \right) \quad (2.28)$$

En tenant compte de la relation linéaire entre le champ et la polarisation induite³, l'équation d'onde peut être simplifiée à :

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \left[1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \right] \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.32)$$

Une solution de la forme $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathcal{K}z - \omega t)}$ est alors possible pour :

$$\mathcal{K}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left[1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \right] \quad (2.33)$$

Afin de simplifier la notation, on sépare la partie réelle et imaginaire de \mathcal{K} :

$$\mathcal{K} = k_0 \mathcal{N} = k_0(n + i\kappa) \quad (2.34)$$

où \mathcal{N} est l'indice de réfraction complexe. L'indice de réfraction réel n et l'indice d'extinction κ dépendent de la fréquence et $k_0 = \omega/c$. La solution à l'équation 2.32 est :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\kappa k_0 z} e^{i(nk_0 z - \omega t)} \quad (2.35)$$

Puisque l'énergie de l'onde est proportionnelle à $|\mathbf{E}|^2$, on retrouve la dépendance exponentielle de l'intensité prévue par la loi de Beer-Lambert :

$$\begin{aligned} I(z) &\propto |\mathbf{E}|^2 = \mathbf{E}_0 e^{-2\kappa k_0 z} |\mathbf{E}_{z=0}|^2 \\ I(z) &\propto I_0 e^{-2\kappa k_0 z} = I_0 e^{-\alpha z} \end{aligned} \quad (2.36)$$

³ En appliquant les équations 2.23 et 2.27, on trouve :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\chi \nabla \cdot \mathbf{E} \quad (2.30)$$

et par conséquent :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) &= -\nabla^2 \mathbf{E} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Le coefficient d'absorption d'un matériau est défini :

$$\alpha = 2\kappa k_0 = 2\frac{\omega}{c}\kappa = \frac{4\pi}{\lambda_0}\kappa = \frac{4\pi}{\lambda_0}\text{Im}\{\mathcal{N}\} \quad (2.37)$$

Nous avons jusqu'à présent supposé que la liaison élastique est la même pour tous les électrons. En considérant un ensemble dont une fraction f_j des électrons possèdent une liaison d'indice j et une fréquence de résonance ω_j , l'indice de réfraction complexe s'écrit alors :

$$\mathcal{N}^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \sum_j \left(\frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \right) \quad (2.38)$$

On appelle la quantité sans dimension f la force d'oscillateur. Elle représente la force d'une transition et doit respecter la règle de Kuhn :

$$\sum_j f_j = 1 \quad (2.39)$$

L'intensité respective des pics d'absorption électronique d'un matériau dépend donc de deux principaux paramètres : la fréquence de la lumière incidente et la force d'oscillateur. L'absorption varie avec la fréquence selon un profil de Lorentz centré sur ω_0 tandis que son amplitude est proportionnelle à la force d'oscillateur. En mécanique quantique, il est possible de déterminer la probabilité qu'une transition de l'état $|1\rangle$ à l'état $|2\rangle$ se produise en appliquant la théorie des perturbations dépendantes du temps. Pour une perturbation harmonique de la forme $H_{\text{perturb.}} = W \cos(\omega t + \varphi)$, cette probabilité est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 2|W|1\rangle|^2 \rho_2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega) \quad (2.40)$$

où ρ_2 est la dégénérescence de l'état final et W l'Hamiltonien d'une perturbation. La force d'oscillateur pour une onde polarisée selon $\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{E}/|\mathbf{E}|$ d'une transition d'un état 1 vers un état 2 est obtenue en évaluant :

$$f_{12} = \frac{2m_e\omega_0}{\hbar} |\langle 2|\mathbf{r}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}|1\rangle|^2 \quad (2.41)$$

L'intégrale de moment dipolaire $\langle 2 | \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | 1 \rangle$ renferme les règles de sélection d'une transition radiative. La probabilité obtenue est d'autant plus précise que l'Hamiltonien du système est complet. De façon générale, une transition dipolaire radiative est possible seulement si $\Delta j = 0$, $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta m = 0 \pm 1$. Puisque l'état fondamental des systèmes conjugués est singulet, l'état excité résultant de l'absorption d'un photon doit aussi être singulet afin de respecter la règle de conservation du spin j . La transition est considérée interdite pour une force d'oscillateur inférieure à 10^{-1} .

2.6.1.2 Coefficients d'Einstein

Dans le formalisme d'Einstein, les probabilités de transition des processus radiatifs sont représentées par les coefficients d'Einstein. Pour un ensemble de molécules irradiées, le taux de transition de l'état 1 vers l'état 2 doit être proportionnel à la fluence $\rho(\nu_{12})$ et au nombre de molécules dans l'état 1. Le taux de variation de l'état 2 en fonction du temps peut donc s'écrire :

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12}\rho(\nu_{12})N_1 \quad (2.42)$$

où B_{12} est le coefficient d'Einstein pour l'absorption. Les coefficients d'Einstein sont calculés à partir de l'intégrale de moment dipolaire au même titre que la force d'oscillateur ⁴.

⁴ Respectivement pour l'absorption, l'émission stimulée et l'émission spontanée, les coefficients d'Einstein sont liés aux forces d'oscillateur par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} B_{12} &= \frac{4\pi^2 e^2}{mh\nu c} f_{12} \\ B_{21} &= \frac{4\pi^2 e^2}{mh\nu c} \frac{g_1}{g_2} f_{12} \\ A_{21} &= \frac{4\pi^2 e^2 \nu^2}{mc^3} f_{12} \end{aligned} \quad (2.43)$$

2.7 Processus de relaxation et transfert d'énergie de l'état excité

L'état excité photo-induit provient d'une transition de l'état fondamental à un mode vibrationnel disponible d'un état singulet excité. L'absorption s'effectue dans un temps de l'ordre de la femtoseconde. L'état excité perd alors rapidement (entre 10^{-14} et 10^{-11} s) son énergie par relaxation vibronique pour atteindre le plus faible mode vibrationnel de son niveau électronique (voir figure 2.4). Suite à cette relaxation, il peut subir une transition, radiative ou non-radiative, vers un niveau vibrationnel excité d'un niveau électronique de plus basse énergie. La désexcitation non-radiative d'un niveau électronique provient de processus de conversions internes dont on questionne encore le fonctionnement. Le couplage vibrationnel des niveaux électroniques est cependant un facteur important sur son incidence. La probabilité d'une transition radiative pour l'émission est calculée avec la règle d'or de Fermi pour l'émission spontanée ou encore en utilisant les coefficients d'Einstein.

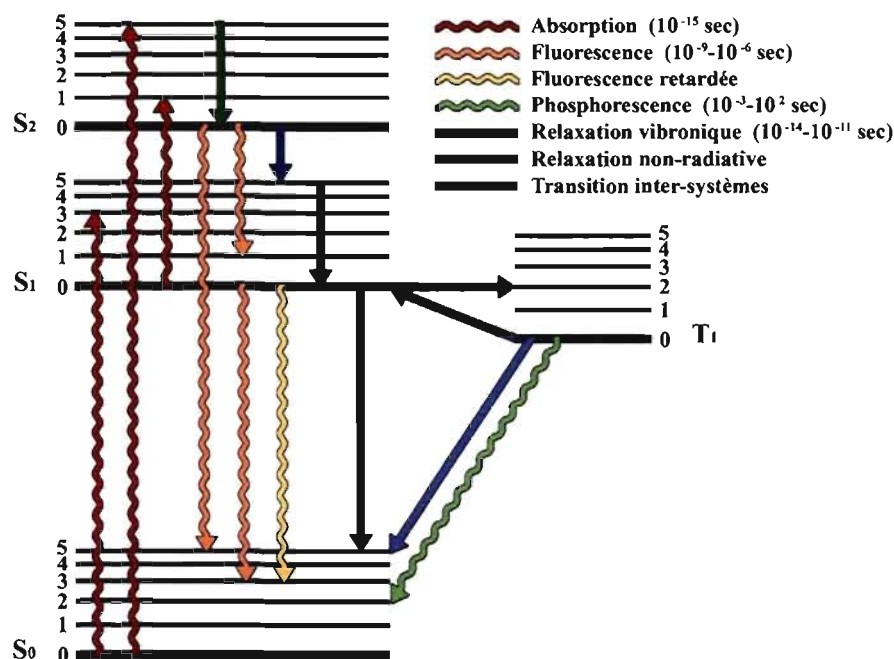


Figure 2.4 – Diagramme de Jablonski partiel d'un système conjugué.

2.7.1 Émission stimulée

Le processus de gain optique dans un matériau requiert le phénomène d'émission stimulée. En passant près d'une molécule excitée, un photon incident d'énergie égale à l'énergie d'émission provoque une relaxation radiative instantanée de l'état excité. C'est le couplage entre la radiation électromagnétique et l'état excité qui provoque ce phénomène d'émission stimulée. Comme dans le cas de l'absorption, le taux de cette transition doit être proportionnel à la densité de la radiation incidente et à la densité de molécules dans l'état initial. En prenant l'état 2 comme état initial, on trouve :

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho(\nu_{12})N_2 \quad (2.44)$$

où B_{21} est le coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée. En appliquant les règles de mécanique statistique sur un système à l'équilibre, il est possible de démontrer que les coefficients d'Einstein pour l'émission stimulée et l'absorption obéissent à la relation [18] :

$$B_{21} = \frac{g_1}{g_2}B_{12} \quad (2.45)$$

où g_i représente la dégénérescence du niveau i .

2.7.2 Fluorescence

Le processus d'émission d'un photon provenant de la désexcitation d'un niveau vibrationnel d'un niveau singulet excité vers un niveau vibrationnel excité de l'état fondamental est nommé fluorescence. Son temps caractéristique varie entre 10^{-9} et 10^{-6} seconde selon les niveaux impliqués. La perte d'énergie occasionnée par la relaxation vibronique après l'absorption et la relaxation vibronique suite à l'émission mènent à un décalage de Stokes. Autrement dit, le photon absorbé se doit d'être plus énergétique que le photon émis.

Le principe de Frank-Condon (FC) illustré à la figure 2.5 permet de mieux comprendre l'écart en énergie entre l'absorption et l'émission. Le principe de FC revient à appliquer l'approximation de BO à une molécule. Dans la figure 2.5, une transition

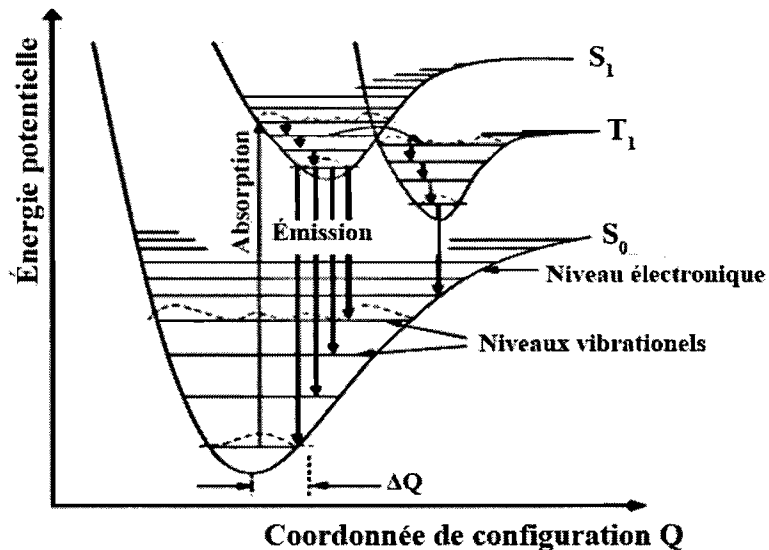


Figure 2.5 – Les énergies potentielles des niveaux électroniques et vibrationnels d'une molécule en fonction de la coordonnée de configuration.

radiative entre niveaux électroniques se fait verticalement, c'est-à-dire que la configuration du système est statique pendant la transition. Puisque la coordonnée normale Q y est conservée, l'état S_1 de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ doit se trouver dans un niveau vibrationnel excité. Suite à cette absorption, la molécule adopte une nouvelle coordonnée de configuration afin d'abaisser son potentiel énergétique et la transition $S_1 \rightarrow S_0$ se fait aussi vers un niveau vibrationnel excité de S_0 . Le décalage de Stokes peut être vu qualitativement en comparant la longueur des transitions de l'absorption et de l'émission entre deux mêmes niveaux électroniques sur la figure 2.5 ou encore sur le diagramme de Jablonski (figure 2.4).

La fluorescence est une émission spontanée qui ne dépend pas de la fluence incidente, mais seulement du nombre de molécules dans l'état 2. Par conséquent, le taux de dépeuplement de l'état 2 par fluorescence peut s'écrire :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (2.46)$$

En considérant la relation précédente, le coefficient d'Einstein A_{21} est inversement pro-

proportionnel au temps de vie τ de la molécule dans son état excité avant sa relaxation radiative ($A_{21} = 1/\tau$).

2.7.3 Phosphorescence et transition inter-système

Malgré le fait que la probabilité de peupler l'état triplet directement à partir de l'état fondamental soit infime, bon nombre de molécules conjuguées permettent une transition non-radiative $S_1 \rightarrow T_1$ (voir figure 2.4). Cette transition fait appel à une conversion interne qui dépend du couplage spin-orbite et du couplage entre l'état singulet S_1 et les modes vibrationnels de l'état triplet T_1 . Elle possède un temps propre de l'ordre de 10^{-8} seconde et entre ainsi en compétition avec la fluorescence. Une fois la transition inter-système effectuée, l'état excité regagne rapidement l'état vibrationnel le plus bas du niveau T_1 . Il est beaucoup plus rare d'observer une transition inter-systèmes $T_1 \rightarrow S_1$ car la différence en énergie entre ces deux niveaux est généralement supérieure à $k_B T$. Le temps de vie de l'état triplet est beaucoup plus long que celui de l'état singulet et peut varier de 10^{-4} à 10 secondes. Des conversions internes occasionnées par le couplage vibrationnel des états triplet et fondamental ainsi que les collisions entre molécules rendent très probable la désexcitation non-radiative $T_1 \rightarrow S_0$. Dans des conditions où les modes vibrationnels sont négligeables, l'état triplet peut émettre un photon par phosphorescence, une transition radiative vers l'état fondamental. La phosphorescence se produit donc dans des temps du même ordre que la durée de vie de l'état triplet. La fluorescence retardée est aussi dans cette même plage temporelle car elle provient de la conversion :



Puisque les excitons triplets possèdent une grande longévité, ce processus devient assez probable dans des échantillons à fort couplage inter-moléculaire. Ce type d'émission possède donc le spectre de la fluorescence et le temps propre de la phosphorescence. Ces deux types de transitions radiatives adhèrent aussi à la relation d'Einstein pour l'émission spontanée (équation 2.46).

2.8 Interactions inter-moléculaires

Jusqu'à présent, nous n'avons pas considéré les conséquences sur l'exciton des interactions entre molécules. Ces interactions deviennent fondamentales pour des échantillons à l'état solide et même pour certaines molécules conjuguées en solution. Pour une molécule isolée, l'exciton, en demeurant localisé à sa molécule, est un simple état d'excitation moléculaire. En rapprochant les molécules, les nuages électroniques interagissent de façon coulombienne et l'exciton peut être transféré d'une molécule à l'autre par diffusion ou par résonance. L'écrantage des interactions intra-moléculaires par les interactions inter-moléculaires stabilise les niveaux d'énergies moléculaires et abaisse l'énergie de l'exciton. Lorsque les molécules sont agrégées, la baisse d'énergie est caractérisée par un décalage vers le rouge des spectres d'absorption et d'émission. On ne peut donc pas traiter le problème comme un ensemble de molécules isolées, mais plutôt comme un unique système quantique. Ce principe est très similaire à celui de la reconfiguration des niveaux d'énergies lors du passage d'un monomère au polymère dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires de Hückel (voir figure 2.2). On obtient ainsi une levée de la dégénérescence des niveaux quantiques et, de ce fait, une diminution de la bande interdite. Dans le cas où le couplage entre les molécules permet une stabilisation du système, il y aura formation d'agrégats. Si le couplage inter-chromophores stabilise un état excité délocalisé sur plusieurs molécules, on parle alors d'un excimère. L'exciplexe est une sous classe d'excimère caractérisé par le couplage entre un trou et un électron se situant distinctement sur deux molécules différentes.

2.9 Élargissement spectral

Le profil spectral observé d'un pic d'absorption ou d'émission n'est que rarement lorentzien. Un tel profil découle du principe d'incertitude d'Heisenberg, mais un grand nombre de facteurs doivent aussi être considérés. L'élargissement Doppler, par exemple, dépend de la température de l'échantillon observé. La chaleur provoque des fluctuations d'énergie dans chaque chromophore donnant ainsi une distribution gaussienne des états propres de l'échantillon. Plusieurs autres phénomènes reliés à la pression participent à

l'élargissement spectral. Dans les semi-conducteurs organiques, le degré de conjugaison du système, en levant la dégénérescence des niveaux quantiques, favorise aussi l'élargissement des pics d'absorption et d'émission. Finalement, des variations structurales entre les différents sous-systèmes d'un échantillon mènent à un élargissement inhomogène des énergies. Suite à toutes ces considérations, c'est l'enveloppe formée par les élargissements des niveaux quantiques qui est observée lors d'une expérience de spectroscopie.

2.10 Conclusion

Ce chapitre posait les bases théoriques de la physique des matériaux organiques qui nous permettrons d'interpréter les résultats obtenus au chapitre 4. La spectroscopie est un puissant outil pour l'étude des populations et des phénomènes présentés jusqu'à présent. Pour ce faire, la résolution spectrale et temporelle des expériences de spectroscopie doit être optimisée afin de rendre compte des énergies et des dynamiques ultra-rapides des processus à l'étude. L'expérience d'absorption transitoire, dont les prochains chapitres feront l'objet, repose sur l'utilisation d'impulsions laser femtosecondes et est conçue pour l'étude des populations excitées en fonction du temps dans un matériau.

CHAPITRE 3

L'EXPÉRIENCE D'ABSORPTION TRANSITOIRE FEMTOSECONDE

Le premier laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*) fût créé en 1960 par Maiman [19] et consistait à éclairer un cristal de rubis dont les bouts étaient recouverts d'argent avec une puissante lampe pulsée. Bien que cette découverte ne répondait pas à une demande pressante de la communauté scientifique, elle a rapidement suscité un grand intérêt et mené à de nombreuses améliorations et applications dans les années qui suivirent. En particulier, la résolution temporelle d'expériences optiques étant limitée par la durée des impulsions, maintes recherches ont utilisé des impulsions laser afin de sonder des phénomènes physiques ou chimiques ultra rapides. Ces débouchés créèrent une demande pour des impulsions laser de plus en plus brèves et il fallut attendre le milieu des années 1970 avant de voir apparaître des systèmes lasers à colorants pouvant produire des impulsions femtosecondes [20, 21]. Aujourd'hui, les lasers femtosecondes sont beaucoup plus stables, moins coûteux et plus faciles d'utilisation.

Ce chapitre présente les détails de la mise sur pied d'une expérience d'absorption transitoire femtoseconde. Cette expérience est un puissant outil de spectroscopie résolue en temps qui repose sur l'utilisation d'impulsions laser femtoseconde. Nous expliquerons les bases théoriques sur lesquelles reposent son fonctionnement, du montage expérimental qu'elle requiert ainsi que des différentes étapes de sa mise en application. Il sera ainsi possible de rendre compte de la puissance, mais aussi de la complexité de cette expérience.

3.1 Principe de l'expérience d'absorption transitoire

L'expérience d'absorption transitoire (TA) utilise des impulsions laser afin de sonder dans le temps les populations électroniques dans un matériau. C'est une expérience de type pompe-sonde dans laquelle deux impulsions sont utilisées : la pompe crée des états excités dans l'échantillon et la sonde, décalée temporellement, donne des rensei-

gnements sur ces derniers. Les informations sont obtenues en comparant la transmission de la sonde à travers le matériau excité à sa transmission sans pompage optique. En contrôlant le délai temporel entre les deux faisceaux, il est alors possible d'obtenir des informations sur l'évolution temporelle des populations électroniques suite à l'excitation. L'expérience peut être effectuée de deux façons : en mode cinétique en changeant le délai pompe-sonde pour une seule énergie de sonde ou en mode spectral, en variant la longueur d'onde de la sonde pour un délai donné.

Afin d'illustrer simplement le principe de l'expérience, prenons l'exemple d'un matériau ne possédant que deux niveaux d'énergie, soit l'état fondamental E_0 et l'état excité E_1 . Supposons alors que l'on utilise une même longueur d'onde pour la pompe et

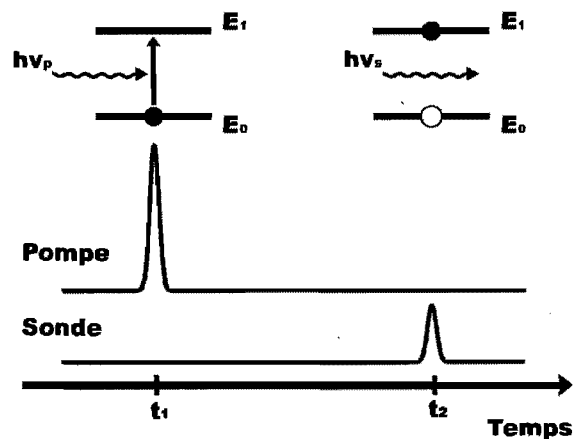


Figure 3.1 – Photoblanchiment de l'état fondamental dans une expérience pompe-sonde.

la sonde qui correspond à l'énergie d'excitation ($(E_1 - E_0)/h = \nu_p = \nu_s$). Une réorganisation des populations est donc induite par la pompe dans l'échantillon et, tant que l'excitation persiste, moins d'états sont disponibles pour absorber la sonde (voir figure 3.1). On observera alors une augmentation de la transmission de la sonde qui s'estompera dans le temps suivant la désexcitation de l'état E_1 .

De façon plus générale, l'expérience de TA cherche à déterminer le changement de

densité optique du matériau suite à son excitation.

$$\Delta OD = -\ln\left(\frac{T^*}{T}\right) = -\ln\left(1 + \frac{T^* - T}{T}\right) = -\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) \quad (3.1)$$

Le signal d'absorption transitoire mesuré est $\Delta T/T$ et, s'il demeure inférieur à 10 %, l'approximation suivante est valide :

$$\Delta OD \approx -\frac{\Delta T}{T} \quad (3.2)$$

On mesure donc la différence en transmission de la sonde entre le matériau excité (T^*) et au repos (T). Si $N_k(t)$ est la population par unité de volume du niveau k pendant et suite à la reconfiguration des niveaux électroniques par la pompe, la transmission de la sonde est définie par la fonction de convolution :

$$T^*(\omega, t_0) = \frac{\int I_s(\omega, t - t_0) \exp\left(-\sum_{kj} \sigma_{kj}(\omega) N_k(t) D\right) dt}{\int I_s(\omega, t) dt} \quad (3.3)$$

où $I_s(\omega, t)$ est l'intensité maximale de la sonde, ω sa fréquence, t et t_0 sont les temps respectifs de l'arrivée sur l'échantillon de l'impulsion de la pompe et de la sonde, σ_{kj} est la section efficace de la transition $k \rightarrow j$ et D est l'épaisseur de l'échantillon. En considérant les impulsions pompe et sonde comme étant beaucoup plus rapides que les

processus à l'étude, $I_s(\omega, t) = I_s(\omega) \delta t$ et l'équation 3.3 se simplifie :

$$\begin{aligned} \Delta OD &= -\ln \left[\frac{\exp \left(-\sum_{kj} \sigma_{kj}(\omega) N_k(t) D \right)}{\exp \left(-\sum_{kj} \sigma_{kj}(\omega) N_k D \right)} \right] \\ &= -\ln \left[\exp \left(-\sum_{kj} \sigma_{kj}(\omega) (N_k(t) - N_k) D \right) \right] \\ &= \sum_{kj} \sigma_{kj}(\omega) \Delta N_k(t) D \end{aligned} \quad (3.4)$$

En reprenant l'équation 3.1, le signal transitoire est :

$$\frac{\Delta T}{T} = \exp \left(-\sum_{kj} \sigma_{kj}(\omega) \Delta N_k(t) D \right) - 1 \quad (3.5)$$

et dans les cas où $\Delta T/T < 10\%$, on obtient :

$$\frac{\Delta T}{T} \approx -\sum_{kj} \sigma_{kj}(\omega) \Delta N_k(t) D \quad (3.6)$$

Les niveaux k et j pertinents dans la sommation dépendent évidemment du matériau, mais aussi des longueurs d'onde utilisées pour la pompe et la sonde. De grandes simplifications à l'équation 3.6 peuvent être obtenues en choisissant judicieusement les paramètres de l'expérience.

Avec une résolution temporelle de l'ordre de 10^{-14} s (10 fs), un spectre de TA permet de mettre en évidence trois différents processus : le photoblanchiment (PB), l'émission stimulée (SE) et l'absorption photo-induite (PA). Le PB provient du dépeuplement de l'état fondamental augmentant ainsi la transmission de la sonde ($\Delta T/T > 0$). Au niveau spectral, le PB apparaît comme un spectre d'absorption du fondamental soit, relativement étroit et symétrique. La SE est une amplification de la transmission de la sonde ($\Delta T/T > 0$) provenant de la désexcitation radiative d'états excités stimulée par le passage de la sonde dans l'échantillon. Son profil spectral rappelle celui de la photolumi-

nescence. Si la désexcitation de l'état final au fondamental est radiative, la SE contribue alors au signal PB. La PA survient quant à elle lorsque que la sonde provoque une transition entre les états excités et des états de plus haute énergie. Elle a donc pour effet de diminuer la transmittance ($\Delta T/T < 0$) de la sonde et est par conséquent plus facile à identifier. En pratique, il peut cependant s'avérer difficile de distinguer avec certitude les processus en jeu car les plages d'énergies des différentes transitions d'un matériau peuvent se chevaucher. Un spectre temporel peut ainsi résulter des contributions de différentes transitions et donc, de plusieurs processus. Un signal nul ($\Delta T/T = 0$) est obtenu en sondant une transition qui n'a pas subi de redistribution par la pompe ou, encore, par une addition destructive de plusieurs phénomènes.

3.1.1 Anisotropie

La polarisation de la sonde par rapport à celle de la pompe est importante à considérer lors d'une expérience de TA. En mesurant les signaux transitoires obtenus en séparant les composantes parallèles et perpendiculaires à la polarisation de la pompe, nous pouvons obtenir des mesures d'anisotropie du matériau. L'origine de ce phénomène repose sur l'existence de moments dipolaires de transition orientés de façon définie dans la structure des chromophores [22]. Dans une solution homogène à faible concentration, les chromophores sont orientés aléatoirement. Une pompe polarisée favorisera cependant l'excitation des chromophores dont le moment dipolaire de transition \mathbf{M} est aligné avec le vecteur du champ électrique \mathbf{E} de la pompe (voir figure 3.2). Étant donné cette sélectivité, les chromophores suite à l'excitation ne sont donc plus orientés aléatoirement. Leur dépolarisation peut provenir de différents facteurs, mais elle est généralement attribuée à la diffusion rotationnelle des chromophores. L'anisotropie $r(t)$ est définie :

$$r(t) = \frac{\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\parallel} - \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\perp}}{\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\parallel} + 2\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\perp}} \quad (3.7)$$

Les mesures d'anisotropie rendent compte du déplacement angulaire moyen des moments dipolaires effectué entre l'absorption de la pompe et celle de la sonde. Afin de simplifier les calculs, considérons le cas d'un seul dipôle au temps d'excitation $t = 0$. Pour une lumière polarisée dont le vecteur du champ électrique est dans l'axe z , le dipôle excité présente un angle θ avec l'axe z et ϕ avec l'axe y (voir figure 3.2). Les

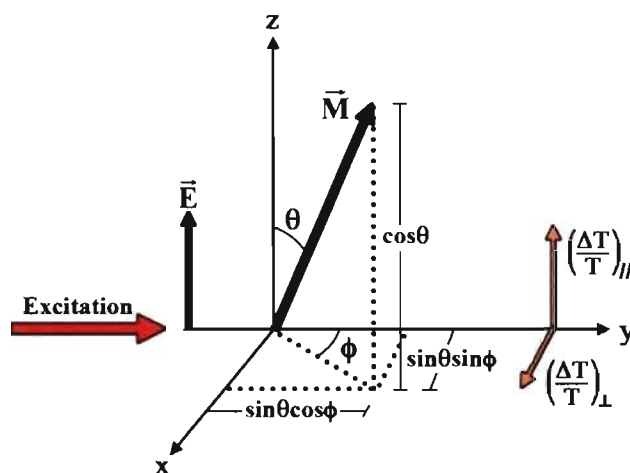


Figure 3.2 – Montage optique de l'oscillateur.

absorptions transitoires parallèle et perpendiculaire étant proportionnelles aux carrés des projections du moment dipolaire \mathbf{M} , on obtient :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\parallel}(\theta, \phi) &= \cos^2 \theta \\ \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\perp}(\theta, \phi) &= \sin^2 \theta \sin^2 \phi \end{aligned} \quad (3.8)$$

Dans un échantillon en solution, la distribution des dipôles est généralement uniforme. Puisque l'axe d'excitation est en z , la population de chromophores excités doit être distribuée symétriquement par rapport à cet axe. Autrement dit, tous les moments dipolaires possédant un angle θ donné et un angle ϕ entre 0 et 2π par rapport à l'axe y doivent par

conséquent être excités avec la même probabilité. On élimine ainsi la dépendance en ϕ :

$$\langle \sin^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \sin^2 \phi d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi} = \frac{1}{2} \quad (3.9)$$

Supposons maintenant que les chromophores excités possèdent une probabilité $f(\theta)$ d'être orientés avec un angle θ par rapport à l'axe z . La distribution de probabilité n'est alors pas homogène car beaucoup de dipôles sont alignés autour de l'axe z et très peu près du plan xy . Les signaux transitoires deviennent :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\parallel} &= \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) \cos^2 \theta d\theta = k \langle \cos^2 \theta \rangle \\ \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\perp} &= \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) \sin^2 \theta d\theta = \frac{k}{2} \langle \sin^2 \theta \rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dans l'équation 3.10, $f(\theta)d\theta$ représente la probabilité qu'un dipôle soit orienté entre θ et $d\theta$ par rapport à l'axe z et k est une constante instrumentale. En substituant les résultats des équations 3.8, 3.9 et 3.10 dans l'équation 3.7, on trouve :

$$r_0 = r(t=0) = \frac{k \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{k}{2} \langle \sin^2 \theta \rangle}{k \langle \cos^2 \theta \rangle + k \langle \sin^2 \theta \rangle} = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (3.11)$$

Dans le cas d'une distribution aléatoire des moments de transition dipolaire de l'échantillon, le nombre de dipôles excités se trouvant entre θ et $d\theta$ est proportionnel à $\sin \theta d\theta$. Le coefficient d'absorption étant proportionnel à $\cos^2 \theta$, la distribution des chromophores excités par une lumière polarisée en z devient donc :

$$f(\theta)d\theta = \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \quad (3.12)$$

Ainsi :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta f(\theta) d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) d\theta} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^4 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta} = \frac{3}{5} \quad (3.13)$$

En substituant ce résultat dans l'équation 3.11, on obtient la valeur théorique de l'anisotropie initiale de molécules en solutions orientées aléatoirement suite à une excitation polarisée :

$$r_0^{\text{théo}} = 0.4 \quad (3.14)$$

Dans une solution homogène dont les molécules sont distribuées aléatoirement, on s'attend donc à obtenir cette valeur de $r_0^{\text{théo}}$ au temps $t = 0$ qui s'estompera avec la redistribution des moments dipolaires. La présence d'agrégats et la compétition entre les différents processus ayant lieu après l'excitation peuvent cependant modifier cette valeur théorique.

3.2 Montage expérimental

Le montage expérimental complet est présenté à la figure I en annexe. Comme nous pouvons l'imaginer, sa conception et sa réalisation reposent sur de nombreux mois de travail. Le système laser nous permet d'obtenir des impulsions de durée voisine de 10^{-14} s avec une puissance moyenne d'environ 1.5 W à un taux de répétition de 1 kHz. Ces impulsions sont ensuite utilisées pour créer une pompe à longueur d'onde ajustables via un amplificateur paramétrique optique (APO) et de la lumière blanche pulsée utilisée comme sonde. Le fonctionnement du système est plutôt complexe, et nous passerons en revue chacune des composantes importantes nécessaires à l'obtention de l'expérience d'absorption transitoire.

3.2.1 L'oscillateur

L'oscillateur est une cavité résonnante nous permettant d'obtenir des impulsions laser d'une durée de 10 à 30 fs à partir d'un laser continu Nd : YVO₄ (le *Millennia* de *Spectra-Physics*). Il a été conçu par *KMlabs*, mais toutes les positions des montures optiques sont

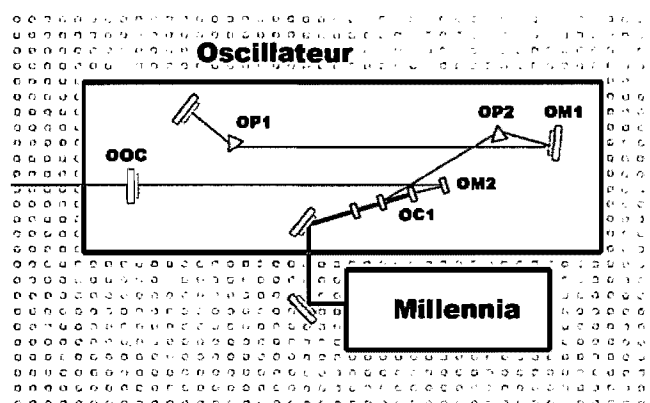


Figure 3.3 – Montage optique de l'oscillateur.

réglables. Son fonctionnement repose sur le principe d'asservissement de phase (*mode-locking*), c'est-à-dire sur une synchronisation des modes longitudinaux de la cavité. Le laser Nd : YVO₄ pompe à 532 nm de façon continue un cristal de titane-saphir (OC1). Le cristal est placé entre deux miroirs situés aux extrémités de la cavité formant ainsi une cavité Fabry-Perot (OM1, OOC). En effectuant des allers-retours dans la cavité, les photons centrés à 780 nm émis par le cristal vont interférer entre eux de façon constructive et destructive. Les modes qui subsistent sont nommés les modes longitudinaux de la cavité et sont les seuls à être amplifiés par SE dans le cristal. Ils sont formés d'un ensemble discret de fréquences dont la distance $\Delta\nu$ qui les sépare est définie :

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L} \quad (3.15)$$

En considérant que le gain du cristal Ti-Saphir possède une largeur spectrale de 128 THz et que la longueur de la cavité (L) est d'environ 30 cm, on obtient environ $2,5 \times 10^5$ modes amplifiés dans l'oscillateur. On utilise un matériau possédant un gain à large bande afin de minimiser la durée des impulsions. En effet, le profil temporel optimal d'une impulsion est obtenu en effectuant la transformée de Fourier du profil spectral. Chaque mode oscille dans la cavité à sa fréquence respective et des interférences se produisent, mais de façon aléatoire. La sortie de l'oscillateur est alors en moyenne continue et l'oscillateur est en mode continu (*continuous wave*). La sortie devient pulsée en ajus-

tant la phase entre les différents modes de manière à les synchroniser constructivement ; l'oscillateur est en asservissement de phase (*mode-locked*). L'utilisation d'impulsions dans des expériences de spectroscopie permet l'excitation des échantillons avec une plus grande puissance de crête et une résolution temporelle des dynamiques à l'étude de l'ordre de la durée des impulsion.

Dans notre oscillateur, la synchronisation des modes est atteinte par asservissement passif de phase via l'effet Kerr [23]. Considérons le développement en série de Taylor de la polarisation (P) :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon_0 (\chi_1 \mathbf{E} + \chi_2 \mathbf{E}^2 + \chi_3 \mathbf{E}^3 + \dots) \quad (3.16)$$

Le cristal de Ti-Saphir possède un centre d'inversion et tous les termes pairs de l'équation 3.16 deviennent nuls. En reliant l'indice de réfraction à la constante diélectrique du matériau et en ne considérant que les trois premiers termes du développement 3.16, on obtient :

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{1 + \chi} \approx \sqrt{\chi_1 + \chi_3 \mathbf{E}^2} \\ &\approx n_0 \left(1 + \frac{\chi_3}{2\chi_1} \mathbf{E}^2 \right) \\ &\approx n_0 + n_2 I \end{aligned} \quad (3.17)$$

Dans cette approximation, l'indice de réfraction d'un matériau isotrope possède deux composantes dont une dépend de l'intensité du faisceau incident. Même si la valeur de l'indice n_2 est très petite, il ne peut toutefois pas être négligé à de fortes intensités. Pour une impulsion incidente dont l'intensité a un profil gaussien, le cristal de titane saphir agit comme une lentille positive car son indice de réfraction adopte ce même profil. L'oscillateur optimisé en mode continu n'est donc pas optimisé pour l'asservissement de phase car les intensités y sont différentes. On désajuste alors le miroir sphérique OM2 afin de compenser pour l'effet Kerr que subiront les impulsions en asservissement de phase et maximiser leur chevauchement avec la pompe (*Millennia*). En introduisant une petite perturbation dans le système, plus précisément en bougeant un des deux prismes

(OP1, OP2), on crée une interférence constructive qui s’auto-amplifie afin de mener à un train d’impulsions : l’oscillateur est en asservissement de phase.

Puisque l’indice de réfraction n n’est pas le même pour l’ensemble de l’impulsion, la vitesse de phase va changer selon l’intensité ($v = c/n$) et on introduit un décalage temporel dans le faisceau. La paire de prismes est utilisée afin de compenser ce décalage temporel induit par l’effet Kerr. Les prismes sont alignés de sorte à maximiser la largeur spectrale du faisceau dans le but d’optimiser la durée de l’impulsion. L’optique OOC est un miroir à couplage de sortie (*output coupler*) qui laisse passer une partie du faisceau et réfléchit l’autre. Le taux de répétition entre les impulsions étant égal à la différence de fréquence entre deux modes (équation 3.15), on obtient des impulsions d’une durée de 10-30 fs à une fréquence de 90 MHz et d’énergie d’environ 4 nJ à la sortie de l’oscillateur. Une photodiode située près du cristal est utilisée afin de synchroniser une cellule de Pockels (PC) et un laser Nd :YLF, tous deux situés plus loin dans le parcours optique.

3.2.2 Le Dragon

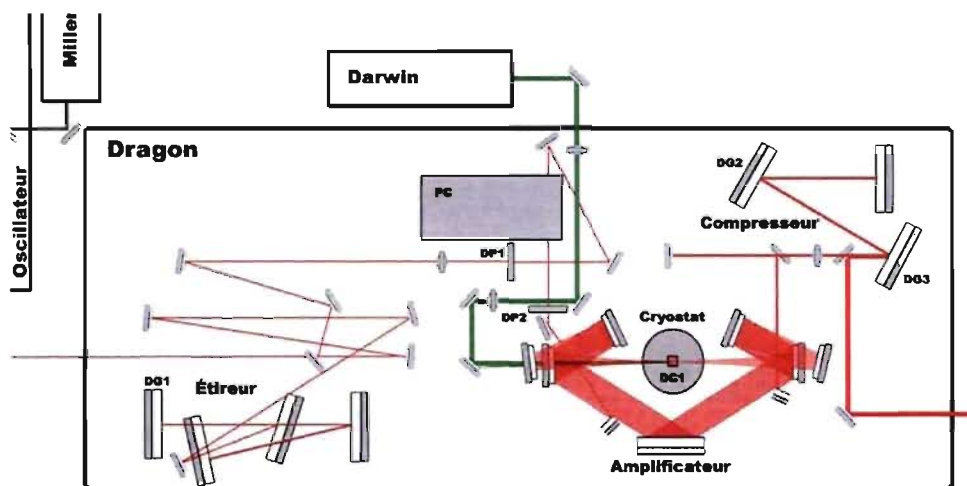


Figure 3.4 – Montage optique de l’amplificateur *Dragon* de *KMLabs*.

Le *Dragon* est un montage optique conçu par *KMLabs* [24, 25] qui permet l’amplification des impulsions femtosecondes de l’oscillateur à des énergies d’environ 1,5 mJ. Il

repose sur la méthode CPA (*chirped-pulse amplification*) [26] et comprend trois parties (voir figure 3.4) : l'étireur, l'amplificateur et le compresseur.

L'impulsion femtoseconde de la sortie de l'oscillateur ne peut être amplifiée directement principalement pour deux raisons. Tout d'abord, des impulsions de 1,5 mJ sub-picosecondes endommageraient nos composantes optiques dans le *Dragon* et, ensuite, des effets non-linéaires comme l'auto-focalisation compliqueraient beaucoup l'alignement. L'étireur remédie à ce dernier problème en effectuant un décalage temporel entre les différentes fréquences qui composent l'impulsion. Plus précisément, on sépare le spectre avec un réseau de diffraction et on impose un parcours optique plus court pour le rouge que pour le bleu. Puisque l'étirement est contrôlé, nous pourrions éventuellement recompresser l'impulsion. L'étireur est composé de trois grands miroirs et d'un réseau (DG1) que le faisceau frappe à quatre reprises avant de poursuivre son parcours. Puisque l'intensité est conservée, on passe d'une impulsion de 10 à 30 fs à une impulsion d'environ 50 ps pour laquelle l'énergie de crête est beaucoup plus faible.

Le système n'est pas conçu pour l'amplification des impulsions au taux de répétition de l'oscillateur. Même si tel était le cas, la puissance moyenne de sortie d'environ 130 kW serait beaucoup trop élevée pour nos échantillons et le taux de répétition trop rapide pour l'étude de la relaxation des populations excitées. Un rejet des impulsions doit par conséquent être effectué avant l'amplification. On utilise une cellule de Pockels (PC) et un polariseur pour faire cette sélection. En appliquant un fort champ électrique dans un cristal sans symétrie par rapport à un axe, on induit une biréfringence dans ce dernier. Cet effet électro-optique est utilisé afin de changer la polarisation de l'impulsion (voir le terme en χ_2 de l'équation 3.16).

$$\mathbf{P}^{(2)} = \chi_2 \mathbf{E}^2 = \chi_2 \mathbf{E}_0^2 e^{2i(\omega t - kz)} \quad (3.18)$$

En contrôlant et en synchronisant l'application du champ électrique, on change de façon sélective la polarisation d'une impulsion et on rejette les autres avec un polariseur. Bien qu'il soit possible de régler le taux de répétition de la cellule de Pockels, nous l'utilisons à 1 kHz.

Une fois le taux de répétition ainsi que la puissance de crête ajustés, le système peut alors amplifier les impulsions. Un cristal de Ti-Saphir (DC1) est maintenu dans un cryostat à une température inférieure à 50 K et sous une pression inférieure à 10^{-7} torr. Le vide est assuré par une pompe ionique et la température par un compresseur. Cette température permet d'éviter les risques de focalisation thermique dans le cristal et maximise l'efficacité de la désexcitation des états par voies radiatives. L'inversion de population est obtenue en pompant le cristal avec un laser Nd :YLF à diode (*Darwin* de *Quantronix*). Ce laser pulsé fonctionne par *Q switch* et est synchronisé avec la cellule de Pockels. Il est centré à 527 nm et est généralement utilisé à une puissance de 15 W. Les impulsions de 15 mJ d'une durée de 150 ns à un taux de répétition de 1 kHz sont synchronisées avec la cellule de Pockels pour permettre l'amplification des impulsions. Les paramètres de synchronisation sont ajustables avec le programme *Dragon* fourni par *KMLabs* et sont déterminants à une récolte optimale du gain. L'amplification est de type multi-passes. Plus précisément, l'impulsion doit passer 13 fois dans le cristal afin d'aller chercher tout le gain créé par l'impulsion du laser Nd :YLF. À la sortie de la cellule de Pockels et du polariseur, l'impulsion est focalisée sur le cristal, récupérée par un miroir sphérique puis fait le tour du cristal pour y être focalisée de nouveau selon un angle légèrement différent. L'alignement de ces passes est assez fastidieux et très critique à l'obtention d'une bonne amplification et d'un bon mode. On entend par mode la forme spatiale et temporelle que prend l'impulsion amplifiée et sur lequel reposent l'efficacité de l'APO, la génération de la lumière blanche ainsi que la résolution temporelle de l'expérience. La treizième passe de l'anneau d'amplification est récupérée par un miroir puis redirigée vers le compresseur.

Le compresseur fait exactement le processus inverse de l'étireur. Il est cependant composé de deux réseaux, afin d'en réduire l'usure, et d'un miroir. En pratique, le compresseur est ajusté en maximisant la sortie des APO.

Le fonctionnement du *Dragon* est schématisé à la figure 3.5. Nous obtenons en bout de ligne des impulsions d'une puissance de 1.5 W, à un taux de répétition de 1 kHz et d'une durée théorique de ~ 40 fs. La sortie est divisée en trois parties : on prend environ $\sim 1\%$ d'un pulse avec un échantillonneur de faisceau pour la création de la lumière

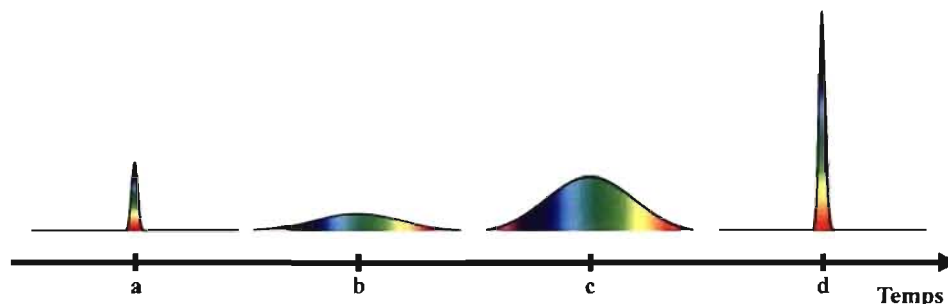


Figure 3.5 – Processus d’amplification de l’impulsion femtoseconde où : **a** montre l’impulsion à la sortie de l’oscillateur, **b** de l’étireur, **c** de l’amplificateur et **d** du compresseur.

blanche servant de sonde, $\sim 25\%$ pour le deuxième APO et le reste est dirigé vers le premier APO pour la pompe.

3.2.3 Bras de la pompe

Le parcours optique de la pompe est présenté à la figure 3.6. L’amplificateur paramétrique optique (le *TOPAS* de *Light Conversion*) est entièrement automatisé et contrôlé par ordinateur. Il permet d’obtenir des impulsions allant de l’UV jusqu’à l’infrarouge à partir de la pompe à 780 nm en utilisant un cristal non-linéaire. Lorsque l’on pompe un cristal biréfringent à partir d’une source cohérente (la « pompe » de fréquence ω_p), on génère une onde ordinaire (le « signal » de fréquence ω_s) et une onde extraordinaire (le « complémentaire » de fréquence ω_i). Le cristal permet la conversion d’un photon en deux photons dont les longueurs d’onde émises doivent respecter le principe de conservation de l’énergie :

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (3.19)$$

Les fréquences du signal et de l’idler dépendent de la relation d’accord de phase entre le cristal et la pompe, c’est-à-dire de l’angle entre la pompe et l’axe du cristal. Cette relation est une conséquence de la conservation de l’impulsion. En considérant que l’indice de réfraction dépend de la longueur d’onde, mais aussi, pour les matériaux biréfringents, de

la polarisation, la relation d'accord de phase s'écrit :

$$n_p \omega_p = n_s \omega_s + n_i \omega_i \quad (3.20)$$

En effectuant une rotation du cristal, il est alors possible d'ajuster la longueur d'onde du signal et de celle de l'idler. Cette conversion nous permet de couvrir la plage d'énergie inférieure à 780 nm. Les équations précédentes (3.19 et 3.20) sont toutefois aussi valables pour le processus de somme des fréquences afin d'obtenir des photons plus énergétiques. En effectuant différentes combinaisons des longueurs d'ondes du seed, du signal et du idler, l'APO permet l'obtention d'impulsions laser ajustables de l'UV à l'infrarouge. Pour ce faire, cinq passages sont effectués dans le cristal. Un autre cristal, positionné à la sortie de l'APO, permet la somme des différents faisceaux le cas échéant. Un séparateur de longueur d'onde est placé en sortie afin de nettoyer l'impulsion de ses composantes indésirables.

Après avoir été collimée par une paire de miroirs sphériques, la sortie de l'APO passe par la ligne à retard (DS1), contrôlée par ordinateur et permettant le contrôle du délai pompe-sonde avec une précision de 3 fs. Les impulsions sont ensuite focalisées sur un secteur tournant (ST) synchronisé de façon à couper une impulsion de pompe sur deux. Pour ce faire, un circuit flip-flop rejette un signal TTL provenant du *Dragon* sur deux et envoie le signal résultant à un générateur de fonction qui permet d'ajuster le déphasage au secteur tournant. Lorsque la pompe est bloquée, on peut mesurer la transmission de la sonde à travers l'échantillon au repos, information nécessaire au calcul de l'absorption transitoire (voir équation 3.5). Afin de savoir si la pompe est bloquée ou non et de déterminer si les impulsions sont à rejeter de l'acquisition de données, une petite partie des impulsions est dirigée vers une photodiode (PD1) par un échantillonneur de faisceau. Une roulette motorisée de densité optique réglable contrôlée par ordinateur (FW1) est placée devant la photodiode afin d'éviter sa saturation ou la saturation de l'intégrateur (nous verrons plus loin l'utilité et le fonctionnement de cet appareil). Le reste du faisceau passe ensuite par des densités optiques pour ajuster l'intensité de la pompe, une lame demi-onde ajustable pour régler la polarisation de la pompe et un

polariseur afin de nettoyer cette dernière. La polarisation de la pompe est généralement ajustée pour être à 45 degrés par rapport à la table optique. Pour que les impulsions de pompe et de sonde soient colinéaires, la pompe est focalisé en passant par un trou fait dans le miroir parabolique qui focalise la sonde. Cette disposition des faisceaux permet cependant à la diffusion de la pompe d'atteindre les photodiodes (PD2, PD3 et PD4), générant ainsi du bruit pendant l'acquisition des données. Pour minimiser ce bruit, un sténopé (PH) optimisé pour la sonde est utilisé afin de bloquer une partie de la diffusion de la pompe.

3.2.4 Bras de la sonde

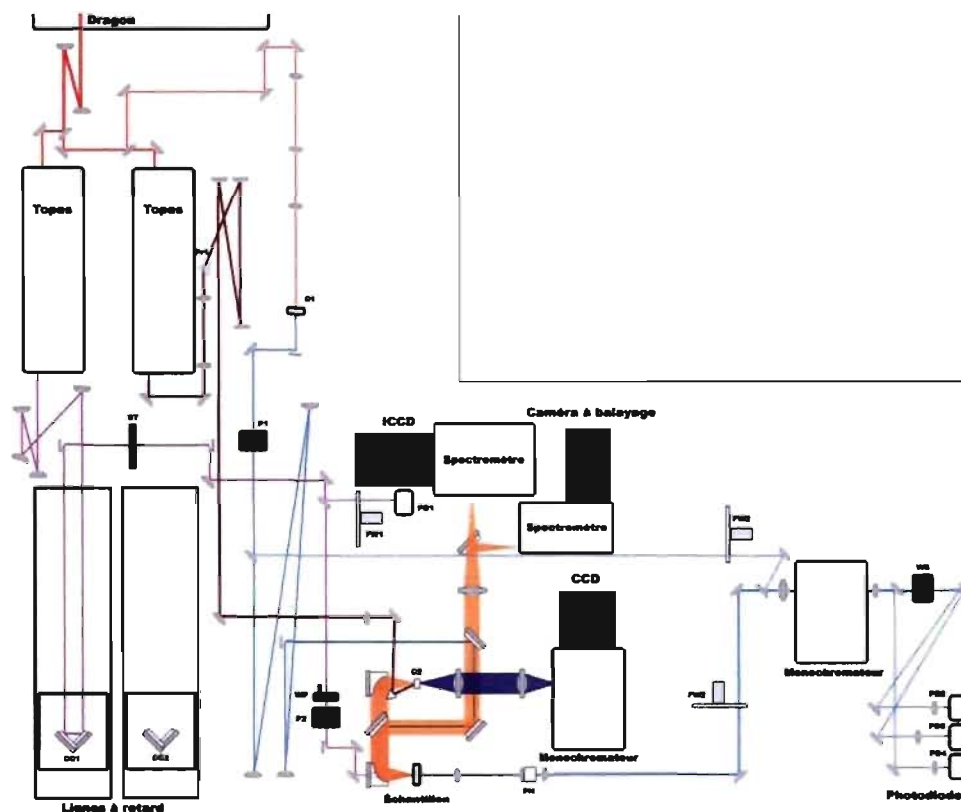


Figure 3.6 – Montage optique des bras de pompe et de sonde.

Une petite partie de la sortie du *Dragon* est détournée et sert à générer la lumière blanche employée comme sonde. La génération de lumière blanche provient principa-

lement de l'auto-modulation de phase (*self-phase modulation*). Comme mentionné précédemment, l'effet Kerr est notable lorsqu'une impulsion de forte intensité traverse un matériau centro-symétrique (voir équation 3.17). La variation de l'indice de réfraction induite par cet effet produit un décalage de phase dans l'impulsion. En traversant un matériau d'épaisseur L , l'impulsion de départ de fréquence (ω_0) subira un élargissement spectral déterminé par l'équation 3.21.

$$\Delta\omega(t) = -\frac{\omega_0 n_2 L}{c} \frac{dI(t)}{dt} \quad (3.21)$$

La génération de lumière blanche est cependant le résultat de multiples effets non-linéaires qui s'additionnent. En particulier, l'auto-focalisation, les diffusions Raman et Brioullin stimulées, le mélange paramétré à quatre photons et la génération d'ondes de choc sont des processus que l'on suspecte jouer des rôles dans la génération du continuum [27]. L'alignement est alors très critique afin d'obtenir une sonde reproductible jour après jour.

Puisque la création de lumière blanche dépend de l'intensité du faisceau, on fait passer le faisceau par une densité optique ajustable, un télescope qui triple son diamètre et minimise ainsi la taille du point focal, puis des iris servant à l'alignement et à nettoyer spatialement le faisceau. Une lentille de 20 cm de focale focalise ensuite les impulsions sur une lame de CaF_2 (CAF2). Bien qu'une lentille avec une si longue distance focale grossisse la taille du point focal, elle élargit par le fait même la zone focale rendant l'alignement moins critique et plus stable. Le choix du médium permettant la génération de la lumière blanche a été fait en tenant compte des résultats de Brodeur et Chin [28]. Les auteurs ont caractérisé le continuum obtenu en focalisant des impulsions à 780 nm sur différents matériaux (tableau 3.1). Selon leurs résultats, le CaF_2 permet d'obtenir une plage spectrale plus large que le Saphir, généralement utilisé à cette fin. En testant le CaF_2 , la génération de lumière blanche semblait être efficace, mais seulement pendant un court laps de temps. Nous avons attribué ce problème à un effet thermique et y avons remédié en plaçant la lame de CaF_2 sur une monture rotative motorisée. Le moteur et le fait de changer constamment l'endroit utilisé sur la lame de CaF_2 introduisent cependant

Tableau 3.1 – Tableau présentant les caractéristiques des continuums créés dans différents matériaux à partir d’impulsions femtoseconde à 780 nm (tiré de l’article [28]) où $\Delta\omega_+$ est la largeur des spectres obtenus

Medium	E_{gap} (eV)	$\Delta\omega_+$ (cm^{-1})	d_{min} (μm)	F_{max} (J/cm^2)	E_{loss} (%)	P_{th} (MW)
LiF	11.8	19 800	10.8	1.3	13	8.8
CaF ₂	10.2	18 300	10.4	1.0	11	7.4
Water	7.5	14 600	9.8	0.62	4	4.4
D ₂ O	7.5	14 600	10.6	0.46	4	3.6
Fused silica	7.5	13 500	10.4	0.57	3	4.3
Propanol	6.2	14 200	9.1	0.57	3	3.3
Methanol	6.2	14 500	10.2	0.54	4	3.9
NaCl	6.2	9 000	9.9	0.29	3	2.0
1,4-Dioxane	6.0	10 200	9.3	0.44	3	2.7
Chloroform	5.2	11 200	10.0	0.29	1	2.2
CCl ₄	4.8	10 400	8.7	0.44	2	2.5
C ₂ HCl ₃	4.7	950	14.6	0.08	<1	1.2
Benzene	4.5	600	14.0	0.07	<1	0.90
CS ₂	3.3	400	15.6	0.01	<1	0.23
SF-11 Glass	3.3	340	15.6	0.03	3	0.52

du bruit dans la sonde, mais nous avons jugé le compromis raisonnable. Le graphique de la figure 3.7 présente la dépendance du spectre de la lumière blanche en fonction de la puissance du faisceau incident. On remarque que le continuum s’étend jusqu’à ~ 350 nm contrairement à celui du saphir qui ne descend pas en dessous de 400 nm. Cette zone spectrale est très importante pour l’étude des matériaux organiques car elle correspond généralement à l’énergie de leur première transition. Nous avons utilisé un spectromètre à fibre optique de Newport qui nous limite malheureusement à la plage spectrale présentée. À l’aide d’un monochromateur et d’une photodiode, un signal est cependant détecté jusqu’à ~ 1100 nm. À très faible intensité, le faisceau incident ne produit aucun effet d’élargissement et ce n’est qu’à partir d’une puissance critique que l’on voit apparaître le continuum. En regardant attentivement la figure 3.7 b, on remarque qu’après ce seuil critique, l’intensité du continuum subit une légère baisse puis une augmentation graduelle en fonction de l’intensité du faisceau incident. La figure 3.8 montrent des photographies de la lumière blanche obtenue dans différents régimes. La première image présente simplement le faisceau en sortie de la lame de CaF₂ lorsque son intensité est en dessous

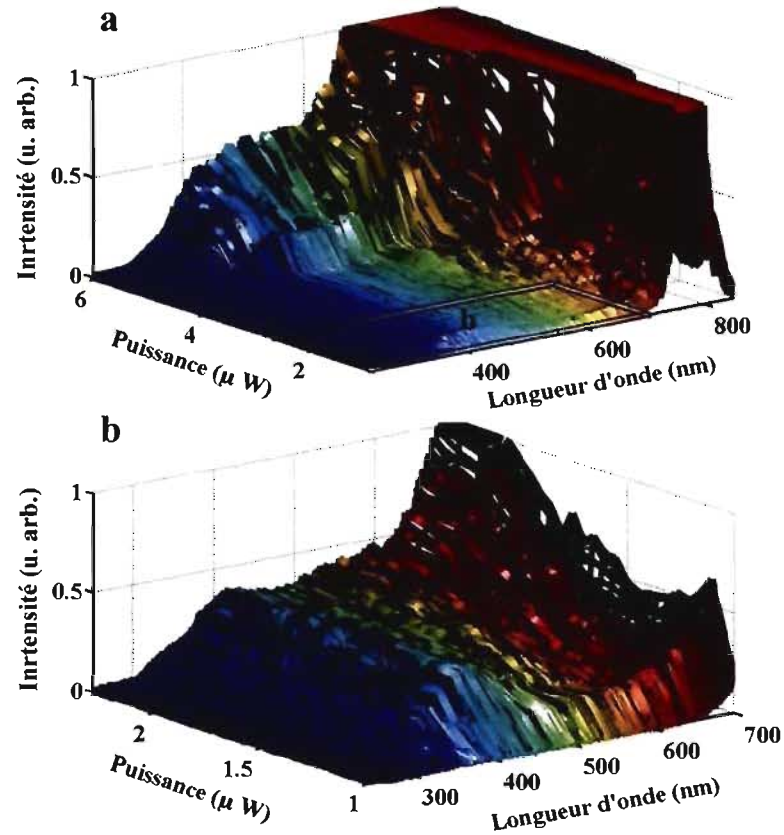


Figure 3.7 – Spectre de la lumière blanche générée dans du CaF_2 en fonction de la puissance incidente mesurée à 1 kHz pour la gamme complète de puissance (a) et la région d'intérêt (b).



Figure 3.8 – Modes de la lumière blanche générée dans du CaF_2 en fonction de la puissance incidente (les puissances sont dans l'ordre : 1 mW, 1,4 mW, 1,6 mW, 2 mW et 3 mW).

du seuil critique. La lumière blanche juste après ce seuil est présentée sur la deuxième photographie. Ce régime est celui où l'on génère le plus efficacement le continuum. Il ne

demande pas beaucoup d'intensité, est stable et possède une grande largeur spectrale. Il dépend cependant beaucoup de la stabilité du *Dragon* car une petite perte de puissance suffit pour perdre la génération de lumière blanche. Lorsque le système nous offre une bonne stabilité, ce mode est recommandé. La dernière image présente la lumière blanche en mode multi-filaments. Dans ce régime, la génération du continuum provient de plusieurs filaments, ou sources, dans le médium. L'intensité du continuum y est très élevée, mais aussi très instable à cause des non-linéarités qui créent une compétition entre les différents filaments. Il est donc très difficile d'utiliser ce régime pour nos expériences et la puissance qu'il nécessite risque d'endommager la lame de CaF_2 . Les images 3 et 4 montrent la lumière blanche obtenue pour des puissances se situant entre celles du mode recommandé et du mode multi-filaments. On remarque dans ce cas l'apparition d'un cerne rouge concentrique à la lumière blanche. Ce régime peut être utilisé et devient nécessaire si le système est trop instable au cours d'une série d'expériences. L'obtention d'un bon continuum nécessite un peu de pratique et la méthode adoptée semble jusqu'à présent reproductible. On doit d'abord s'assurer que le faisceau frappe la lame de CaF_2 avec une incidence normale au point focal. Pour ce faire, on règle une paire de miroirs de façon à obtenir un continuum présentant des cernes concentriques tout en maximisant leur intensité. Il faut ensuite ajuster l'intensité du faisceau incident en jonglant entre la densité optique et l'ouverture du dernier iris pour obtenir le mode désiré.

La lumière blanche collimée par un miroir parabolique est récupérée par un miroir et passe à travers un polariseur afin d'éliminer toutes les composantes de polarisation non parallèle à la table optique. Elle conserve la même polarisation que celle en sortie du *Dragon* soit, parallèle à la table, permettant une meilleure efficacité des réseaux de diffraction du monochromateur utilisé pour les mesures. Avec une densité optique, on récupère une petite partie du faisceau de la lumière blanche qui servira de référence pour la sonde. La référence de la sonde se rend jusqu'à une photodiode (PD2) sans passer par l'échantillon. Elle est utilisée afin de normaliser les intensités transmises dans le calcul du signal transitoire (équation 3.24) et, ainsi, minimiser l'effet des fluctuations d'intensité. La référence sert de plus aux critères de rejet des impulsions. La partie traversant la densité optique, c'est-à-dire la sonde, est agrandie d'un facteur deux par un télescope

et est ensuite focalisée sur l'échantillon par un miroir parabolique de deux pouces d'une distance focale de deux pouces. Le grossissement de la sonde et l'utilisation d'un miroir parabolique de courte focale nous permettent d'obtenir une plus petite image sur l'échantillon rendant la superposition pompe-sonde plus facile.

Les mesures des grosseurs de la pompe et de la sonde (figure 3.9) à l'échantillon ont été faites en utilisant une lame de rasoir disposée sur deux axes de translations en y et en z. On obtient des faisceaux de $174 \pm 5 \times 353 \pm 5 \mu\text{m}$ pour la pompe et de $46 \pm 5 \times$

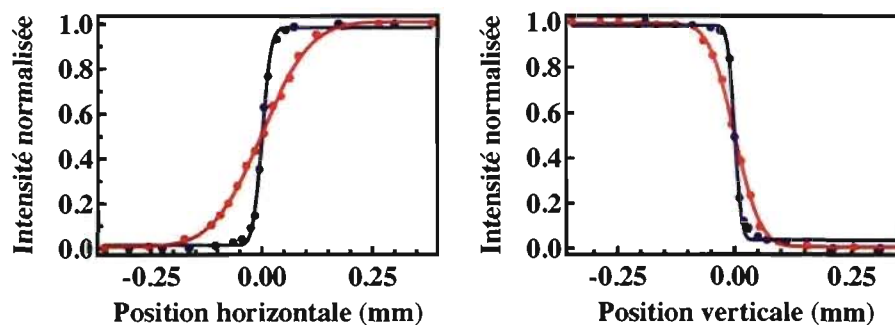


Figure 3.9 – Mesures du profil spatial de la pompe (en rouge) et de la sonde (en bleu) à l'échantillon.

$67 \pm 5 \mu\text{m}$ pour la sonde. Il est important que la sonde frappe l'échantillon sur une zone excitée par la pompe et c'est pourquoi sa taille au point focal doit être plus petite. Une fois passée à travers l'échantillon, la sonde est collimatée puis focalisée dans le sténopé (PH). Ce dernier laisse passer le signal mais bloque la majeure partie de la pompe et de la photoluminescence pouvant être émise par l'échantillon suite à son excitation. Un télescope redimensionne ensuite la sonde à sa taille d'origine. Le signal passe alors par une roulette motorisée (FW3) de densité ajustable et est focalisé par une lentille de deux pouces dans le monochromateur. La référence de la sonde passe quant à elle à travers une autre roulette motorisée et est focalisée par la même lentille que le signal dans le monochromateur. Pour arriver à distinguer le signal de la référence, les deux faisceaux sont parallèles et frappent la lentille à des hauteurs différentes. Le signal et la référence sortent par conséquent du monochromateur à des hauteurs différentes. La référence est récupérée puis focalisée sur une photodiode (PD2) et la sonde passe dans un prisme de

Wollaston (WS) qui sépare les composantes de polarisation de la lumière. Le prisme est ajusté de façon à séparer les composantes de la sonde parallèle et perpendiculaire à la pompe polarisée à 45 degrés. Chacun des deux signaux résultants est alors envoyé sur sa propre photodiode (PD3 et PD4). Ainsi, en revenant à l'équation 3.7, cette configuration rend possible des mesures d'anisotropie en temps réel.

Le grand nombre d'éléments optiques dans le montage ainsi que l'exigence d'une grande précision dans leur alignement rend cette expérience difficile à effectuer et demande une expertise qui ne peut possiblement être acquise que par la pratique. Plusieurs alignements sont tout particulièrement essentiels au bon fonctionnement de l'expérience dont les 13 passes dans l'amplicateur du *Dragon*, l'APO, la ligne à retard, la génération de lumière blanche, la superposition pompe-sonde à l'échantillon, l'entrée et la sortie du monochromateur, les polariseurs ainsi que les photodiodes. Ces alignements sont refaits au début de chaque journée d'expérience.

La résolution temporelle de l'expérience d'absorption transitoire a été obtenue en effectuant une mesure de corrélation croisée sur un cristal non-linéaire de BBO. On place ce dernier à l'échantillon et on aligne les optiques de façon à ce que la pompe et la sonde soient superposées dans le cristal et entrent selon des angles incidents différents. La lame de CaF_2 est retirée afin d'utiliser le fondamental (780 nm) et par conséquent on ne considère pas l'élargissement temporel de la création du continuum. Le cristal est clivé selon un angle permettant de doubler la fréquence du fondamental. Lorsque la pompe et la sonde sont décalées dans le temps, on obtient à la sortie du cristal deux faisceaux à 390 nm. Au temps zéro, c'est-à-dire pour un délai pompe-sonde nul, un troisième faisceau à 390 nm de faible intensité apparaît à l'interstice des deux premiers. Comme nous l'avons vu pour l'APO, la somme des fréquences nécessite la conservation de l'énergie (équation 3.19) mais aussi l'accord de phase (équation 3.20). Un photon du faisceau milieu est donc le résultat d'un photon de chaque faisceau incident s'additionnant en énergie et en impulsion. En déplaçant graduellement la ligne à retard et en mesurant l'intensité du faisceau ainsi généré, on obtient alors la résolution temporelle de l'expérience (figure 3.10). En tenant compte de la convolution des deux faisceaux gaussiens, le facteur d'élargissement est de $\sqrt{2}$ et la durée d'une impulsion est de 158 ± 5 fs. Cette

résolution est quelque peu décevante compte tenu des capacités du système. Toutefois, nous n'avons pas su identifier l'origine de cet élargissement temporel.

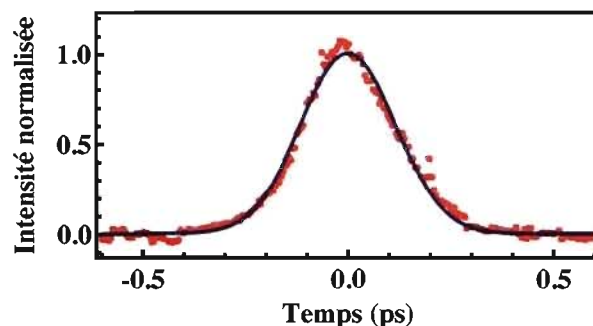


Figure 3.10 – Mesure de corrélation croisée de la pompe et de la sonde à l'échantillon.

3.3 Acquisition et traitement des données

L'expérience d'absorption transitoire détecte de très petites différences en transmission et la réduction du bruit est un élément clé pour l'obtention de résultats. Afin de minimiser le ratio signal sur bruit, l'acquisition est faite en temps réel, c'est-à-dire que des mesures sont faites à chaque impulsion. Des poussières peuvent traverser un des faisceaux, des bulles peuvent se former dans l'échantillon et bien d'autres événements ponctuels peuvent biaiser les calculs. De ce fait, la lecture en temps réel permet le rejet des mauvaises données. Cette exigence rend cependant nécessaire une parfaite synchronisation entre les différents appareils.

Tel qu'indiqué, l'oscillateur envoie un signal de synchronisation (TTL) à une fréquence de 90 MHz au contrôleur du *Dragon* qui émet à son tour un signal déclencheur à chaque ms à la cellule de Pockels, au *Darwin*, au circuit "flip-flop" du secteur tournant et à l'intégrateur. L'intégrateur est un appareil conçu sur mesure qui effectue l'intégrale sous la courbe des signaux envoyés par les photodiodes. La réponse de ces dernières est beaucoup trop brève pour une mesure précise des voltages et justifie l'utilisation d'un intégrateur. Il reçoit le signal TTL et, en appliquant le délai approprié, commence l'intégration du voltage des différentes photodiodes. Il renvoie en sortie les intégrales et main-

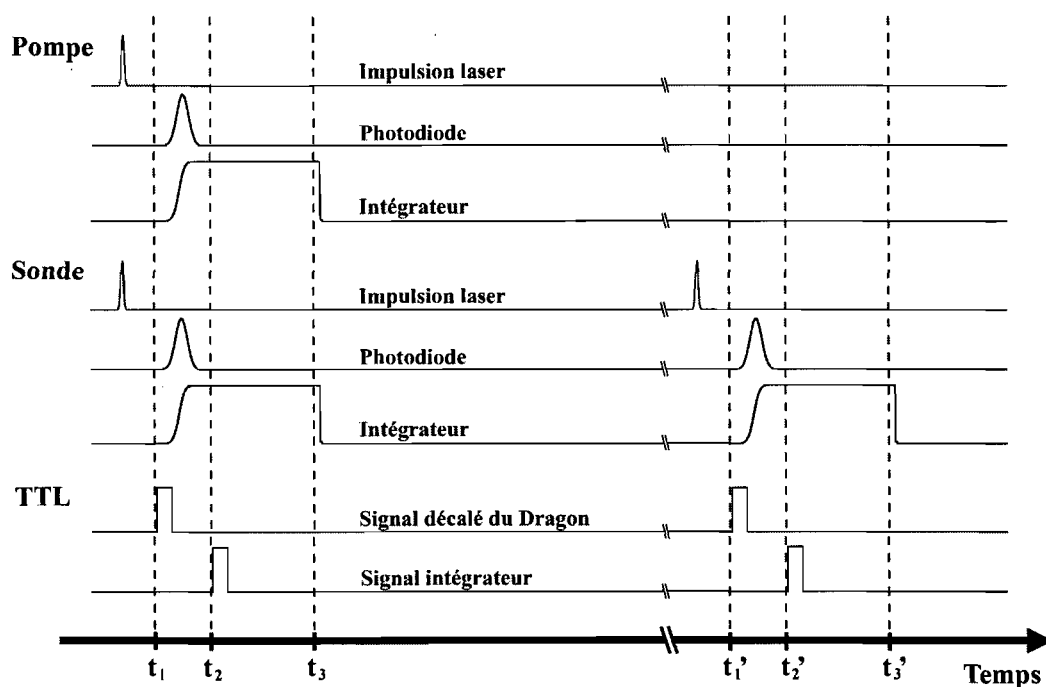


Figure 3.11 – Synchronisation des différentes composantes nécessaire à l'acquisition des données dans l'expérience TA.

tient leurs valeurs respectives pendant $47 \mu\text{s}$, période pendant laquelle nous mesurons les voltages. Pour ce faire, l'intégrateur envoie un signal déclencheur à une carte d'acquisition *DAQmx* lui indiquant de commencer sa lecture. La carte *DAQmx* est connectée à un ordinateur de *National Instruments*, le *PXI*, spécialisé dans l'acquisition de données en temps réel. Pour obtenir de bonnes statistiques, on fait cinq mesures pendant le maintien des intégrales soit, au taux maximal d'acquisition de 125 kHz pour chacune des quatre entrées (la pompe, la référence et les deux polarisations de la sonde), puis on les moyenne. La synchronisation entre ces appareils est schématisée sur la figure 3.11 dans laquelle t_1 est le début de l'intégration par l'intégrateur, t_2 indique le début et t_3 la fin de l'acquisition par la carte *DAQmx*. Les photodiodes et l'intégrateur ont tous deux une réponse linéaire jusqu'à leur point respectif de saturation. Le dernier sature cependant plus rapidement et il est important de s'assurer que l'on est dans le bon régime. Les roulettes motorisées de densité optique (FW1, FW2, FW3 et FW4) sont placées à cet effet.

L'expérience d'absorption transitoire se fait par le biais d'un programme construit

sous *Labview*. Le programme est exécuté parallèlement sur deux ordinateurs soit, l'ordinateur de National Instruments (le *PXI*) et un PC. Idéalement, le PC n'est utilisé que pour l'affichage à l'écran que ce soit des contrôles, paramètres ou données tandis que le *PXI* prend des données, effectue les calculs nécessaires et contrôle les différents appareils. Le *PXI* est un ordinateur conçu pour l'acquisition de données et le contrôle d'appareils en temps réel et son système d'exploitation (*RTOS*) y est complètement dédié. Certains appareils du laboratoire, comme le spectromètre et le monochromateur, ne sont cependant contrôlables qu'à partir du PC car leurs gestionnaires de périphériques fonctionnent uniquement sous *Windows*. Le *PXI* ne peut donc pas gérer seul une expérience quand le contrôle de l'une des composantes nécessite le PC. Les tâches du *PXI* pour l'expérience de TA sont : le contrôle des roulettes motorisées de densité ajustable, de la ligne à retard, du bloqueur de sonde et de la température du cryostat ainsi que la lecture des voltages et le traitement des données. Le PC permet seulement le contrôle du monochromateur et des paramètres de l'expérience. La communication entre les deux ordinateurs s'effectue en réseau via les ports ethernet tout au long de l'expérience.

Le traitement des données effectué par le programme est déterminant pour la réduction du bruit dans l'expérience de TA. Pour une longueur d'onde de la sonde, on commence par une mesure de l'intensité moyenne de la pompe \bar{T}_p , de la référence de la sonde \bar{T}_{ref} et du bruit de fond \bar{T}_b . En effet, la diffusion de la pompe et la photoluminescence de l'échantillon créent du bruit dans le signal transitoire. Pour minimiser leurs effets, on bloque la sonde avant l'échantillon afin de mesurer le bruit de fond pour chaque polarisation. Ces moyennes sont effectuées séparément pour l'échantillon excité (indice "ON") et l'échantillon en l'absence de pompe (indice "OFF"). Pour connaître l'état de l'échantillon, on vérifie si le voltage mesuré de la pompe est en dessous du maximum permis $(T_p^{max})_{OFF}$. Le programme cesse d'effectuer ces moyennes lorsque les variances calculées (σ_p, σ_{ref}) deviennent stables. On garde en mémoire les valeurs de bruits de fond, les moyennes et les variances de la pompe et de la référence pour les cas d'un échantillon excité et au repos afin d'améliorer le calcul du signal transitoire.

Pendant l'acquisition des données, quatre mesures sont prises à chaque impulsion : T_p , T_{ref} , $T_{||}$ et T_{\perp} . On détermine la validité de cette mesure en vérifiant les conditions

3.22 et 3.23 :

$$\begin{aligned}
& \{\bar{T}_p - a\sigma_p \leq T_p \leq \bar{T}_p + a\sigma_p\} \wedge \\
& \{(\bar{T}_{ref})_{ON} - a(\sigma_{ref})_{ON} \leq T_{ref} \leq (\bar{T}_{ref})_{ON} + a(\sigma_{ref})_{ON}\} \\
& \implies T_{ref} \in \{(T_{ref})_{ON}\} \\
& \implies T_{\parallel} \in \{(T_{\parallel})_{ON}\} \wedge T_{\perp} \in \{(T_{\perp})_{ON}\} \quad (3.22)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \{\bar{T}_p \leq (T_p^{max})_{OFF}\} \wedge \\
& \{(\bar{T}_{ref})_{OFF} - a(\sigma_{ref})_{OFF} \leq T_{ref} \leq (\bar{T}_{ref})_{OFF} + a(\sigma_{ref})_{OFF}\} \\
& \implies T_{ref} \in \{(T_{ref})_{OFF}\} \\
& \implies T_{\parallel} \in \{(T_{\parallel})_{OFF}\} \wedge T_{\perp} \in \{(T_{\perp})_{OFF}\} \quad (3.23)
\end{aligned}$$

Si l'un de ces deux critères n'est pas respecté, les données sont rejetées d'emblée. Autrement dit, pour que la mesure soit gardée pour l'échantillon excité, l'intensité mesurée de la pompe et celle de la sonde référence ne doivent pas être situées à plus de $a\sigma$ des moyennes respectives \bar{T}_p et \bar{T}_{ref} . Dans le cas de l'échantillon au repos, la sonde référence doit respecter le même critère et la pompe doit être en dessous de la valeur seuil $(T_p^{max})_{OFF}$. La variable a est un paramètre fixé par l'utilisateur permettant de contrôler la qualité des données. On cesse de prendre des mesures à un délai et une longueur d'onde lorsqu'on atteint un nombre de données acceptées N_{acc} fixé par l'utilisateur. En tenant compte du bruit de fond et en normalisant l'intensité des signaux avec la référence, l'équation 3.5 est modifiée et devient :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\overline{\left(\frac{T - \bar{T}_b}{T_{ref}}\right)_{ON}} - \overline{\left(\frac{T - \bar{T}_b}{T_{ref}}\right)_{OFF}}}{\overline{\left(\frac{T - \bar{T}_b}{T_{ref}}\right)_{OFF}}} \quad (3.24)$$

Puisque les valeurs de T et T_{ref} sont corrélées pour une même impulsion, on détermine les ratios $(T - \bar{T}_b)/T_{ref}$ pour chaque élément des ensembles $\{(T_{ref})_{ON}, (T_{\parallel})_{ON}, (T_{\perp})_{ON}\}$

et $\{(T_{ref})_{OFF}, (T_{\parallel})_{OFF}, (T_{\perp})_{OFF}\}$ et on calcule les moyennes $[\overline{((T - \bar{T}_b)/T_{ref})}_{ON,OFF}]_{\parallel,\perp}$. Les valeurs de $(\Delta T/T)_{\parallel,\perp}$ pour une fréquence de sonde et un délai donnés sont obtenues en appliquant l'équation 3.24. On peut ensuite passer à une autre valeur de délai pompe-sonde ou de longueur d'onde sondée dans le cas d'une expérience respectivement en mode cinétique ou spectral. Dans le mode spectral, les critères de rejet des mesures doivent être redéfinis pour chaque valeur de $\Delta T/T$ car l'intensité de la lumière blanche n'est pas homogène sur sa plage spectrale. En mode cinétique, ces critères sont seulement déterminés au début de chaque balayage temporel. Les balayages, qu'ils soient temporels ou spectraux, sont effectués un certain nombre de fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

Le programme possède donc plusieurs paramètres ajustables à l'interface qui permettent de réduire le bruit : le paramètre de réjection α , le nombre minimal de données acceptées pour un délai, le nombre de balayages, la stabilisation de la variance pour les critères de rejet ainsi qu'un pourcentage d'écumage. Le dernier paramètre joue un rôle

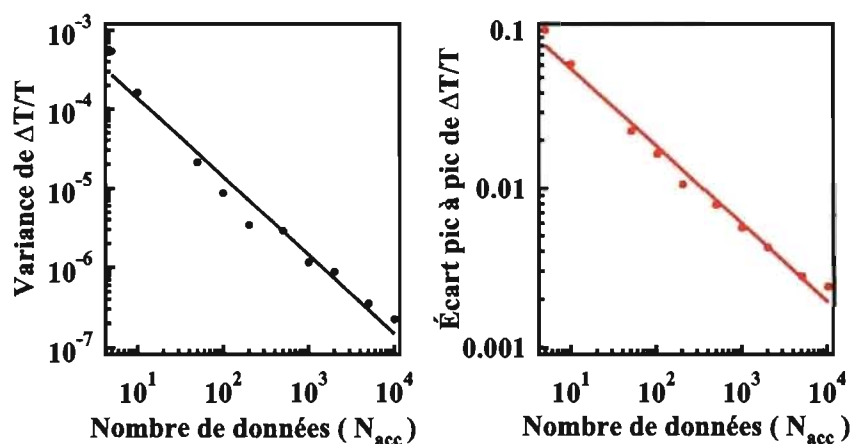


Figure 3.12 – Variance et écart pic à pic maximal du signal transitoire $\Delta T/T$ en fonction du nombre de mesures accumulées N_{acc} — la variance et l'écart pic à pic sont obtenus à partir d'un ensemble de 1000 valeurs du signal $\Delta T/T$ calculé pour N_{acc} mesures.

dans le calcul des moyennes en éliminant un pourcentage prédéterminé des valeurs les plus hautes et des plus basses d'un ensemble avant d'effectuer une moyenne. Puisque l'on cherche à déterminer de petites différences en transmission, un simple événement

ponctuel peut biaiser complètement le résultat obtenu. On éradique cette source potentielle de bruit en imposant ce pourcentage d'écumage. Le paramètre le plus important pour la réduction du bruit demeure le nombre de données acceptées N_{acc} . La figure 3.12 présente les résultats d'une expérience d'absorption transitoire faite sur un film de quartz dans laquelle la pompe demeure bloquée. Puisque le matériau n'est pas excité, le signal transitoire est nul et nous mesurons uniquement le bruit résiduel de l'expérience. Comme on le voit sur la figure 3.12, la variance et l'écart pic à pic maximal d'un ensemble de données varient en fonction de N_{acc} selon une loi de puissance. Dans le cadre d'une expérience, des compromis doivent cependant être faits en considérant le rapport signal sur bruit. En effet, contrairement à un signal transitoire de faible intensité qui nécessite que l'on minimise de beaucoup le bruit, un signal transitoire intense peut être mesuré avec des critères relâchés rendant l'expérience plus rapide. Le temps nécessaire pour obtenir un graphique d'absorption transitoire peut varier de 30 minutes à quelques heures.

Si l'on compte sonder le spectre d'absorption transitoire d'un échantillon à un temps donné, un autre élément impératif à considérer est la présence d'un décalage temporel entre les composantes spectrales de la sonde. Non seulement la génération de la lumière blanche introduit un décalage spectral, mais chaque optique traversée par la sonde amplifie également ce décalage puisque l'indice de réfraction dépend de la fréquence. On peut adopter deux stratégies différentes afin de corriger ce décalage. La première consiste à introduire une paire de prismes de façon à compenser le décalage temporel créé lors du parcours optique de la sonde. Nous avons adopté la deuxième stratégie consistant en une correction numérique sans alignement optique. Le délai pompe-sonde est corrigé en ajustant finement la ligne-à-retard pour chaque longueur d'onde. Pour déterminer la correction nécessaire le long de la plage spectrale, nous avons effectué des spectres d'absorption transitoire en mode cinétique tout le long de cette plage (voir figure 3.13). À partir de la forme du signal transitoire, il est possible de déterminer le moment (ou la position de la ligne à retard) où la pompe est synchrone avec la sonde, c'est-à-dire définir le $t_0(\lambda)$ propre à chacune des composantes spectrales du continuum. La régression exponentielle obtenue de $t_0(\lambda)$ permet ainsi de déterminer la correction nécessaire pour chaque longueur d'onde que l'on doit appliquer à la ligne à retard. Cette courbe de cor-

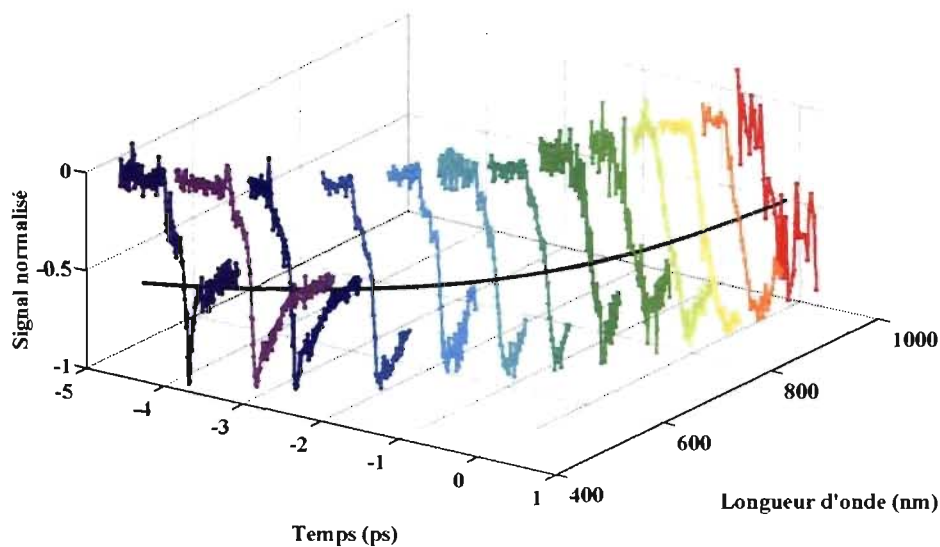


Figure 3.13 – Décalage temporel des composantes spectrales de la lumière blanche.

rection doit cependant être modifiée lorsqu'on change l'épaisseur totale des composantes optiques traversées par la sonde avant l'échantillon.

3.4 Conclusion

Ce chapitre, qui présente en détail l'expérience d'absorption transitoire femtoseconde, est un compte-rendu de la majeure partie du travail effectué pour ce mémoire. Mentionnons que la construction du programme de l'expérience a été discuté brièvement, mais a cependant demandé des mois de travail. L'utilisation du système laser nécessite une bonne compréhension théorique des phénomènes physiques sur lesquels son fonctionnement repose ainsi qu'une expérience pratique pour mieux apporter les nombreux et fréquents ajustements nécessaires à la réalisation de toute expérience. Nous avons donc passé en revue les différentes composantes de notre système laser femtoseconde. L'expérience d'absorption transitoire nécessite des parcours optiques complexes qui permettent l'excitation de l'échantillon par la pompe, la sonde de l'échantillon par le continuum de lumière blanche et ce, à des longueurs d'onde réglables avec une synchronisation d'une haute précision. Les parcours et alignements propres à cette expérience

ont donc aussi été expliqués. Puisque cette expérience repose sur la détection de petites différences de transmission, nous avons jugé important d'exposer en détail l'acquisition et le traitement des données. Ce chapitre était nécessaire afin de rendre compte du travail fait dans le cadre de cette maîtrise, mais aussi pour permettre la critique de la conception de l'expérience.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ce chapitre présente les résultats d'absorption transitoire d'échantillons dérivés du pérylène tétracarboxydiimide (PDI). Il se voit conféré un double mandat : approfondir la caractérisation des états excités de ces dérivés de PDI et, surtout, vérifier la validité de l'expérience d'absorption transitoire. Les résultats expérimentaux obtenus à partir d'échantillons en solution et d'échantillons sur films seront présentés et analysés afin de mettre en lumière les succès et problèmes reliés à la conception de l'expérience.

4.1 Propriétés de dérivés du pérylène tétracarboxydiimide

Le pérylène ($C_{20}H_{12}$) est un hydrocarbure aromatique qui présente une fluorescence bleue. En modifiant les groupements aux extrémités de cette molécule, il est possible d'ajuster ses plages d'émission et d'absorption ainsi que ses propriétés électroniques en général [29]. Les dérivés de PDI sont d'excellents candidats pour l'électronique organique car, tout dépendant de la configuration du système, ils possèdent une bonne mobilité de charges ou une excellente efficacité de photoluminescence. Maintes recherches sont effectuées dans le but de les utiliser commercialement dans des cellules photovoltaïques, des OLEDs ou des OFETs [30–32]. Le nom chimique complet des échantillons de PDI utilisés dans les expériences est : N,N'-bis(1-éthylpropyl)-3,4,9,10-pérylène-tétracarboxydiimide ou plus simplement, EPPTC. Sa structure est présentée sur la figure 4.1. Le couplage des orbitales π de molécules EPPTC rend possible leur auto-assemblage en un réseau cristallin à l'état solide ou en des structures supramoléculaires en solution. Les échantillons de EPPTC utilisés dans les expériences qui suivent m'ont été fournis par Françoise Provencher (Université de Montréal).

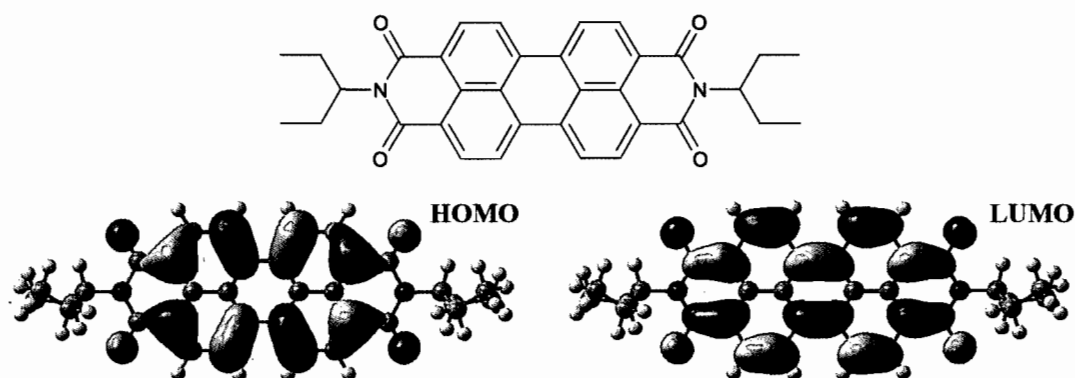


Figure 4.1 – La structure chimique et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO d'une molécule de EPPTC.

4.2 Absorption transitoire de EPPTC en solution

Les échantillons en solution sont composés de chloroforme dans lequel sont diluées les molécules de EPPTC. Pour obtenir un signal d'absorption transitoire, l'échantillon doit posséder une densité optique de l'ordre de 0,1 nous contraignant à utiliser une solution à forte concentration de $1,4 \times 10^{-4}$ mol/L. Ce niveau de concentration rend probables des interactions entre molécules et même, la formation d'assemblages supramoléculaires.

Avant d'effectuer une expérience de TA, il est nécessaire de connaître certaines propriétés du matériau à l'étude. La figure 4.2 présente les spectres d'absorption et d'émission des échantillons en solution utilisés. Le spectre d'absorption permet d'établir la plage des valeurs auxquelles il est possible d'exciter l'échantillon : de 430 à 550 nm. Comme nous en avons discuté dans la section expérimentale, la pompe et la sonde étant colinéaires à l'échantillon, il s'avère impossible de sonder l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation. Pour permettre l'obtention de la plage spectrale complète, nous avons utilisé deux longueurs d'onde d'excitation : 490 et 545 nm.

On doit préalablement caractériser la saturation des échantillons pour les longueurs d'onde choisies afin d'établir le régime d'excitation désiré. Les valeurs maximales et absolues des signaux transitoires pour différentes sondes en fonction de la fluence de la

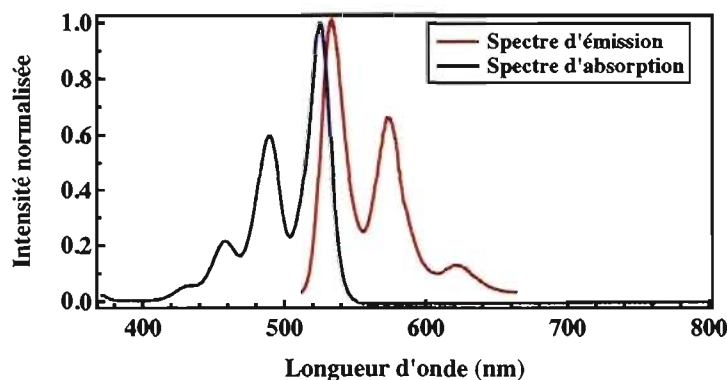


Figure 4.2 – Spectres d'absorption et d'émission de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L).

pompe sont tracées sur la figure 4.3. La fluence ϕ est calculée à partir de la relation : $\phi = P/Av$, où P est la puissance mesurée de la pompe, v est son taux de répétition et A est l'aire de la tache focale sur l'échantillon (voir la figure 3.9). À l'exception de la courbe correspondant à une sonde à 480 nm et pour laquelle nous avons excité l'échantillon à 545 nm, les autres données ont été obtenues en pompant à 490 nm. Les courbes

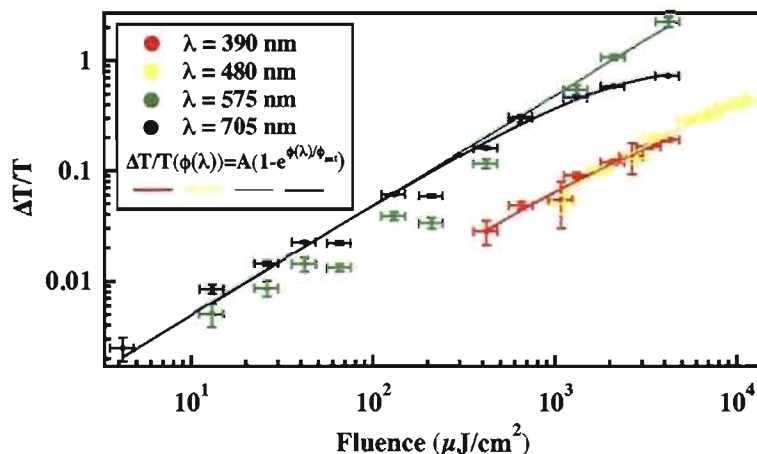


Figure 4.3 – Dépendance en fluence des maxima de signaux transitoires à 390 nm, 490 nm, 575 nm et 705 nm de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L).

de régression obtenues avec la fonction $A(1 - e^{\phi(\lambda)/\phi_{sat}})$ — où $\phi(\lambda)$ est la fluence me-

surée, ϕ_{sat} est la fluence de saturation et A est un paramètre de proportionnalité — nous permettent de déterminer les fluences de saturation pour les fréquences sondées :

$$\begin{aligned}
 \phi_{sat}(\lambda = 390 \text{ nm}) &= 4200 \pm 400 \mu\text{J}/\text{cm}^2 \\
 \phi_{sat}(\lambda = 480 \text{ nm}) &= 12500 \pm 1000 \mu\text{J}/\text{cm}^2 \\
 \phi_{sat}(\lambda = 575 \text{ nm}) &= \infty \mu\text{J}/\text{cm}^2 \\
 \phi_{sat}(\lambda = 705 \text{ nm}) &= 1650 \pm 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Les signaux transitoires ne présentent pas de saturation marquée, probablement à cause de la forte concentration des échantillons. Pour demeurer dans un régime non saturé pour toutes fréquences de sonde, la fluence de la pompe devrait demeurer en dessous de la limite de $1650 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Il faut cependant noter que les valeurs minimales de fluence présentes sur la figure 4.3 représentent la limite inférieure de détection du signal pour chaque longueur d'onde. Des compromis doivent donc être faits afin de ne pas trop saturer les échantillons tout en obtenant du signal sur toute la plage spectrale.

4.2.1 Absorption transitoire en mode spectral

La figure 4.4 présente le signal transitoire à 1 ps pour les deux longueurs d'ondes d'excitation (465 et 545 nm), les spectres d'absorptions et d'émissions du EPPTC (4.2), ainsi que le spectre d'absorption d'anions de pérylène (adapté de l'article de Gregg et al. [33]). Les fluences utilisées sont respectivement de : $1800 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ à 490 nm et $4000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ à 545 nm. On constate que la longueur d'onde d'excitation ne change que très peu le spectre d'absorption transitoire. Ainsi, nous pouvons en déduire que les populations excitées ne sont pas modifiées significativement par les fréquences de pompe utilisées. Ses effets sont toutefois plus notables entre 800 nm et 1000 nm et peuvent provenir d'un changement mineur des probabilités d'occurrence des processus face à l'énergie d'excitation ou plus simplement de la différence entre les fluences d'excitation. Les spectres d'absorption et d'émission ont été ajoutés à la figure dans le but d'identifier les populations excités. Le fait que les spectres d'absorption et d'émission du pérylène

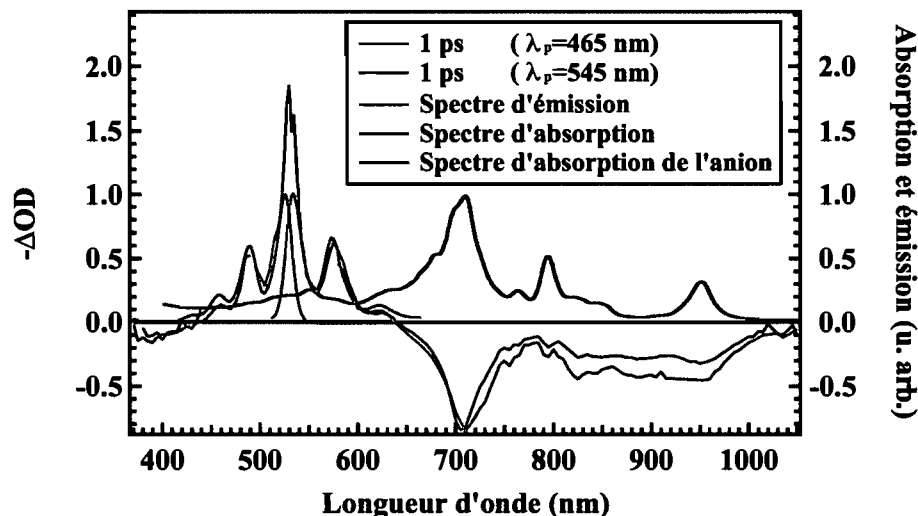


Figure 4.4 – Spectres d’absorption transitoire (en vert) de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) 1 ps après l’excitation pour deux énergies d’excitation (465 nm et 545 nm), spectres d’absorption (en bleu) et d’émission (en rouge) de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) ainsi que le spectre d’absorption d’anions (en noir) de EPPTC créés par processus électrochimiques (tiré de la référence [33]).

collent parfaitement au profil d’absorption transitoire est de très bonne augure quant à la validité des résultats et de l’expérience. En effet, on s’attend à des signaux positifs tant pour les fréquences d’absorption que d’émission. Les signaux positifs de TA proviennent du photo-blanchiment (PB) de l’état fondamental S_0 dans la région d’absorption et de l’émission stimulée (SE) de l’état excité S_1 dans la région d’émission. Rappelons que la SE participe au signal PB et puisque les spectres d’absorption et d’émission se chevauchent, il est impossible de séparer ces processus qui reposent tous deux sur l’écart entre les populations S_1 et S_0 . Les autres plages spectrales présentent des signaux négatifs causés par de l’absorption photo-induite (PA). Un signal de PA résulte d’une transition induite par la sonde entre un état excité créé par la pompe et un état de plus haute énergie. On peut distinguer deux plages distinctes d’absorption photo-induite que nous noterons : PA_1 (370-440 nm) et PA_2 (640-1020 nm). En se référant au spectre d’absorption de l’anion de pérylène, il est clair que le signal PA_2 rend compte d’une absorption

d'anions de EPPTC. Mentionnons qu'il est difficile d'observer directement le cation car sa plage énergétique est superposée à celle de la fluorescence [34, 35]. On peut néanmoins affirmer que la pompe induit des séparations de charges et permet la création d'anions et de cations de EPPTC. La figure 4.5 contient les résultats d'absorption transitoire en mode spectral du pérylène en solution aux deux fréquences d'excitation pour trois délais pompe-sonde (1 ps, 100 ps ou 1000 ps). Un quelconque décalage spectral

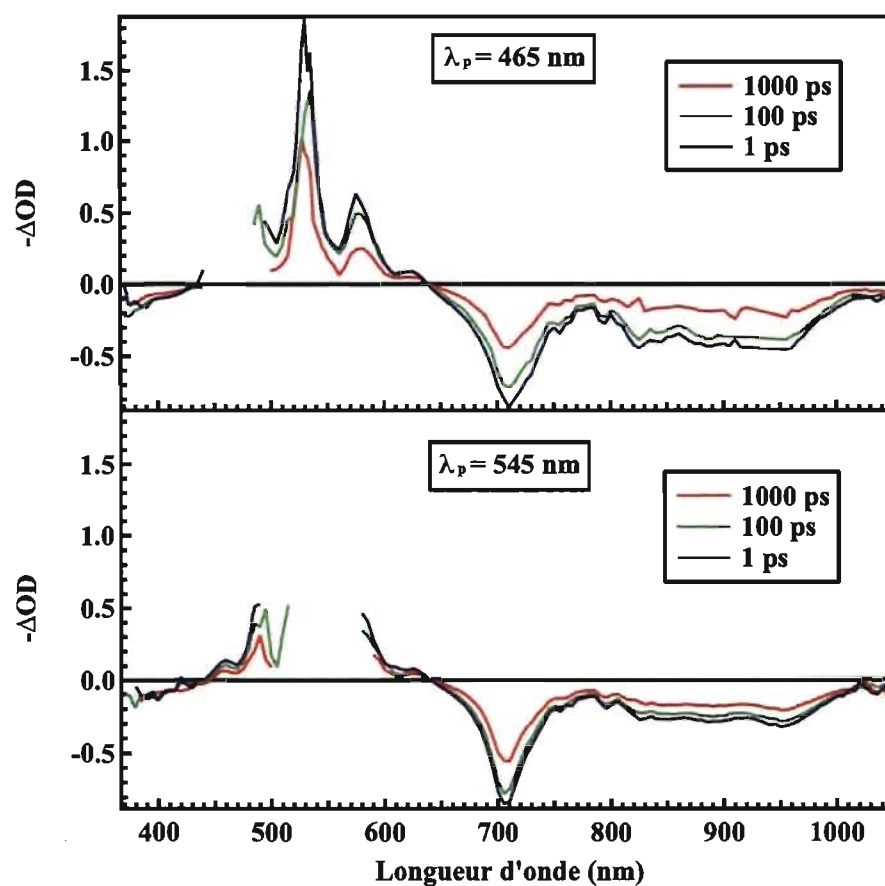


Figure 4.5 – Absorption transitoire en mode spectral du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) 1 ps (en bleu), 100 ps (en vert) et 1000 ps (en rouge) après une excitation à 465 nm (haut de la figure) ou 545 nm (bas de la figure).

dans le temps suggérerait un transfert de l'excitation entre deux états du système. La forme et les proportions respectives des pics d'absorption transitoire de la figure 4.5

demeurent cependant constantes dans les temps observés. On peut donc supposer qu'il n'y a pas de transfert de charges dans la solution. Le transfert de charge des radicaux au solvant dépend intimement de la constante diélectrique de ce dernier et le chloroforme, possédant une faible constante diélectrique d'environ 4, s'avère très peu propice aux transferts de charges [36]. La séparation de charge observée doit par conséquent provenir d'interactions entre chromophores de EPPTC. La présence de petites structures supramoléculaires dans notre solution peut expliquer cette présence des radicaux de EPPTC. Il ne peut s'agir que de dimères ou trimères car, dans le cas de grosses structures, les spectres d'absorption et d'émission sont beaucoup plus larges et décalés [37]. Dans le cas d'un dimère de EPPTC ($P - P$), une excitation locale ($P - P^*$) peut mener à une séparation de charge ($P^+ - P^-$). Les spectres d'absorption et d'émission du dimère étant pratiquement identiques à ceux du monomère [35, 37], les conclusions quant aux signaux de photo-blanchiment (PB) et d'émission stimulée (SE) demeurent valides. On peut donc avancer que le signal PB observé provient du dépeuplement de l'état $P - P$, la SE de la désexcitation radiative de l'état $P - P^*$ et la PA_2 de la séparation de charge $P^+ - P^-$. Il reste jusqu'à présent difficile de faire des suppositions sur l'origine du signal PA_1 , mais les résultats d'anisotropie et d'absorption transitoire en mode cinétique nous permettront d'obtenir plus de détails sur la nature de ces transitions.

Les absorptions transitoires présentées jusqu'à présent sont en fait les moyennes des signaux de polarisation parallèle et perpendiculaire à la pompe. Les différences entre ces signaux peuvent nous fournir de précieuses informations sur le système à l'étude et sont présentés à la figure 4.6. L'écart entre les composantes de polarisation de la sonde est encore présent à 100 ps, mais disparaît complètement à 1000 ps. Puisque le moment dipolaire du chromophore est conservé suite à l'excitation, la réponse de la composante polarisée parallèlement à la pompe doit être plus intense que celle perpendiculaire pendant un certain laps de temps. C'est effectivement le cas dans la plage spectrale du PB et de la SE (500 à 700 nm) et dans celle de la PA_1 , la réponse d'un signal d'absorption photo-induite (PA) étant d'autant plus intense que son intensité est négative. La transition entre ces deux processus n'est pas nette et l'inversion des polarisations se fait vers 500 nm, une région de signal positif. À partir de 700 nm, l'écart entre les signaux polarisés n'est

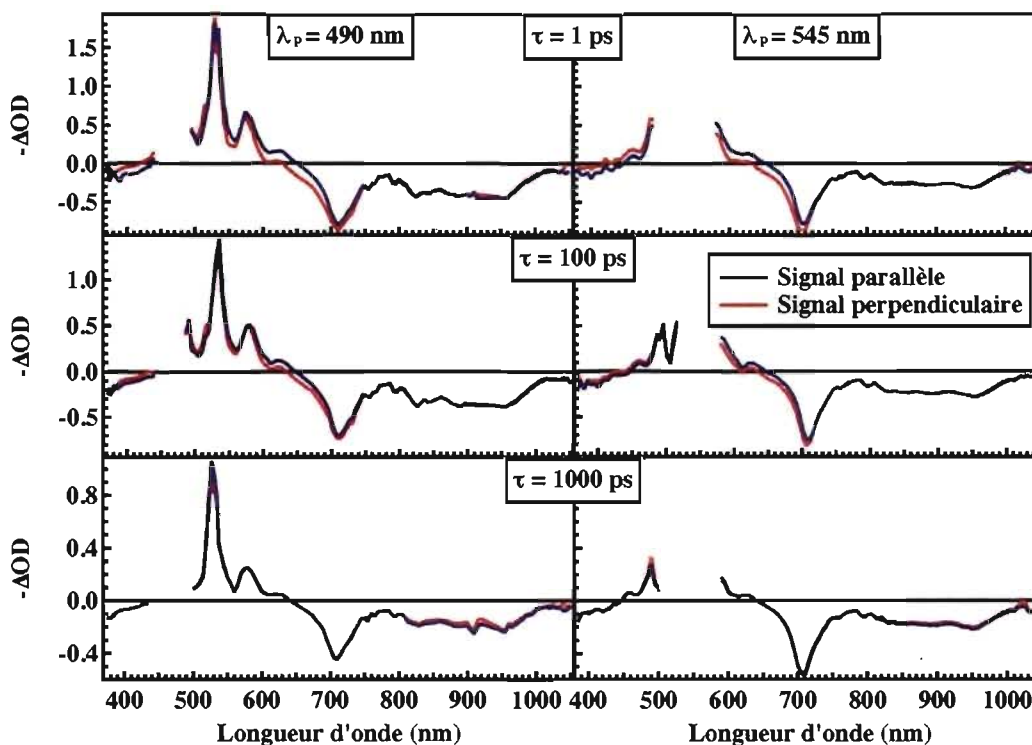


Figure 4.6 – Spectres d’absorption transitoire des signaux de polarisations parallèles et perpendiculaires à la pompe pour deux longueurs d’onde d’excitation (490 nm et 545 nm) et trois délais pompe-sonde (1 ps, 100 ps et 1000 ps) du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L).

plus perceptible même 1 ps après l’excitation. La probabilité d’absorption de l’anion est donc indépendante de la polarisation de la sonde et le moment dipolaire de l’excitation $P - P^*$ est effacé dans le processus de séparation de charges. En reprenant les données présentées à la figure 4.6 et en utilisant l’équation 3.1 et des variantes de l’équation 3.7, on obtient les spectres d’anisotropie présentés à la figure 4.7. L’anisotropie est normalement calculée en insérant les valeurs absolues de $\frac{\Delta T}{T}_{\parallel}$ et $\frac{\Delta T}{T}_{\perp}$ dans l’équation 3.7. Les informations sont cependant très difficiles à extraire graphiquement car cette équation n’est pas fiable dans les zones de transitions ou de compétition entre processus. Afin de clarifier les failles de cette équation, prenons le signal transitoire à 670 nm et à 1 ps sur la figure 4.6. L’absorption transitoire est dominée par la PA_2 , mais nous avons établie que

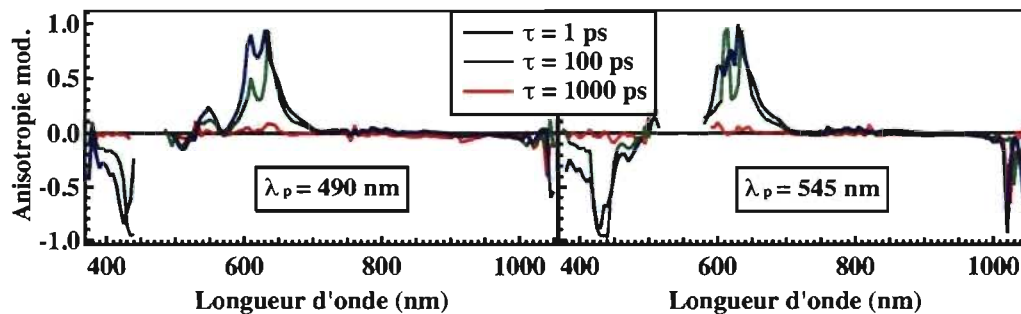


Figure 4.7 – Spectres d’anisotropie du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) pour deux longueurs d’onde d’excitation (490 nm et 545 nm).

L’absorption de l’anion ne présente pas de dépendance sur la polarisation de la sonde. L’écart observé entre les polarisations de 630 à 700 nm provient par conséquent d’une contribution de la SE, et l’anisotropie doit en réalité être positive sur cette plage. Pour ce qui est de la transition entre la PA_1 et le photo-blanchiment (PB), le même raisonnement s’applique sauf que l’inversion des polarisations se fait vers 500 nm et que les deux processus présentent des anisotropies positives. Afin de minimiser ces discontinuités et pour mieux discerner les processus ayant cours, la figure 4.7 présente le spectre obtenu en appliquant l’équation :

$$r(t) = \frac{\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\parallel} - \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{\perp}}{\left|\frac{\Delta T}{T}\right|_{\parallel} + 2 \left|\frac{\Delta T}{T}\right|_{\perp}} \quad (4.2)$$

Bien que le signe de l’anisotropie soit inversé pour la PA_1 , l’équation 4.2 permet de mieux visualiser l’anisotropie des différents états excités et les zones de transitions entre ces derniers. La compétition entre les différents phénomènes et la présence d’agrégats viennent par contre biaiser les valeurs absolues d’anisotropie de nos échantillons. Il n’est donc pas possible pour l’instant de vérifier la valeur théorique de l’anisotropie initiale de molécules orientées aléatoirement en solution (voir la section 3.1.1). On confirme néanmoins la présence de trois processus distincts : la PA_1 présentant une anisotropie positive, la PA_2 sans anisotropie ainsi que le photo-blanchiment (PB) et l’émission stimulée (SE) montrant des anisotropies positives.

4.2.2 Absorption transitoire en mode cinétique

L'évolution temporelle du signal transitoire permet de caractériser les dynamiques du système à une énergie donnée. En analysant le profil des spectres obtenus, on entend mettre en évidence les propriétés respectives des processus de désexcitation du matériau. Nous avons effectué des spectres d'absorptions transitoires à différentes longueurs d'onde afin de mieux caractériser chacune des espèces excitées. Les signaux normalisés de TA à 390, 490, 575 et 705 nm sont tracés sur la figure 4.8. Sur cette figure, chaque rangée représente une longueur d'onde de sonde différente, la première colonne est l'absorption transitoire entre -5 et 50 ps, la deuxième s'étend jusqu'à 1850 ps et la dernière est en échelle logarithmique de temps. Une longueur d'onde d'excitation de 490 nm a été utilisée pour les sondes à 390, 575 et 705 nm et une de 545 nm pour sonder l'échantillon à 490 nm. En s'attardant sur les valeurs respectives des signaux transitoires autour de 1800 ps pour chaque longueur d'onde de sonde, on voit que les processus d'absorption photo-induite (390 nm et 705 nm) possèdent des temps de vie plus longs que ceux du photo-blanchiment ou de l'émission stimulée (490 nm et 575 nm). Afin d'établir de façon quantitative les temps de vie de chacune des espèces, nous avons opté pour un simple modèle exponentiel du taux de désexcitation. En se référant à l'équation 3.4, le signal transitoire est lié à la population sondée par la relation de proportionnalité :

$$\Delta OD = aN(t) = ae^{-t/\tau} \quad (4.3)$$

où a est un facteur de proportionnalité et τ le temps de vie de la transition sondée. En effectuant une régression de l'équation 4.3 aux données présentées sur la figure 4.8, on obtient les temps de vie du tableau 4.1. Les temps propres des transitions sondées à 490 et 575 nm sont très similaires et inférieurs à la nanoseconde. Précisons que ces temps sont beaucoup plus fiables à faible fluence. Le signal à 390 nm possède ainsi un temps de vie d'environ 4 ns, ceux à 490 et 575 nm d'environ 0,5 ns et celui à 705 nm d'environ 1,5 ns. Les processus sont donc bien distincts. Comme il se doit, le signal PA₂ (705 nm) est le seul qui présente une augmentation de sa longévité à haute fluence car la séparation de charges est plus probable dans ces conditions. La diminution des temps propres des

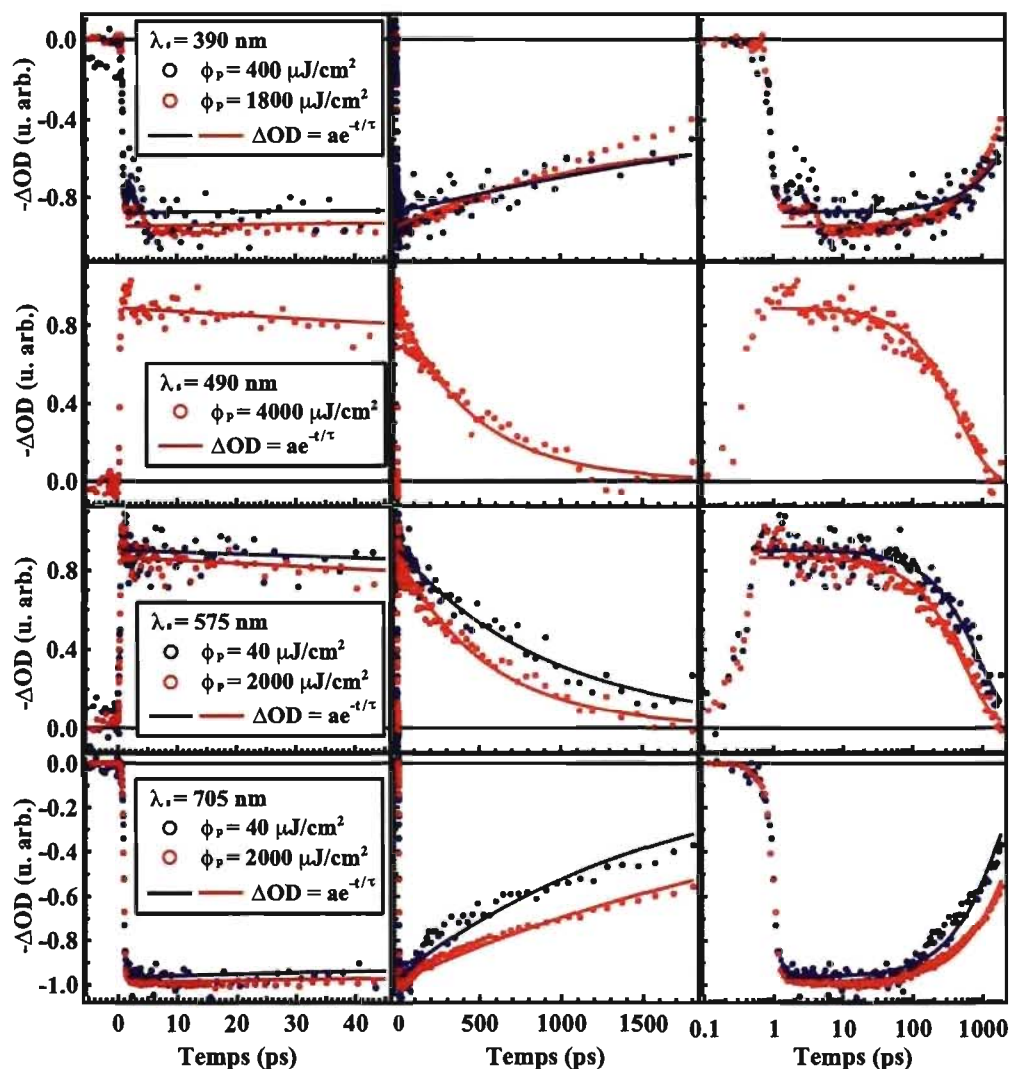


Figure 4.8 – Absorption transitoire en mode cinétique du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) à 390 nm, 490 nm, 575 nm et 705 nm pour deux fluences d'excitation.

autres processus avec la fluence indique une accélération de leur désexcitation sous la forme de séparation de charges.

Les courbes à 390 nm, 490 nm et à 575 nm de la figure 4.8 présentent toutes un changement rapide du signal entre 1 et 5 ps après l'excitation (visible surtout en échelle logarithmique). Dans le cas du spectre temporel à 390 nm, c'est une augmentation soudaine

Tableau 4.1 – Temps de vie τ du signal transitoire du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) à 390 nm, 490 nm, 575 nm et 705 nm pour deux fluences d'excitation.

λ_s (nm)	λ_p (nm)	ϕ_p ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	τ (ps)
390	490	400 ± 20	4340 ± 600
390	490	1800 ± 100	2495 ± 100
490	545	4000 ± 200	472 ± 20
575	490	40 ± 5	956 ± 50
575	490	2000 ± 100	566 ± 22
705	490	40 ± 5	1639 ± 56
705	490	2000 ± 100	2890 ± 53

du signal transitoire de la PA_1 tandis qu'à 490 et 575 nm, c'est une baisse du signal. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cette composante rapide. Tout d'abord, on peut penser qu'il s'agit d'un artefact de l'expérience. Une ligne à retard mal alignée pourrait expliquer un tel changement du signal, mais il devrait être présent sur toutes les courbes. Il n'apparaît cependant pas sur le spectre à 705 nm dont l'acquisition a été faite dans la même série d'expériences et, donc, avec le même alignement des optiques. Une deuxième impulsion pompe parasite quelque peu décalée peut aussi être responsable de cette structure dans le profil temporel des signaux transitoires. À 390 nm, le deuxième pulse créerait plus d'états excités disponibles pour la PA_1 , mais augmenterait toutefois le PB et la SE à 490, 575 et 705 nm.

Puisque l'expérience n'est pas à remettre en question, c'est qu'il s'agit bel et bien d'une dynamique des processus à l'étude. Comme dans l'analyse de la fluorescence résolue en temps [36], la séparation de charges peut justifier la présence d'une composante rapide dans le profil temporel des signaux. L'excitation par la pompe de l'état fondamental $P - P$ produit un état excité $P - P^*$ dont les charges peuvent se séparer afin de former l'état $P^+ - P^-$. Si les dynamiques menant à la séparation de charge sont rapides, cela expliquerait la composante de désexcitation rapide présente sur les absorptions transitoires à 490 et 575 nm. Puisque la pompe ne crée pas de radicaux directement, leur création ne repose que sur la désexcitation de l'état $P + -P^*$. Cette composante rapide est donc présente sur le spectre à 705 nm et est en fait, la montée en intensité du signal transitoire

de l'absorption photo-induite. La composante rapide sur la courbe à 390 nm demeure cependant difficile à expliquer. Elle peut provenir d'une contribution du signal de photo-blanchiment à 390 nm ou encore de l'absorption photo-induite à partir d'anions. La figure 4.9 montre les niveaux d'énergie du dimère de EPPTC en solution et se base sur les observations effectuées jusqu'ici. L'état triplet T_1 n'est pas présent sur cette figure

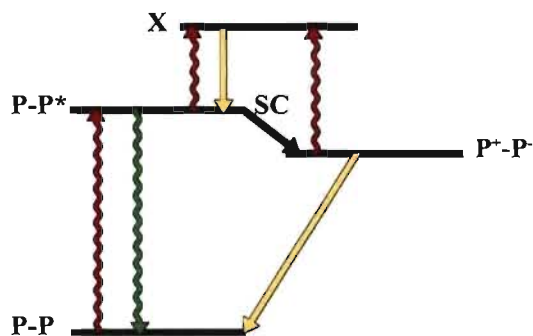


Figure 4.9 – Diagramme des niveaux d'énergie d'un dimère de EPPTC en solution ($P-P$ est le dimère dans l'état fondamental, $P-P^*$ son premier état excité, P^+-P^- l'état de charges séparées et X , un état inconnu).

puisque les transitions inter-systèmes s'avèrent très peu efficaces pour le EPPTC [38].

De ce qui précède, le taux de création des radicaux de EPPTC doit correspondre au taux de désexcitation de la composante rapide du signal temporel à 490 et 575 nm. Pour rendre compte de l'apport de chaque composante du signal temporel, nous avons refait la régressions des données présentées à la figure 4.8 à partir de l'équation :

$$\Delta OD = aN(t, \tau_1) + bN(t, \tau_2) = ae^{-t/\tau_1} + be^{-t/\tau_2} \quad (4.4)$$

Les courbes obtenues sont tracées sur la figure 4.10. La régression à 705 nm commence dès le début du signal car, tel qu'indiqué, ce signal provient de la désexcitation de l'état $P-P^*$. En comparant ces régressions à celle de la figure 4.8, on remarque que les deux composantes du profil temporel sont alors mieux représentées. Les temps de vie propres à chacun des signaux sont présentés sur le tableau 4.2. Les temps propres τ_2 calculés sont très similaires à ceux obtenus précédemment (tableau 4.1). Les temps τ_1 de séparation

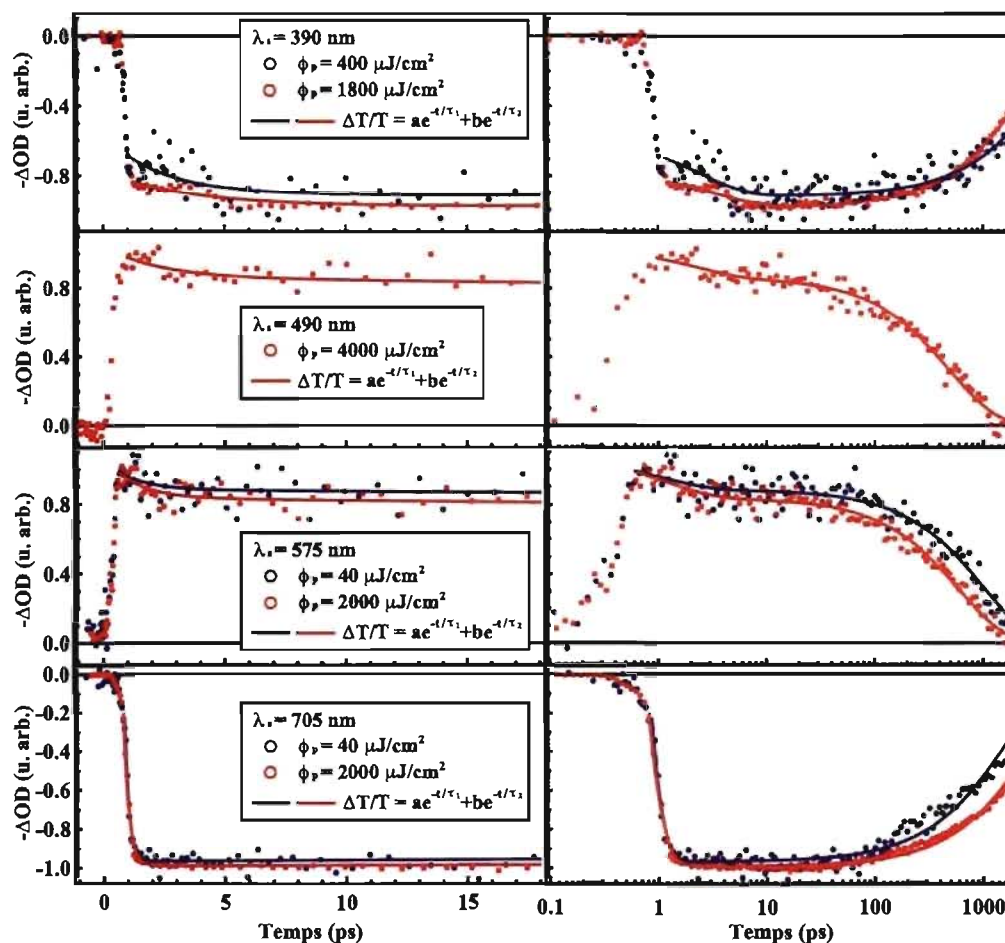


Figure 4.10 – Absorption transitoire en mode cinétique du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) à 390 nm, 490 nm, 575 nm et 705 nm pour deux fluences d’excitation.

de charges ne sont cependant pas concluants : ils sont de l’ordre de 0,2 ps à 705 nm, de 1,2 ps à 575 nm et de 2 à 3 ps à 390 et 490 nm. La création des radicaux dans les échantillons de EPPTC en solution se fait donc très rapidement mais il est difficile d’établir un lien quantitatif entre les taux de désexcitation et la génération de radicaux. Les valeurs manquent quelque peu de précision et pourraient être améliorées par une meilleure résolution temporelle du laser, de plus petits pas d’itération ainsi qu’une réduction du bruit. Il est cependant clair que les profils temporels des signaux transitoires possèdent deux composantes distinctes : la création de radicaux ainsi que la désexcitation des états

Tableau 4.2 – Temps de vie τ_1 et τ_2 du signal transitoire du EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) à 390 nm, 490 nm, 575 nm et 705 nm pour deux fluences d'excitation.

λ_s (nm)	λ_p (nm)	ϕ_p ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)
390	490	400 ± 20	$2,5 \pm 0,9$	3457 ± 370
390	490	1800 ± 100	$3,6 \pm 0,5$	2235 ± 46
490	545	4000 ± 200	$2,3 \pm 1,2$	498 ± 20
575	490	40 ± 5	$1,2 \pm 0,9$	992 ± 52
575	490	2000 ± 100	$1,3 \pm 0,4$	602 ± 21
705	490	40 ± 5	$0,18 \pm 0,02$	1633 ± 56
705	490	2000 ± 100	$0,22 \pm 0,001$	2864 ± 61

initiaux des transitions sondées.

Même si elle a précédemment été discréditée à cause de la compétition entre les processus, nous présentons à la figure 4.11 l'anisotropie de EPPTC en solution à 390 nm. Le signal sondé à cette longueur d'onde est peu bruyant car cette dernière se situe suffisamment loin des fréquences d'excitations et de photoluminescence. L'anisotropie semble

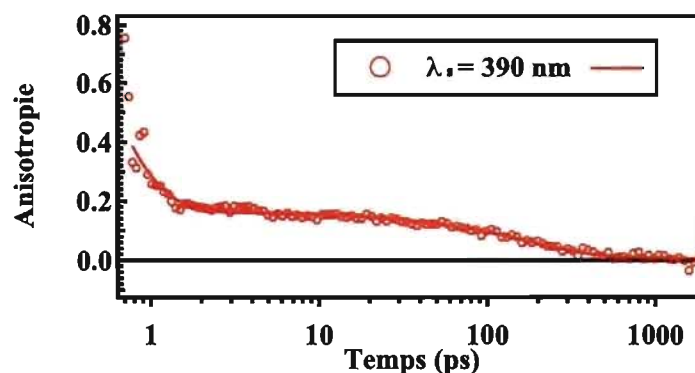


Figure 4.11 – Relaxation de l'anisotropie suite à l'excitation à 490 nm ($1800 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L).

vérifier la valeur théorique attendue (résultat 3.14) au temps zéro et elle devient nulle autour de ~ 1 ns. Son profil possédant lui aussi deux composantes, la régression des données a été effectuée à partir de l'équation 4.4. Les temps propres sont respectivement : $\tau_1 = 0,38 \pm 0,4$ ps et $\tau_2 = 173 \pm 16$ ps. Il est donc probable que le signal PA_1 provienne initialement de la transition $P - P^* \rightarrow X$ possédant une grande dépendance sur le mo-

ment dipolaire, mais ensuite des transitions $P - P^* \rightarrow X$ et $P^+ - P^- \rightarrow X$. Ces résultats appuient donc le modèle présenté sur le diagramme d'énergie 4.9.

L'absorption transitoire de EPPTC dans une solution de chloroforme a permis de mettre en évidence ses états excités. Pour ce faire, nous avons mesuré le profil spectral de la TA, son anisotropie ainsi que son profil temporel. Plus précisément, nous avons observé la séparation de charge qui s'effectue pour des dimères ou des trimères en des temps inférieurs à 1 ns et avons établi l'ordre des temps de vie des états excités $P - P^*$ et $P^+ - P^-$. Plusieurs expériences complémentaires sont à effectuer pour une approche plus rigoureuse dans l'analyse des échantillons de EPPTC. Entre autres, des spectres de TA pour différentes concentrations ainsi qu'à différentes températures permettraient de montrer clairement les différences entre le monomère, le dimère et les plus grandes structures supra-moléculaires.

4.3 Absorption transitoire de films de EPPTC

Cette section, dédiée aux mesures par TA de films de pérylène, permet de rendre compte des différences entre la relaxation des états excités en solution et celle dans un échantillon à l'état solide. Les interactions intermoléculaires à l'état solide changent profondément les dynamiques du système. Les films sont obtenus en laissant évaporer le chloroforme d'une solution de pérylène déposée sur un substrat.

La caractérisation de la saturation ainsi que l'obtention de résultats en mode spectral des échantillons solides se sont avérées impossibles pour plusieurs raisons. La puissance nécessaire à l'obtention d'un bon signal dégradait rapidement l'endroit sondé sur l'échantillon. L'échantillon devait donc être déplacé régulièrement afin de préserver son signal transitoire. Étant donné le manque d'uniformité de la surface des échantillons, chaque déplacement de l'échantillon occasionnait des changements d'intensité du signal transitoire pouvant aller jusqu'à un ordre de grandeur. La dépendance en puissance ainsi que le mode spectral reposent tous deux sur l'intensité absolue du signal transitoire et nécessitent beaucoup trop de temps sur une même zone de l'échantillon pour pouvoir être effectuées adéquatement. Aussi, il s'est avéré très difficile de mesurer un signal en des-

sous de 700 nm. Comme on peut le constater sur la figure 4.12, les spectres d'absorption et d'émission de films de pérylène sont fortement élargis par rapport à ceux en solution. L'intensité du continuum de la sonde étant faible en dessous de 500 nm, l'élargissement

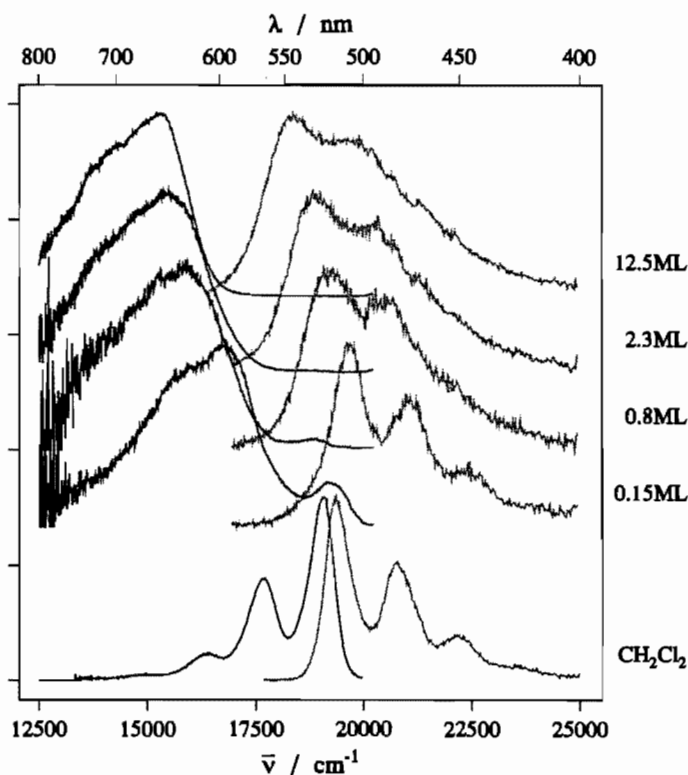


Figure 4.12 – Spectres d'absorption et d'émission de films de EPPTC en fonction de l'épaisseur du film ainsi que ceux de EPPTC en solution (figure tiré de la référence [29]).

de la plage d'absorption faisait en sorte qu'aucun voltage ne pouvait être mesuré à la sortie des photodiodes en dessous de 450 nm. Entre 500 et 700 nm, un bon voltage était détecté mais le signal transitoire était complètement noyé dans le bruit provenant de la photoluminescence et de la diffusion de la pompe.

Bien que les intensités absolues ne soient pas consistantes, des spectres normalisés de TA en fonction de la fluence nous permettent de voir qualitativement la dynamique de certaines transitions. La figure 4.13 montre l'absorption transitoire résolue en temps pour une sonde à 490 nm et une sonde à 720 nm pour deux fluences d'excitation ($2000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ et $8000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) à 545 nm. La diffusion de la pompe sur l'échantillon est grandement am-

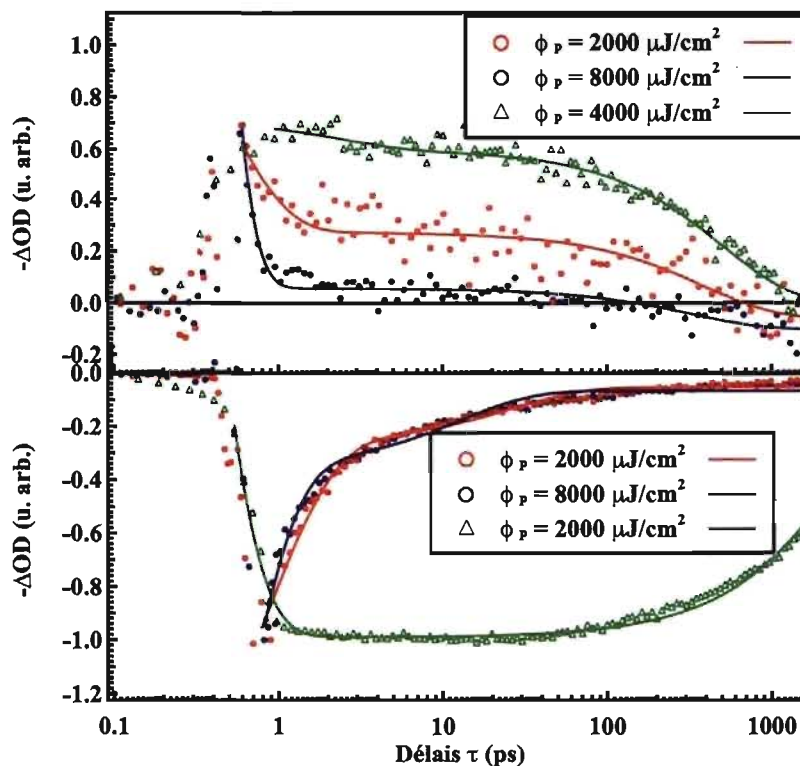


Figure 4.13 – Absorption transitoire résolue en temps d’un film de EPPTC (cercles bleus et rouges) et (triangles verts) de EPPTC dans une solution de chloroforme ($1,4 \times 10^{-4}$ mol/L) sondés à 490 nm et à 720 nm pour différentes fluences d’excitation.

plifiée dans le cas d’un film et le bruit y est beaucoup plus élevé qu’en solution dans les zones avoisinantes à la fréquence d’excitation comme le montre les spectres temporels à 490 nm. Les discontinuités présentes au temps $\tau = 0,5$ ps proviennent de modulations de phases. Lorsque la pompe et la sonde frappe simultanément l’échantillon, leur interaction produit des variations de fréquences des faisceaux qui font fluctuer le signal transitoire. Outre le bruit et la modulation de phase, les courbes mesurées à 490 nm mettent en évidence l’annihilation bi-excitonique et la recombinaison de charges. Puisque les densités d’excitons et de charges dépendent de la fluence d’excitation, la probabilité de rencontres entre ces espèces est aussi fonction de la fluence. Pour une sonde à 490 nm et une excitation de forte fluence ($8000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$), on constate une relaxation très rapide vers l’état fondamental après l’excitation provoquée par ces recombinaisons. Bien qu’on ne

puisse parler de radicaux de EPPTC à 720 nm, il est toutefois possible de constater que les dynamiques de cette transition par absorption photo-induite ne possèdent que très peu de dépendance en fluence. Les régressions des données sur la figure 4.13 ont été faites à partir de l'équation 4.4. Elles sont simplement à titre indicatif car ce modèle est inadéquat pour rendre compte des différents processus prenant place dans des échantillons solides. Plusieurs équations différentielles résolubles numériquement ont été proposées afin de tenir compte de la recombinaison de charges, de l'annihilation bi-excitonique et d'autres phénomènes pouvant survenir dans des semi-conducteurs organiques à l'état solide [39–41].

L'absorption transitoire de films de EPPTC ne nous a donc pas permis une bonne caractérisation de la dynamique des états excités. Nous pouvons simplement constater qu'elles sont bien différentes de celles d'échantillons en solution. La séparation de charges est aussi présente à l'état solide, mais les trous et électrons (les polarons) seront transférés et diffusés dans le réseaux cristallin pour éventuellement être piégés ou annihilés. De plus amples expériences couplées à des simulations numériques nous permettraient de mieux cerner ces dynamiques du système.

4.4 Conclusion

Les données expérimentales acquises en mode spectral et cinétique des échantillons de EPPTC en solution nous ont permis d'observer les processus d'absorption photo-induite, de photo-blanchiment et d'émission stimulée. En comparant les courbes obtenues aux spectres d'absorption et d'émission de EPPTC en solution ainsi qu'au spectre d'absorption d'anions de EPPTC, l'identification de la plage de fréquence propre à chacun de ces phénomènes a été possible. Nous avons démontré la nécessité de la présence de petits groupements comme le dimère de pérylène afin d'expliquer la séparation de charges observée. Les spectres temporels ont permis de caractériser quantitativement les dynamiques du système et d'obtenir les temps propres de chacun des phénomènes. Ce faisant, nous avons mis en évidence l'état $P - P^*$ comme à l'origine de la séparation de charges pour enfin obtenir une image d'ensemble des dynamiques ayant cours dans les

échantillons de EPPTC en solution. Le signal PA_1 (370 nm à 440 nm) provient de l'absorption de l'état $P - P^*$ et, suite à la génération des radicaux, de l'état $P^+ - P^-$. Des temps de vie ont aussi été obtenus à partir des données en mode cinétique de EPPTC en solution. Les signaux d'absorption photo-induite (390 nm et 705 nm) présentent des temps propres plus longs que ceux obtenus pour le photo-blanchiment et l'émission stimulée (490 nm et 575 nm). Nous obtenons, tout dépendant de la fluence d'excitation, des temps de vie se situant entre 0,5 et 1 ns pour l'état $P - P^*$ et de 1,6 à 2,9 ns pour l'état $P^+ - P^-$. La présence d'une composante rapide sur les profils temporels à 390, 490 et 575 nm est attribuée à la séparation de charges menant aux radicaux de EPPTC. La génération des radicaux anions se fait à partir de l'état $P - P^*$ en des temps inférieurs à 4 ps. Finalement, le profil temporel de l'anisotropie à 390 nm nous permet de vérifier la valeur théorique de 0,4, valeur attendue pour des molécules orientées aléatoirement en solution. L'anisotropie en mode cinétique présente elle aussi une composante rapide et renforce l'hypothèse d'une absorption photo-induite entre de l'état $P^+ - P^-$ vers l'état X. Plusieurs autres expériences devraient être faites afin de confirmer et de compléter l'analyse des échantillons de EPPTC, mais elles dépassent le mandat de cet ouvrage. Pour n'en citer que quelques unes, des résultats de TA selon différentes concentrations et températures ainsi que ceux de photoluminescence et de photoluminescence résolue en temps nous permettraient de mieux fonder les hypothèses avancées.

La dernière section de ce chapitre avait pour but de rendre compte des dynamiques électroniques de nos échantillons à l'état solide. Nous avons obtenu des résultats en mode cinétique pour deux longueurs d'onde sondées : 490 et 720 nm. Les résultats de TA de films de EPPTC sont cependant beaucoup moins concluants. Nous avons pu observer le changement important des dynamiques prenant place à l'état solide, mais aucune valeur quantitative n'a pu être obtenue à partir de nos expériences. De nouvelles tentatives selon d'autres configurations seraient nécessaires pour mieux caractériser ces films. Aussi, un modèle comprenant toutes les espèces et processus du système devrait être utilisé afin d'obtenir les paramètres physiques caractérisant les dynamiques de EPPTC à l'état solide.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

L'objectif de ce mémoire consistait à concevoir une expérience d'absorption transitoire femtoseconde et à vérifier son bon fonctionnement en l'appliquant sur des semi-conducteurs organiques, plus précisément le EPPTC. Ce matériau possède des propriétés électroniques très intéressantes pour l'industrie, mais aussi pour la physique des semi-conducteurs.

La première partie de ce mémoire posait le cadre théorique des semi-conducteurs organiques. Ce survol avait comme but de familiariser le lecteur avec ce type de matériau et de permettre l'analyse des résultats expérimentaux du chapitre 4. L'interaction des semi-conducteurs organiques avec la lumière dont nous avons discuté justifiait l'utilisation de la spectroscopie résolue en temps pour l'étude de ce type de matériau.

Le chapitre 3 est un compte-rendu de la majeure partie du travail effectué pour ce mémoire, c'est-à-dire la mise sur pied de l'expérience d'absorption transitoire. Nous avons donc passé en revue les différentes composantes de notre système laser femtoseconde, les parcours et alignements propres à cette expérience ainsi que l'acquisition et le traitement des données.

Le chapitre 4 était la mise à l'essai de l'expérience de TA femtoseconde a été faite à partir d'échantillons dérivés du pérylène tétracarboxydiimide. Dans un premier temps, les résultats obtenus sur des échantillons de EPPTC dans une solution de chloroforme ont été analysés et ont permis de mettre en évidence la réussite de la mise sur pied de l'expérience de TA. Nous avons cependant mentionné, au début du chapitre 4, que nous étions contraints d'utiliser des échantillons en solution à forte concentration afin de détecter un signal transitoire. Des optimisations au niveau de la sensibilité du signal permettrait d'analyser des échantillons de moindre concentration et, ainsi, d'observer directement les différences entre le monomère, le dimère et les plus grandes structures supramoléculaires. La détection d'un signal de TA repose sur plusieurs facteurs : la sensibilité des photodiodes, le bruit de fond, l'intensité de la fréquence utilisée pour la sonde, l'aligne-

ment des faisceaux et la section efficace des échantillons. Il est pour l'instant difficile de cibler l'origine du problème, mais nous pensons qu'il peut provenir de la réponse des échantillons, de la présence d'une trop grande quantité de bruit aux photodiodes ou de ces deux facteurs combinés.

La dernière partie du chapitre 4 consistait en l'analyse des résultats mesurés sur des films de EPPTC. L'analyse des mesures n'était que qualitative car un modèle plus complet des dynamiques des excitations aurait dû être utilisé. Les résultats sont beaucoup moins concluants que pour les échantillons en solution, mais sont plus révélateurs quant aux problèmes liés à la conception de l'expérience de TA femtoseconde. Le mode spectral ainsi que la dépendance en fluence des échantillons se sont avérés impossibles pour deux raisons. Premièrement, les signaux étaient noyés dans le bruit dans la plage spectrale de la photoluminescence et des impulsions pompe. Aussi, les fluences d'excitations utilisées afin d'obtenir un signal étaient élevées et dégradait l'échantillon dont la zone d'excitation devait être déplacée régulièrement. L'échantillon n'étant pas homogène, il était par conséquent impossible de se fier aux valeurs absolues du signal transitoire.

Quelques améliorations du montage expérimental pourraient augmenter la sensibilité de l'expérience. La diffusion de la pompe sur l'échantillon est un problème majeur du dispositif expérimental. Pour y remédier, l'alignement de la pompe par rapport à la sonde doit être changé de sorte à ne plus avoir de colinéarité de ces faisceaux à l'échantillon. Le bruit occasionné par la diffusion de la pompe serait ainsi grandement diminué et avec moins de bruit, des signaux plus près de la longueur d'onde d'excitation pourront être détectés. Précisons que cette réduction du bruit augmenterait aussi la sensibilité de la détection sur toute la plage spectrale du continuum. Un autre problème rencontré pour les échantillons à l'état solide est le manque d'intensité de la lumière blanche aux photodiodes en dessous de 450 nm. La seule solution envisageable est d'augmenter l'intensité de la sonde pour cette plage spectrale. Pour ce faire, on peut s'en remettre à l'utilisation comme sonde du deuxième APO, mais il faudrait alors changer la longueur d'onde manuellement pour chaque énergie sondée. Une autre solution serait de modifier la génération de lumière blanche en combinant une impulsion à 780 nm et sa deuxième ou troisième harmonique dans le CaF_2 . Le continuum devrait alors s'élargir

autour des longueurs d'onde initiales et donc, s'étendre vers l'UV. Des résultats d'un continuum généré dans l'air s'étendant jusqu'à 230 nm ont été rapportés [42] en utilisant cette méthode. L'alignement des optiques qu'il nécessite semble cependant très fastidieux et peu pratique pour une utilisation fréquente du continuum. Une dernière solution est de trouver un matériau menant à une plus grande largeur spectrale de la lumière blanche. Indépendamment de la solution pour laquelle nous opterons, l'augmentation de l'intensité et de la largeur spectrale du continuum devrait permettre une plus grande zone de détection ainsi qu'une diminution du ratio signal/bruit.

Enfin, bien qu'il soit suggéré d'apporter quelques modifications au montage expérimental, l'expérience de TA femtoseconde s'avère pleinement fonctionnelle. En effet, nous avons démontré que l'alignement des optiques et le programme de l'expérience nous permettent d'obtenir des mesures de TA résolues en temps et en énergie. Il reste alors à rentabiliser cette expérience en l'utilisant dans la caractérisation d'une multitude de matériaux organiques, inorganiques, connus ou à découvrir.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Pochettino and G.G. Trabacchi. Stil modo di comportarsi del selenio rispetto alle correnti alternanti. *Il Nuovo Cimento (1901-1910)*, 12(1) :335–346, 1906.
- [2] M. Volmer. Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. J. Stark Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Ionisierung. *Annalen der Physik*, 347(12) :485–486, 1913.
- [3] RH Bube. Photoconductivity of Solid, 1960.
- [4] RM Schaffert. A new high-sensitivity organic photoconductor for electrophotography. *IBM Journal of Research and Development*, 15(1) :75, 1971.
- [5] CW Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48 :183, 1986.
- [6] JH Burroughes and C. Jones. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *Nature*, 335(6186) :137–141, 1988.
- [7] CW Tang and SA VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51 :913, 1987.
- [8] JH Burroughes, DDC Bradley, AR Brown, RN Marks, K. Mackay, RH Friend, PL Burns, and AB Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293) :539–541, 1990.
- [9] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston New York, 1976.
- [10] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann, Paris, 1977.
- [11] J.C. Lindon, J.C. Lindon, G.E. Tranter, and J.L. Holmes. *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. San Diego : Academic Press, 2000.

- [12] I.N. Levine. *Molecular spectroscopy*. Wiley, New York, 1975.
- [13] P.Y. Bruice. *Organic chemistry*. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 1995.
- [14] AJ Heeger, S. Kivelson, JR Schrieffer, and W.P. Su. Solitons in conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, 60(3) :781–850, 1988.
- [15] WP Su, JR Schrieffer, and AJ Heeger. Solitons in Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 42(25) :1698–1701, 1979.
- [16] V. May and O. Kuhn. *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [17] JS Wilson, AS Dhoot, A. Seeley, MS Khan, A. Köhler, and RH Friend. Spin-dependent exciton formation in pi-conjugated compounds. *Nature*, 413(6858) :828–831, 2001.
- [18] G.R. Fowles. *Introduction to Modern Optics*. Courier Dover Publications, 1989.
- [19] T.H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187(4736) :493–494, 1960.
- [20] CV Shank and EP Ippen. Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw dye laser. *Applied Physics Letters*, 24 :373, 1974.
- [21] IS Ruddock and DJ Bradley. Bandwidth-limited subpicosecond pulse generation in mode-locked cw dye lasers. *Applied Physics Letters*, 29 :296, 1976.
- [22] G. Weber. Polarization of the fluorescence of macromolecules. *Biochemical Journal*, 51 :145–167, 1952.
- [23] M. Asaki, C. Huang, et al. Generation of 11-fs pulses from a self-mode-locked Ti : sapphire laser. *Optics Letters*, 18(12) :977–979, 1993.
- [24] S. Backus, J. Peatross, CP Huang, MM Murnane, and HC Kapteyn. Ti : sapphire amplifier producing millijoule-level, 21-fs pulses at 1 kHz. *Optics letters*, 20(19) :2000–2002, 1995.

- [25] S. Backus, R. Bartels, S. Thompson, R. Dollinger, H.C. Kapteyn, and M.M. Murnane. High-efficiency, single-stage 7-kHz high-average-power ultrafast laser system. *Optics Letters*, 26(7) :465–467, 2001.
- [26] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 56(3), 1985.
- [27] M. Bellini and T.W. Hänsch. Phase-locked white-light continuum pulses : toward a universal optical frequency-comb synthesizer. *Optics Letters*, 25(14) :1049–1051, 2000.
- [28] A. Brodeur and SL Chin. Band-Gap Dependence of the Ultrafast White-Light Continuum. *Physical Review Letters*, 80(20) :4406–4409, 1998.
- [29] R. Scholz and M. Schreiber. Linear optical properties of perylene-based chromophores. *Chemical Physics*, 325(1) :9–21, 2006.
- [30] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, RH Friend, and JD MacKenzie. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science*, 293(5532) :1119–1123, 2001.
- [31] P.R.L. Malenfant, C.D. Dimitrakopoulos, J.D. Gelorme, L.L. Kosbar, T.O. Graham, A. Curioni, and W. Andreoni. N-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N, N-dialkyl-3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Applied Physics Letters*, 80 :2517, 2002.
- [32] M. O’Neill and S.M. Kelly. Liquid Crystals for Charge Transport, Luminescence, and Photonics. *Advanced Materials*, 15(14) :1135–1146, 2003.
- [33] B.A. Gregg and R.A. Cormier. Liquid crystal perylene diimide films characterized by electrochemical, spectroelectrochemical, and conductivity versus potential measurements. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(49) :9952–9957, 1998.

- [34] T. Kircher and H.G. Löhmansröben. Photoinduced charge recombination reactions of a perylene dye in acetonitrile. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(17) :3987–3992, 1999.
- [35] M.W. Holman, P. Yan, D.M. Adams, S. Westenhoff, and C. Silva. Ultrafast spectroscopy of the solvent dependence of electron transfer in a perylenebisimide dimer. *Journal of Physical Chemistry A*, 109(38) :8548–8552, 2005.
- [36] M.W. Holman, R. Liu, L. Zang, P. Yan, S.A. DiBenedetto, R.D. Bowers, and D.M. Adams. Studying and switching electron transfer : From the ensemble to the single molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 126(49) :16126–16133, 2004.
- [37] J.M. Giaimo, J.V. Lockard, L.E. Sinks, A.M. Scott, T.M. Wilson, and M.R. Wasielewski. Excited Singlet States of Covalently Bound, Cofacial Dimers and Trimers of Perylene-3, 4 : 9, 10-bis (dicarboximide) s. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008.
- [38] E. Lang, F. Würthner, and J. Köhler. Photophysical properties of a tetraphenoxy-substituted perylene bisimide derivative characterized by single-molecule spectroscopy. *ChemPhysChem(Print)*, 6(5) :935–941, 2005.
- [39] T.Q. Nguyen, I.B. Martini, J. Liu, and B.J. Schwartz. Controlling interchain interactions in conjugated polymers : The effects of chain morphology on exciton-exciton annihilation and aggregation in MEH-PPV films. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(2) :237–255, 2000.
- [40] C. Silva, D.M. Russell, A.S. Dhoot, L.M. Herz, C. Daniel, N.C. Greenham, A.C. Arias, S. Setayesh, K. Müllen, and R.H. Friend. Exciton and polaron dynamics in a step-ladder polymeric semiconductor : the influence of interchain order. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14(42) :9803–9824, 2002.
- [41] C. Daniel, L.M. Herz, C. Silva, F.J.M. Hoeben, P. Jonkheijm, A.P.H.J. Schenning,

and EW Meijer. Exciton bimolecular annihilation dynamics in supramolecular nanostructures of conjugated oligomers. *Physical Review B*, 68(23) :235212, 2003.

- [42] F. Théberge, W. Liu, Q. Luo, and SL Chin. Ultrabroadband continuum generated in air (down to 230 nm) using ultrashort and intense laser pulses. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 80(2) :221–225, 2005.

Annexe I

Schéma complet du montage optique de l'expérience d'absorption transitoire

