

Le génie moléculaire appliqué à la recherche de nouveaux composés lasers

par Claude Rullière, Jean-Claude Rayez et Jacques Jousset-Dubien

(Laboratoire de chimie physique A, Université de Bordeaux I, 33405 Talence)

C. Rullière



Les lasers organiques prennent une place de plus en plus importante comme source de lumière monochromatique et accordable en longueur d'onde dans de nombreux domaines de la photophysique et de la spectroscopie. Quelles sont les propriétés moléculaires qui font qu'un composé donne lieu à l'effet laser ? Comment peut-on modifier une structure moléculaire pour faire apparaître cet effet ? C'est à ces questions que nous tentons de répondre dans ce qui suit.

Le laser organique

Les chimistes organiciens savent depuis fort longtemps tout le profit que l'on peut tirer des dérivés du carbone mais se doutaient-ils que certains composés deviendraient des sources de lumière tout à fait remarquables ? Il s'agit des lasers organiques, encore appelés lasers à colorant ou plus simplement « dye », découverts indépendamment par Schaffer (1) et Sorokin (2) il n'y a guère plus de dix ans.

Ces lasers organiques ont des propriétés exceptionnelles. Qu'on en juge : ils sont capables d'émettre un rayonnement lumineux aussi bien de façon continue que par impulsions, ces dernières pouvant être aussi brèves que quelques fractions de picoseconde *. La longueur d'onde d'émission peut être très monochromatique, $\Delta\lambda \sim 10^{-5} \text{ \AA}$, soit une bande passante de l'ordre du gigahertz **. Enfin ils sont accordables de façon continue dans de larges domaines spectraux.

On peut facilement imaginer que de telles sources de lumière révolutionnent de nombreux domaines d'activités, en particulier, pour n'en citer que deux :

- la spectroscopie à haute résolution qui permet par exemple d'explorer dans le détail une raie d'absorption d'un atome,
- la séparation isotopique par voie photochimique.

Bien que la liste des composés organiques susceptibles de donner lieu à l'effet laser croisse constamment, l'intervalle spectral couvert par l'ensemble des composés disponibles à ce jour, qui va de 1 100 à 340 nm, n'est pas encore assez étendu pour les utiliser dans des domaines potentiellement pleins d'avenir comme l'infrarouge ou l'ultraviolet. Par ailleurs, de tous les composés que l'on sait faire « laser », peu sont capables d'émettre en continu et la plupart supportent mal le rayonnement intense auquel ils sont soumis. Il reste donc encore d'intéressantes recherches à faire pour découvrir de nouveaux lasers moléculaires stables dans le domaine de longueur d'onde déjà exploité et aux limites de ce domaine.

Mais tout d'abord qu'est-ce qu'un laser à colorant ?

C'est un dispositif constitué par une source lumineuse de pompage optique et une cavité dans laquelle se trouve le milieu amplificateur. Celui-ci est, dans le cas du laser à colorant, une solution d'un composé organique par exemple la rhodamine 6G, en solution dans l'alcool.

L'effet laser à l'échelle moléculaire met en jeu quatre niveaux d'énergie : deux niveaux vibrationnels de l'état fondamental F et

* Une picoseconde égale à 10^{-12} seconde.

** Il est courant en spectroscopie de haute résolution de définir la largeur de raie en hertz : $\Delta\nu = c\Delta\lambda/\lambda^2$, c étant la vitesse de la lumière.

J.-C. Rayez



J. Jousset-Dubien



deux du premier état excité S. Le diagramme de la figure 1 montre comment s'ordonnent ces niveaux :

- le niveau fondamental F dans lequel se trouvent les molécules de

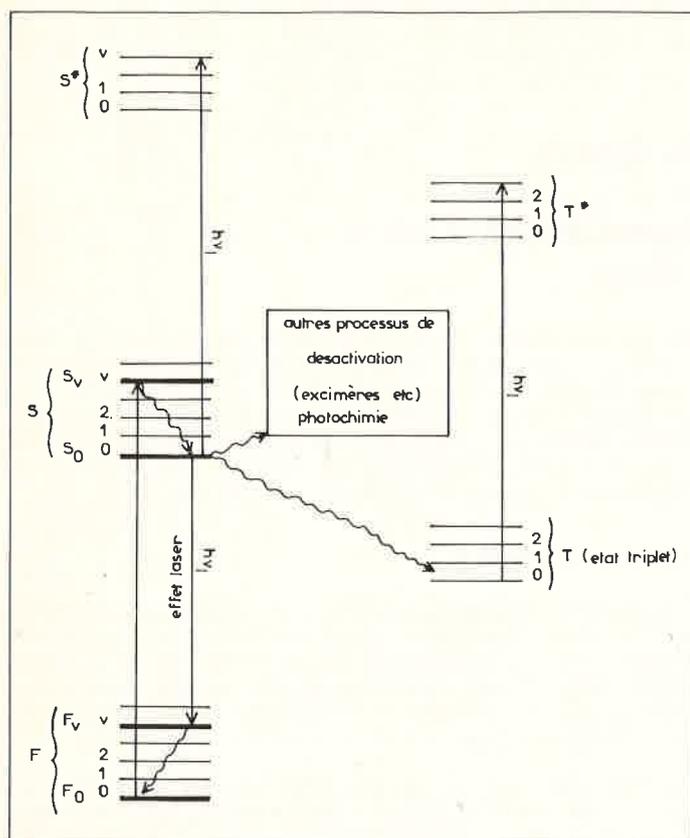


Figure 1. Schéma énergétique simplifié d'une molécule.

On remarquera que la longueur d'onde du photon émis $h\nu$, peut aussi correspondre à la longueur d'onde d'absorption $S \rightarrow S^*$ et $T \rightarrow T^*$ et peut donc être réabsorbée par des molécules voisines dans les états S ou T.

Propriétés spectroscopiques de l'effet laser et effet amplificateur

La largeur spectrale de l'émission de fluorescence des composés organiques dissous dans un solvant est presque toujours relativement étendue. On tire profit de cette propriété lorsqu'on fait varier la longueur d'onde de l'émission en introduisant dans la cavité du laser un élément dispersif. Cette largeur spectrale, due au fait que les niveaux électroniques sont élargis par le nombre important de modes de vibration des composés moléculaires, est aussi un inconvénient. En effet l'émission $S_0 \rightarrow F_v$ a de fortes chances de correspondre aux

colorant non excités et qui correspond à l'état d'équilibre thermodynamique,

- le niveau S_v atteint lors de l'excitation par la lumière de pompage est un des états vibroniques excités de durée de vie toujours extrêmement brève de sorte que les molécules ne résident pratiquement pas dans ces états, l'excès d'énergie vibrationnelle étant immédiatement perdu au profit du milieu extérieur (flèche ondulée sur le diagramme),
- le niveau S_0 qui est l'état électronique excité relaxé, a une durée de vie variable (quelques picosecondes dans certains cas, le plus souvent de l'ordre de la nanoseconde et quelquefois proche de la microseconde),
- les niveaux F_v , atteints après l'émission d'un photon qui ramène la molécule dans son état électronique fondamental mais non vibrationnellement relaxé, sont aussi de très courtes durées, l'équilibre thermique conduisant à l'état F_0 étant très rapide.

Au cours de ce cycle l'étape fondamentale qui sera déterminante pour que l'effet laser ait lieu ou non est la transition $S_0 \rightarrow F_v$. Le goulot d'étranglement du cycle se situe au niveau S_0 . Les molécules résidant assez longtemps dans cet état hors d'équilibre électronique, plusieurs possibilités s'offrent pour le quitter, par exemple :

- l'émission spontanée d'un photon (fluorescence ordinaire) ou l'émission stimulée (effet laser),
- le passage à l'état triplet T d'énergie plus faible que S_0 , l'absorption d'un photon qui porte la molécule dans un état superexcité S^* ,
- le retour à l'état fondamental sans émission de lumière (désactivation non radiative, NR) ou transfert d'énergie à une autre molécule, un réarrangement de la molécule, dissociation et autres processus photochimiques (excimères, complexes, etc.).

Tous ces processus, sauf l'absorption d'un deuxième photon, constituent différentes voies de désactivation de l'état S_0 . Ils peuvent être caractérisés quantitativement par des constantes de vitesse ou des probabilités de désactivation dont les valeurs varient énormément d'un composé à l'autre. Pour observer l'effet laser il faut que ce soit la tendance à émettre un photon qui soit la voie la plus probable de désactivation.

Le problème de la recherche de nouveaux lasers organiques est donc finalement un problème de spectroscopie appliquée et de génie moléculaire au sens où l'on va s'attacher à modifier une structure moléculaire pour la rendre apte à donner l'effet laser.

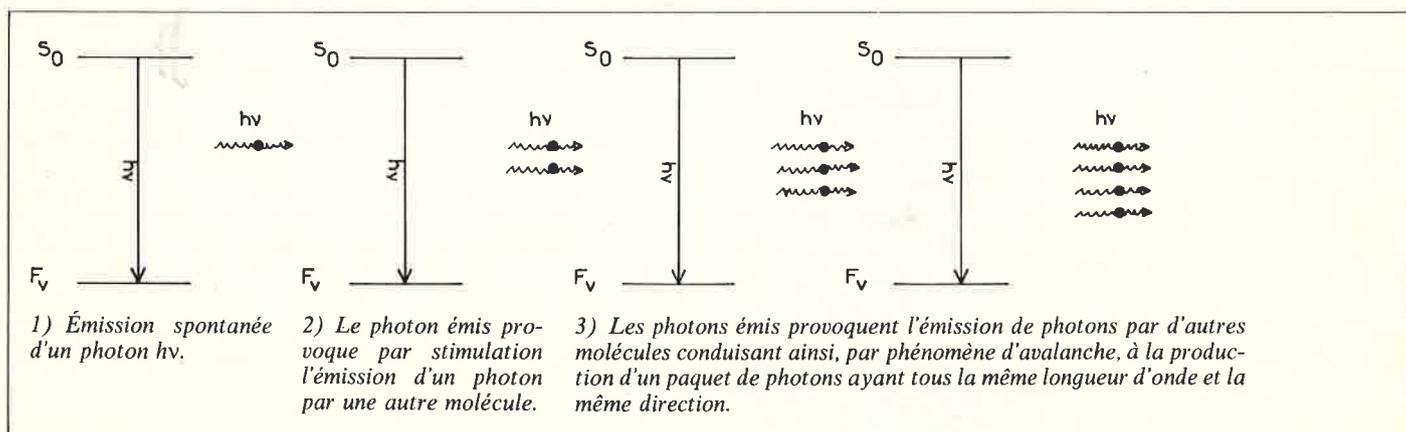


Figure 2. Illustration de l'effet d'émission stimulée ou phénomène d'avalanche en photons.

Le gain théorique, G, d'un laser à colorant est donné par une expression du type :

$$G = N_{S_0}[\sigma^e(\nu) - \sigma^a(\nu)] - \sum_i N_i \sigma_i^a(\nu) - P \quad (I)$$

où N_{S_0} désigne le nombre de molécules dans l'état S_0 , à un temps t donné, $\sigma^e(\nu)$ et $\sigma^a(\nu)$ les sections efficaces d'émission et d'absorption de cet état à la fréquence ν , N_i le nombre de molécules au même temps t dans un état X_i , autre que S_0 et $\sigma_i^a(\nu)$ les sections efficaces d'absorption de ces états et enfin P représente les pertes extérieures au milieu amplificateur qui sont indépendantes du milieu organique. Les sections efficaces * d'absorption et d'émission sont des données intrinsèques d'une molécule qui ont généralement des valeurs comprises entre 10^{-19} cm^2 et 10^{-16} cm^2 .

Pour obtenir un gain compatible avec l'effet laser, il faut indépendamment de la valeur de P , que la section efficace d'émission $\sigma^e(\nu)$ soit la plus grande possible et que N_i soit le plus petit possible. La section efficace d'émission σ^e est inversement proportionnelle au temps de vie radiatif ** τ_R de l'état fluorescent S_0 et proportionnelle à la force oscillatrice *** $f(F \rightarrow S)$ de la transition radiative. Il s'ensuit que l'effet laser est d'autant plus probable que la transition $F_0 \rightarrow S_0$ est fortement permise ce qui impose un temps de vie radiatif très court. Expérimentalement on ne trouve pas de composé organique donnant lieu à l'effet laser ayant un temps de vie radiatif supérieur à dix nanosecondes (ns). En effet, si $\tau_R > 10 \text{ ns}$, la section efficace d'émission est plus petite que 10^{-17} cm^2 et la relation $\sigma^e(\nu) > \sigma^a(\nu)$ n'est généralement plus vérifiée, entraînant une valeur négative de G . Le milieu n'est plus amplificateur.

Pour favoriser l'effet laser, on peut agir de deux manières : l'une consiste à rendre de plus en plus brève l'excitation de pompage du laser, l'autre à modifier les caractéristiques photophysiques des composés laser. C'est ce dernier aspect du problème que nous développerons dans cette mise au point ; mais tout d'abord montrons qu'une excitation brève est favorable à l'apparition de l'effet laser.

En effet, plus la lumière de pompage est brève, plus la « concentration » instantanée de molécules dans l'état S_0 est grande et plus grande est la probabilité de désactivation par émission stimulée. Les autres constantes de désactivation étant des processus moléculaires, qui ne dépendent pas de la concentration, voient leur importance

diminuer par rapport à l'effet laser. Pour mettre en œuvre cette méthode, on utilise comme source de pompage des lasers fournissant des impulsions pouvant varier de 30 ns à quelques picosecondes. L'émission laser du colorant ainsi pompé ne durera pas plus longtemps que l'impulsion d'excitation.

Si l'on peut éviter de dépendre de la durée de la source de pompage pour faire apparaître l'effet laser, il faut se tourner vers l'étude des propriétés photophysiques des molécules à l'état excité de manière à rechercher les caractéristiques moléculaires qui rendent négligeables les processus de désactivation autre que l'émission d'un photon.

Du point de vue moléculaire, les considérations précédentes font ressortir que les composés les plus aptes à donner l'effet laser seront ceux ayant un rendement de fluorescence proche de l'unité et un temps de vie radiatif le plus court possible.

Cette recherche peut être empirique. Il suffit d'essayer de nombreux composés dont on sait qu'ils sont fluorescents. Nous allons montrer que l'on peut agir autrement.

Les méthodes de la chimie quantique permettent de calculer avec une bonne approximation les énergies des différents états électroniques d'une molécule organique à caractère aromatique ainsi que les moments de transition entre ces états électroniques. Sachant que ces données sont reliées aux critères retenus plus haut pour faire apparaître l'effet laser on conçoit qu'à partir de considérations théoriques simples on puisse rendre compte de la présence ou de l'absence d'effet laser dans une molécule. De plus, ce qui est d'un intérêt encore plus grand, on peut envisager d'appliquer les méthodes de calcul à la prédiction de substitution judicieuse en des points précis d'une structure moléculaire pour les amener à devenir des lasers organiques.

Approche-t-on de la méthode si souvent rêvée par les théoriciens qui consisterait à rechercher les meilleurs composés lasers en utilisant tout d'abord un ordinateur et ce ne serait qu'après avoir fait les calculs que l'on procéderait à la synthèse du composé le plus prometteur ? Cette solution générale n'est pas en vue mais, dans une famille de composés présentant des propriétés spectroscopiques propices à l'effet laser, la recherche du dérivé le plus apte à donner l'effet peut être envisagée de cette manière.

Influence des substituants sur le temps de vie radiatif dans une série de composés

1. Cas du naphthalène, position du substituant

Le naphthalène illustre bien la méthode que nous préconisons pour rechercher de nouveaux lasers. Ce composé a un long temps de vie radiatif en solution ($\tau_R \sim 300 \text{ ns}$) et de ce fait une section efficace d'émission très faible (de l'ordre de 10^{-19} cm^2) il possède en outre dans la région spectrale de fluorescence, des absorptions $S_0 \rightarrow {}^*S_{(0)}$ et $T_0 \rightarrow {}^*T_0$ dont les sections efficaces minimales sont de l'ordre de 10^{-17} à 10^{-18} cm^2 (6). D'après ces données il n'est pas étonnant que Furomoto (3) n'ait pas pu mettre en évidence l'effet laser dans ce composé.

La longue durée de vie de l'état S_0 du naphthalène a une origine spectroscopique bien connue.

Les deux premiers états électroniques singulets excités sont notés 1L_b et 1L_a dans la nomenclature de Platt (4) et les transitions $F_0 \rightarrow {}^1L_b$ et $F_0 \rightarrow {}^1L_a$ sont polarisées respectivement suivant le grand axe de

symétrie, X, et le petit axe Y (Figure 3). L'état fluorescent est celui de plus basse énergie, 1L_b , qui pour des raisons de parité, donne lieu à une force oscillatoire ($F_0 \rightarrow {}^1L_b$) très faible (de l'ordre de 4×10^{-3}). Le temps de vie radiatif est par conséquent long. Par contre la transition $S_0 \rightarrow {}^1L_a$ est permise et son moment de transition est grand. Si l'on pouvait inverser l'ordre des états 1L_a et 1L_b l'état fluorescent aurait une symétrie autorisant une forte force oscillatrice vers l'état fondamental et le composé aurait un temps de vie radiatif court. Il serait alors susceptible de donner l'effet laser.

Comment peut-on faire apparaître cette inversion dans le naphthalène ?

Considérons sur le squelette naphthalénique les deux positions distinctes de substitution. L'introduction de groupements sur les sommets 2, 3, 6 et 7 produit une perturbation qui se répartit de façon presque identique dans les deux directions de polarisation X et Y. Les niveaux d'énergie 1L_a et 1L_b sont affectés pratiquement de la même façon et aucune inversion n'est prévue. Par contre une substitution sur les sommets 1, 4, 5 et 8 augmente la conjugaison principalement dans la direction Y et de ce fait abaisse l'énergie du niveau 1L_a de manière beaucoup plus importante que celle du niveau 1L_b . Une inversion est possible.

On a présenté sur la figure 3 le cas de deux dérivés du naphthalène l'un dont l'effet de substitution se fait sentir suivant l'axe Y et l'autre à part égale suivant les axes X et Y. Les valeurs respectives de leur temps de vie radiatif sont très significatives (5).

* En optique quantique on utilise de préférence les sections efficaces d'absorption ou d'émission plutôt que les coefficients d'absorption. Ces grandeurs sont reliées simplement par la relation σ (en cm^2) = ϵ ($l/M \cdot \text{cm}$) $\times 3,8 \times 10^{-21}$.

** On entend par temps de vie radiatif le temps nécessaire pour que l'intensité de fluorescence diminue dans le rapport $1/e$ ou 0,367.

*** On appelle force oscillatrice un nombre qui renseigne sur la probabilité d'une transition par rapport à une transition idéale, parfaitement permise.

calcul. C'est cette dernière approche que nous avons illustrée sur la figure 4 en considérant le cas du diphenyl-1,4 naphthalène.

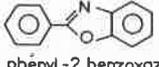
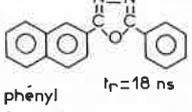
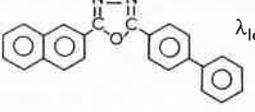
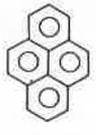
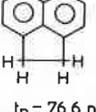
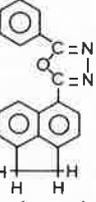
L'importance de la perturbation est mesurée par l'intégrale de résonance, le plus souvent notée β , qui traduit l'influence plus ou moins grande du substituant sur les états électroniques du composé perturbé.

Lorsque les plans entre noyaux phényles et naphthalène sont perpendiculaires, β est nulle, il n'y a pas d'interaction et l'on retrouve les énergies et les forces oscillatrices des transitions du naphthalène (cf. figure 4). Au fur et à mesure que l'angle θ entre les deux plans considérés diminue, la conjugaison entre substituants et molécule substituée augmente. La perturbation modifie la nature, l'énergie et les forces oscillatrices des transitions considérées. La perturbation maximum est obtenue pour $\theta = 0^\circ$ où β est égale à $-2,39$ eV. La figure 4 montre que dans ce cas notre but est atteint car l'état excité de plus basse énergie est alors de caractère 1L_a et la force oscillatrice de la transition $S_0 \rightarrow ^1L_a$ est forte. En effet pour $\theta = 60^\circ$ la perturbation est déjà suffisante pour permettre un croisement d'états et de ce fait changer la nature de l'état le plus bas, fluorescent S_1 , et l'aptitude à donner l'effet laser.

L'expérience confirme ces considérations théoriques. Alors que le naphthalène, comme nous l'avons signalé précédemment, ne donne pas lieu à l'effet laser, nous l'avons observé dans le cas du diphenyl-1,4 naphthalène avec un rendement de 10% et une longueur d'onde d'émission de 3 800 Å.

Il est à noter que l'introduction de substituants à des positions spécifiques du squelette de la molécule peut perturber aussi les transitions d'absorptions $S_0 \rightarrow S_n$ et $T_1 \rightarrow T_n$, de façon à minimiser

Tableau I

Effet laser non observé	Effet laser observé
 benzène $t_r = 300$ ns	 phényl-2 benzoxazole $\lambda_{las} = 330$ nm R = 20 %
 naphthalène $t_r = 300$ ns	 diphényl-1,4 naphthalène $\lambda_{las} = 380$ nm R = 10 %
 phényl β -naphthyl oxadiazole-1,3,4 $t_r = 18$ ns	 β naphthyl biphenyl oxadiazole-1,3,4 $\lambda_{las} = 372$ nm
 pyrène $t_r > 300$ ns	 tétraphényl-1,3,6,8 pyrène $\lambda_{las} = 422 \text{ à } 430$ nm
 acénaphtène $t_r = 76,6$ ns	 phényl acénaphthyl oxadiazole-1,3,4 $\lambda_{las} = 395$ nm

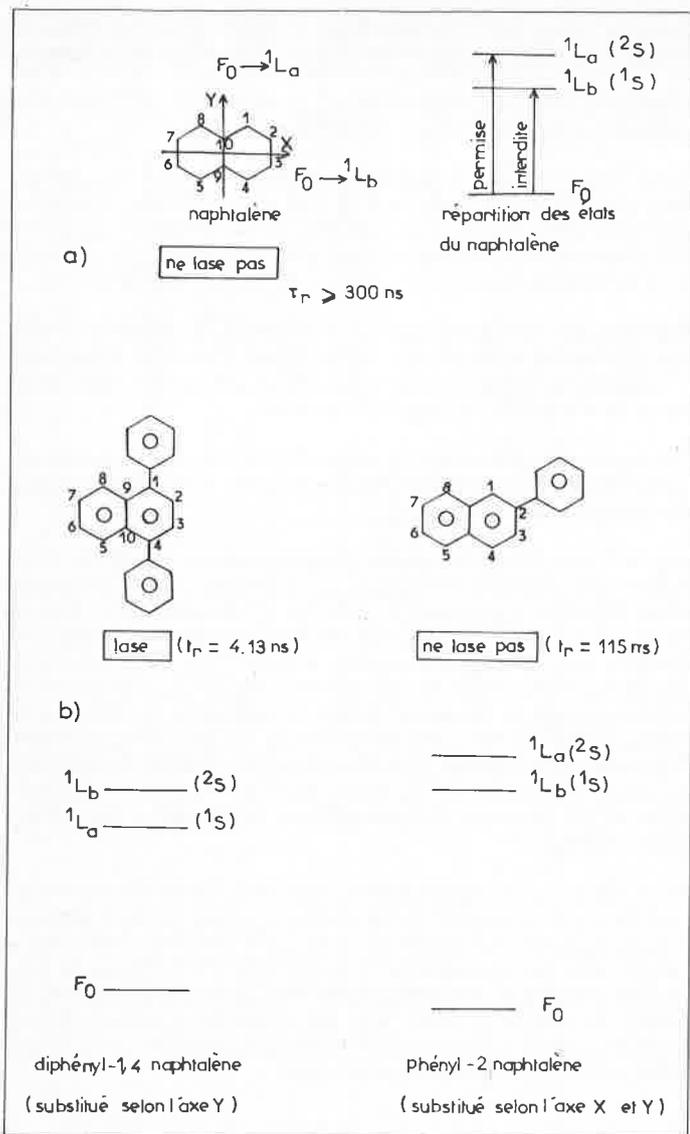


Figure 3. a) Propriétés spectroscopiques du naphthalène. Sont indiqués sur ce schéma : la répartition énergétique des transitions et états entrant en jeu lors de l'effet laser, la polarisation des transitions (X et Y) et le caractère permis ou interdit de ces transitions.

b) Illustration de l'influence de la position des substituants sur les transitions concernées par l'effet laser.

L'influence est très différente selon la direction de polarisation et les conséquences sur la possibilité d'obtenir l'effet laser sont très différentes selon cette direction de polarisation.

2. Calcul de la perturbation

Compte tenu de la taille importante des molécules organiques étudiées et de la nature π des états concernés, une approche théorique simple peut être envisagée au moyen de la méthode semi-empirique Pariser-Parr-Pople.

On sait que cette méthode donne d'excellents résultats, dans la mesure où l'on compare les données obtenues pour des dérivés de mêmes familles de molécules.

Dans le cas de molécules telles que celles du naphthalène, deux types de perturbations sont envisageables et peuvent être simulées par le calcul : soit l'introduction de substituants dont l'effet perturbateur va en croissant (Cl, Br, OCH_3 , $-CH = CH_2$), soit l'introduction d'un même substituant, par exemple le noyau phényle dont l'effet sera associé à une plus ou moins grande conjugaison avec le squelette naphthalénique. On ne peut pas calculer directement cette dépendance par la méthode PPP, mais on peut la simuler grâce à un artifice de

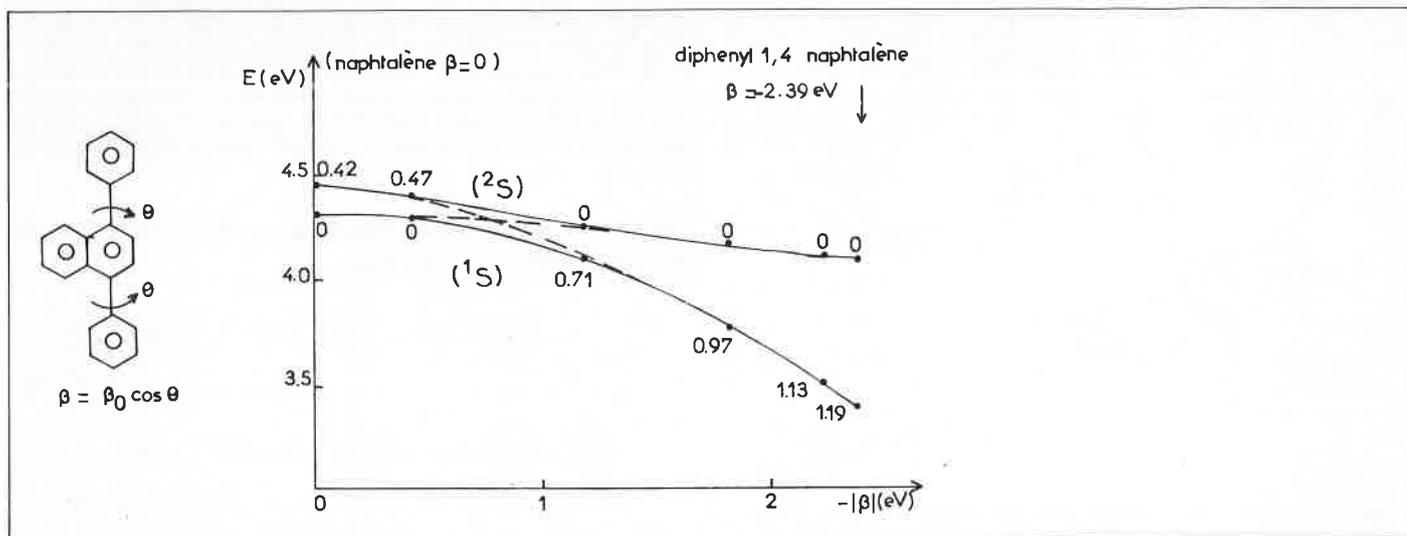


Figure 4. Modifications apportées aux deux premiers états singlets excités du naphthalène en fonction de l'importance de la perturbation des substituants phényles.

Les courbes 1_S et 2_S décrivent l'énergie calculée (par la méthode SCF-CI) de ces états en fonction du paramètre β . Pour $|\beta| = 0$, la perturbation est nulle, pour $\beta = -2,39$ eV elle est maximum. Les nombres entre parenthèses sont les valeurs des forces oscillatrices des transitions. On notera l'évolution de ces forces oscillatrices et le changement de symétrie d'état en fonction de β .

leur importance lors de l'effet laser. Ceci a été montré en particulier par Langelaar (6) et Pavlopoulos (7).

3. Applications à de nouvelles familles de composés

Les quelques considérations simples indiquées dans le paragraphe précédent nous ont permis de prévoir l'effet laser dans de nombreux

composés dont la structure moléculaire de base semblait favorable. Le composé le plus intéressant que nous avons pu ainsi découvrir est un benzène substitué, le phényl-benzoxazole dont la longueur d'onde du maximum d'émission laser est de 330 nm, soit la plus courte connue actuellement pour un composé organique. Le tableau I résume le rôle des substituants ainsi que l'influence de sa position sur l'aptitude d'un composé à donner lieu à l'effet laser (8, 9, 10, 11, 12).

Influence des substituants sur le rendement de fluorescence

Le rendement de fluorescence joue également un rôle déterminant dans l'effet laser. Comment peut-on le faire croître dans une famille de composés ?

Drexhage (13) s'est attaché à montrer que le rendement de fluorescence dépend de la structure des molécules. Il a dégagé ainsi certaines règles importantes que l'on peut transposer à l'effet laser. Nous nous contenterons ici d'illustrer le parti que l'on peut en tirer dans le cas des dérivés stilbéniques où l'effet de substitution sur le rendement de fluorescence est important.

La molécule de *trans*-stilbène présente des caractéristiques propices à l'effet laser car d'une part son temps de vie radiatif τ_r est court (≈ 1 ns [14]) et d'autre part, l'état triplet T_1 a aussi une durée de vie courte (100 ns). Malheureusement son rendement de fluorescence ϕ_f est faible (0,05) à température ambiante dans un solvant non visqueux (15), ce qui exclut la possibilité d'obtenir facilement l'effet laser.

Le faible rendement de fluorescence du *trans*-stilbène est dû principalement à l'efficacité d'une voie concurrente de désactivation des molécules excitées. L'énergie acquise au cours de l'absorption du photon sert à vaincre la barrière de rotation qui, à l'état fondamental, empêche la molécule de tourner autour de la double liaison. A l'état excité singulet la plupart des molécules de *trans*-stilbène perdent leur énergie par relaxation vers la structure *cis*-stilbène. Il y a photoisomérisation (Figure 5).

Pour mieux comprendre ce processus on se reportera à la figure 6 qui décrit la forme et la nature des courbes de potentiel des états électroniques entrant en jeu lors de cette photoisomérisation (16).

Le faible rendement de fluorescence du stilbène est relié directement à la hauteur de la barrière de potentiel ΔE de l'état 1S . En effet à température ambiante la constante de vitesse d'isomérisation de la forme $k_i = k_a e^{-\Delta E/RT}$, est (avec $\Delta E \approx 1000$ cm $^{-1}$) de l'ordre de 10^{11} s $^{-1}$, alors que la constante de vitesse de fluorescence $k_f = 1/\tau_r$,

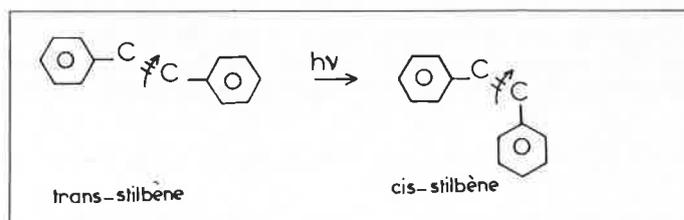
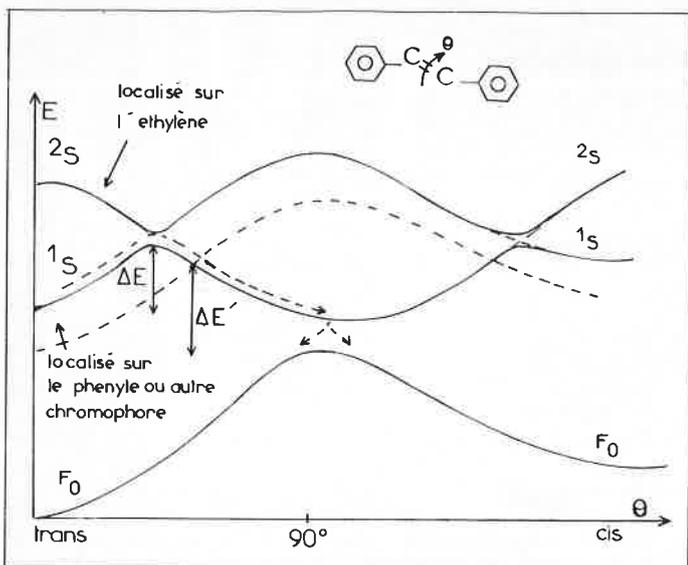


Figure 5. Principe de la photoisomérisation du *trans*-stilbène.

est de l'ordre de 10^9 s $^{-1}$. La plupart des molécules portées dans l'état 1S se photoisomérisent au lieu de donner lieu à l'émission de fluorescence. Pour diminuer la vitesse d'isomérisation on peut soit augmenter la barrière ΔE ou abaisser la température de la solution. Un abaissement de la température ne constitue pas une solution technique commode dans le cas de lasers à colorant. Un moyen plus simple pour augmenter le rendement de fluorescence de ces composés est l'addition de substituants comme le montre le tableau II qui creuse les puits de potentiels à $\theta = 0^\circ$ ou 180° .

Ces puits sont obtenus par le croisement de deux états 1S et 2S dont l'un (1S) est localisé sur le noyau phényle et l'autre (2S) sur la liaison éthylénique (Figure 6). En fait la courbe de l'état 1S est simplement obtenue en ajoutant à l'énergie de torsion d'une liaison éthylénique dans son état fondamental, l'énergie du premier état excité du chromophore, en l'occurrence le radical phényle.

Si l'on introduit sur le noyau phényle des substituants de taille importante tels que biphenyle, naphthyle, etc... on abaisse l'énergie de l'état 1S et par voie de conséquence on augmente la hauteur de la barrière énergétique ΔE de photoisomérisation. A température constante, le rendement de photoisomérisation diminuera et donc le



rendement de fluorescence augmentera. On rend compte ainsi de l'effet de substituant décrit sur le tableau II. On dispose donc d'un moyen relativement simple d'augmenter le rendement de fluorescence de ces composés et par la même de les rendre favorables à l'effet laser. Nous avons pu ainsi obtenir l'effet laser dans quelques dérivés stilbéniques et les caractéristiques de cet effet sont décrits dans le tableau II.

Tableau II. Rendement quantique, ϕ_f de fluorescence de différents dérivés du stilbène.

<chem>c1ccc(cc1)C=Cc2ccccc2</chem>	$\phi_f < 1\%$	ne lase pas
<chem>c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C=Cc3ccccc3</chem>	$\phi_f = 60\%$	lase
<chem>c1ccc(cc1)C=Cc2c3ccccc3cc2</chem>	$\phi_f = 80\%$	lase
<chem>c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C=Cc3c4ccccc4cc3</chem>	$\phi_f = 95\%$	lase

Figure 6. Évolution de l'énergie et de la nature des premiers états singulets du stilbène en fonction de l'angle de torsion θ de la double liaison éthylénique.

En trait discontinu la courbe obtenue en abaissant l'énergie de l'état 1S et la nouvelle énergie d'activation SE^1 .

Comment mettre en évidence l'effet laser ?

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé est décrit sur la figure 7. On utilise comme source de pompage un laser délivrant des impulsions dont la durée est courte (de 2,5 ns à quelques picosecondes). C'est généralement un laser à néodyme émettant à 1 060 nm. La longueur d'onde d'émission de ce laser peut être modifiée en utilisant les propriétés non linéaires des cristaux type KDP. Il a été montré que sous certaines conditions (accord de phase), l'interaction lumière-matière conduit dans ces cristaux à la génération de lumière

à des fréquences harmoniques de celles des rayons qui les traversent. C'est ainsi qu'à l'aide du rayonnement à 1 060 nm on peut obtenir des impulsions ayant sensiblement la même durée mais dont les fréquences sont le double (530 nm), le triple (353 nm) ou le quadruple (264 nm). Ce sont les harmoniques que l'on utilise comme source de pompage. Ce rayonnement est focalisé à l'aide d'une lentille cylindrique sur la cuve contenant la molécule à exciter. Le volume cylindrique de solutions irradiées ainsi créé, complété par deux

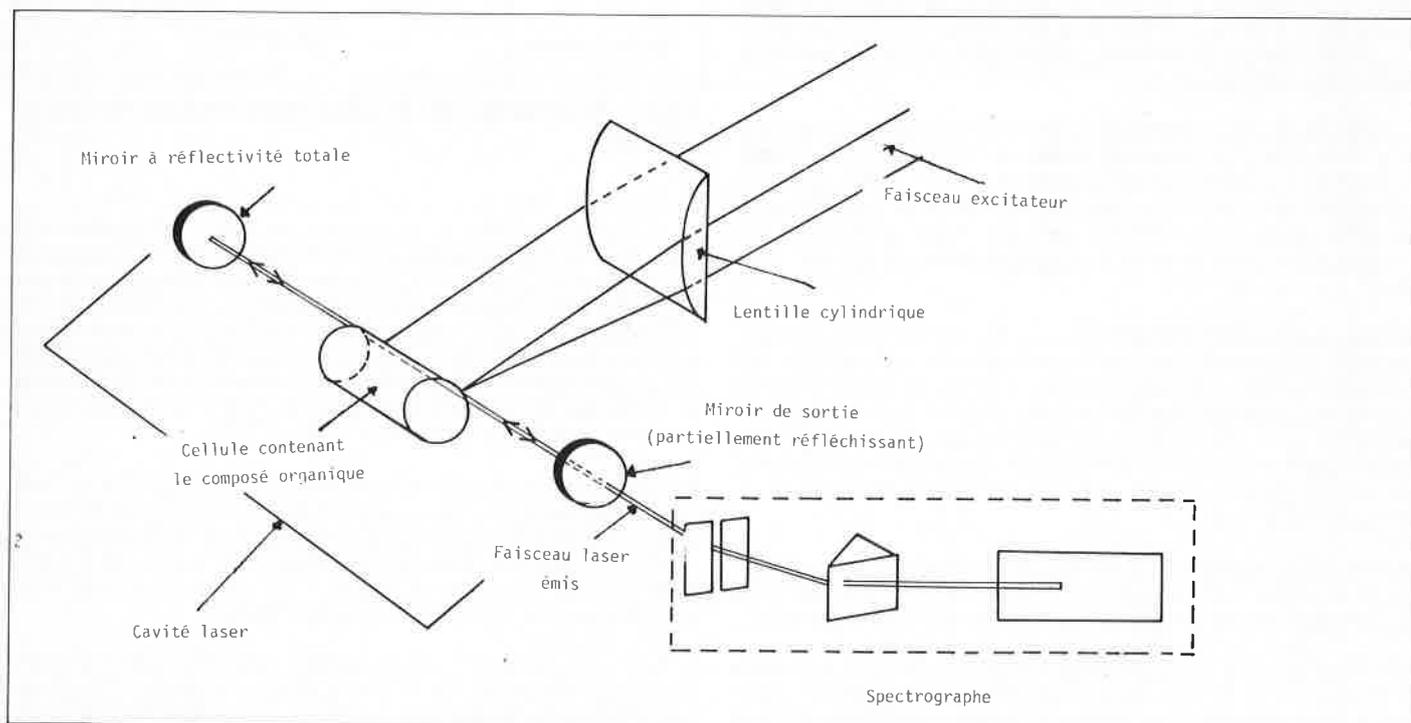


Figure 7. Montage expérimental permettant la mise en évidence de l'effet laser.

miroirs, l'un à l'avant l'autre à l'arrière, constitue la cavité résonnante (ou oscillateur) dans lequel peut se produire l'effet laser. Celui-ci est alors mis en évidence par ses propriétés intrinsèques c'est-à-dire l'observation d'un rayon de lumière directif (la directivité est détectable à l'œil) et la monochromaticité (mise en évidence à l'aide d'un monochromateur).

Conclusion et bibliographie

Les quelques principes développés ici montrent, à partir d'exemples simples, qu'il est possible d'une part de comprendre pourquoi certaines molécules ou familles de molécules ne donnent pas lieu à l'effet laser et d'autre part de rendre ces molécules ou familles de molécules aptes à donner lieu à l'effet laser. La modification de la structure d'un composé par l'introduction de substituants à des positions spécifiques semble être une bonne méthode qui nous a permis de prévoir et d'obtenir l'effet laser dans de nombreux composés.

Bibliographie

- (1) F. P. Schäfer, W. Schmidt et Volze, *J. Appl. Phys. Lett.*, 1966, **9**, 306.
- (2) P. P. Sorokin, J. R. Lankard, E. C. Hammond and V. L. Moruzzi, *I.B.M. J. Res. Dev.*, 1967, **11**, 1130.
- (3) H. W. Furomoto et H. L. Cecon, *I.E.E. J. Quant. Elec.*, 1970, **QE 6**, 262.
- (4) H. B. Klevens and J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 470.
- (5) I. B. Berlmann, *Handbook of fluorescence Spectra of Organic Molecules*. Academic Press (New York), 1971.
- (6) J. Langelaar, in *Lasers and Physical Chemistry and Biophysics* (J. Jousot-Dubien ed.), Elsevier, 1975.
- (7) T. G. Pavlopoulos, *I.E.E. J. Quant. Elec.*, 1973, **QUE 9**, 519.
- (8) C. Rullière, J. C. Rayez, M. M. Denariez-Roberge, J. Jousot-Dubien, in *Lasers in Physical Chemistry and Biophysics* (J. Jousot-Dubien ed.), Elsevier, 1975.
- (9) C. Rullière et J. C. Rayez, *Appl. Phys.*, 1976, **11**, 377.
- (10) C. Rullière, J. P. Morand and O. de Witte, *Opt. Comm.*, 1977, **20**, 339.
- (11) C. Rullière et J. Jousot-Dubien, *Opt. Comm.*, 1978, **24**, 38.
- (12) L. Ducasse, J. C. Rayez et C. Rullière, *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **57**, 547; C. Rullière, J. Bellocq, J. Jousot-Dubien et A. T. Balaban, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
- (13) K. H. Drexhage, *Laser Focus*, 1973, **9**, 35.
- (14) A. Reiser, L. J. Leyshon, D. Saunders, M. V. Mijavic, A. Bright et J. Bogie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2414.
- (15) S. Sharafy et K. A. Muszkat, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4119.
- (16) M. C. Bruni, F. Monicchioli, I. Baraldi et J. Langlet, *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **36**, 484; — G. Orlandi et W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **30**, 352.

new from
verlag chemie

W. Bremser/L. Ernst/B. Francke

Carbon-13 NMR Spectral Data

A living Comfiche Collection of Reference Material 1979. 2nd revised and enlarged edition. 35 page introductory booklet plus 108 microfiche containing 18719 spectra and 9 indexes. Loose-leaf binder.

Package A: For subscribers to the 1st Edition DM 460,—.

Package B: For new subscribers DM 1100,—. ISBN 3-527-25835-3

Dahlem Konferenzen Reports

Verlag Chemie has taken over the publication of this important series. Separated into two groups, i. e. **Physical and Chemical Sciences Research Reports** and **Life Sciences Research Reports**, four new titles are being added each year. A list of previously published titles is available upon request. The 1979 titles are as follows:

Light-Induced Charge Separation in Biological and Chemical Systems.

DM 75,—. ISBN 3-527-12001-7

Strategies of Microbial Life in Extreme Environments

DM 72,—. ISBN 3-527-12002-5

The Role of Intercellular Signals: Navigation, Encounter, Outcome

(in preparation) ISBN 3-527-12016-5

Biomedical Pattern Recognition and Image Processing

(in preparation) ISBN 3-527-12017-3

Microbiology Applied to Biotechnology

Papers given at the XII. International Congress of Microbiology, Munich, Sept. 1978 covering the broad field of pure and applied microbiology

DECHEMA Monographs 83

1979. 230 pages. Softcover DM 35,—. ISBN 3-527-10766-5

To order, write:

Verlag Chemie GmbH
P. O. Box 1260/1280
D-6940 Weinheim
West Germany

USA and Canadian orders:

Verlag Chemie International
175 Fifth Avenue
New York, NY 10010, USA


verlag
chemie
Weinheim · New York