Conception de nouveaux composés organiques donnant lieu à l'effet laser

C. Rulière, J. Jousot-Dubien

► To cite this version:

C. Rulière, J. Jousot-Dubien. Conception de nouveaux composés organiques donnant lieu à l'effet laser. *Revue de Physique Appliquée*, 1979, 14 (2), pp.303-309. 10.1051/rphysap:01979001402030300 . jpa-00244599

HAL Id: jpa-00244599

<https://hal.science/jpa-00244599>

Submitted on 1 Jan 1979

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

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

Classification

Physics Abstracts

42.60 — 78.20 — 82.50

Conception de nouveaux composés organiques donnant lieu à l'effet laser

C. Rullière et J. Jousset-Dubien

Laboratoire de Chimie Physique A, Photophysique et Photochimie Moléculaire (ERA 167)
Université de Bordeaux I, F33405 Talence Cedex, France.

(Reçu le 30 juin 1978, révisé le 5 octobre 1978, accepté le 9 octobre 1978)

Résumé. — Une molécule organique peut être modifiée, par exemple en introduisant des substituants, de manière à faire apparaître l'effet laser. L'optimisation par la méthode de la chimie quantique de certaines propriétés, la force oscillatrice de la transition de fluorescence en particulier, permet de prévoir dans une famille de composés, ceux qui sont les plus aptes à donner l'effet laser. Par ailleurs, le fait de ralentir certains mouvements intramoléculaires favorise l'émission de fluorescence qui est à la base de l'effet laser.

Abstract. — It is shown that the lasing ability of organic compounds is directly related to photophysical properties such as radiative lifetime and fluorescence quantum yield which may be modified by means of substitution effects. On a theoretical basis, we show that the addition of substituents at specific positions on the molecular skeleton improves the lasing ability of molecules. In such a way, it is then possible to design the best compounds for laser action.

1. Introduction. — Connus depuis un peu plus de dix ans, les lasers organiques sont devenus aujourd'hui des sources de lumière indispensables dans de nombreux domaines de la spectroscopie. Le nombre croissant de composés qui donnent lieu à l'effet laser ne doit pas cependant cacher les difficultés rencontrées pour étendre leurs applications.

D'une part, l'intervalle spectral couvert par les composés disponibles à ce jour, situé entre 1 100 et 340 nm, n'est pas assez étendu. De nombreuses expériences attendent la découverte d'un laser à colorant dans l'infrarouge au-delà de 1 100 nm ou dans l'U.V. en deçà de 320 nm.

D'autre part, parmi les quelques quatre cents composés connus pour donner l'effet laser sous l'action d'excitations brèves (de l'ordre de 50 ns), seulement une centaine donnent encore cet effet si la source d'excitation est un tube à décharge et une dizaine au plus peuvent émettre sous excitation continue.

La recherche de nouveaux composés ou de nouvelles familles de composés susceptibles de donner l'effet laser est donc toujours d'actualité. Ceci est d'autant plus vrai que de nouvelles sources d'excitation telles que les lasers à excimères sont maintenant disponibles pour étendre l'intervalle spectral vers l'U.V.

Les premières recherches systématiques de colorants susceptibles de donner lieu à l'effet laser ont été faites par Oster [1] qui malheureusement s'adressait à des composés dont on sait aujourd'hui qu'ils sont de mauvais exemples. Après les découvertes faites par Sorokin [2] et, indépendamment, par Schaffer [3], qui

ont véritablement lancé ces nouveaux lasers, la recherche de nouveaux composés a principalement été empirique. Seuls Drexhage et Pavlopoulos ont montré [4, 5] que l'application de certaines règles pouvaient permettre d'orienter la sélection et la synthèse de composés ayant des propriétés laser prometteuses.

Bien que les composés organiques qui donnent lieu à l'effet laser soient généralement assez complexes, on sait que des calculs semi-empiriques relativement simples sont susceptibles de fournir des renseignements intéressants sur les propriétés spectroscopiques des premiers niveaux d'énergie électroniques. Or ce sont ces niveaux qui sont impliqués dans l'effet laser.

En prenant quelques exemples, nous allons montrer comment l'application des méthodes de la chimie théorique peut rendre compte de l'effet laser ou de son absence. Dans ce dernier cas, nous verrons que par le jeu de substitutions en des points précis des molécules, on peut les amener à devenir des lasers organiques. Ainsi dans une famille de composés présentant des propriétés spectroscopiques que l'on associe aux lasers organiques (bon rendement de fluorescence, courte durée de vie radiative de l'état fluorescent), la recherche des meilleurs dérivés de cette série pour l'effet laser peut se faire en utilisant un ordinateur, et ce n'est qu'après avoir fait les calculs que l'on procédera à la synthèse du ou des composés les plus prometteurs.

2. Propriétés dont dépend l'effet laser. — Dans les molécules organiques, la transition associée à l'effet

laser a lieu entre le premier état électronique excité singulet et l'état fondamental. Du fait de la complexité des molécules organiques, il y a, pour chaque état électronique, un nombre très important de modes de vibrations et il s'ensuit que les bandes d'absorption et d'émission entre chaque état électronique sont très larges, typiquement de l'ordre de $3\,000\text{ cm}^{-1}$. Ceci constitue à la fois l'avantage et l'inconvénient des lasers organiques.

C'est parce que l'émission de fluorescence couvre un large domaine spectral que la longueur d'onde d'émission laser peut varier lorsqu'on introduit des éléments dispersifs dans la cavité. Cependant cette propriété est aussi un inconvénient car, comme le montre la figure 1, la longueur d'onde du rayonnement émis par l'état singulet relaxé S'_1 peut correspondre aux longueurs d'onde d'absorptions à partir des états S'_1 et T_1 (du type $T_1 \rightarrow T_n$ ou $S'_1 \rightarrow S_n$). On dit dans ce cas qu'il y a recouvrement des différents spectres d'absorption et du spectre de fluorescence. Un photon émis dans le milieu amplificateur par une molécule, au lieu de provoquer par stimulation l'émission d'un autre photon aura une probabilité non négligeable d'être absorbée par une autre molécule qui serait dans l'état T_1 , par exemple. Du fait que les molécules organiques possèdent un grand nombre d'états électroniques et que les bandes d'absorption sont larges, il se trouve que les transitions entre les états électro-

niques, autres que celles impliquées dans l'effet laser, donnent lieu à des absorptions que l'on peut considérer comme un quasi-continuum dont les sections efficaces varient de 10^{-16} à 10^{-19} cm^2 et que le recouvrement spectral entre le spectre de fluorescence et les spectres d'absorption des autres états électroniques existe dans la plupart des cas.

Dans le laser organique, le milieu amplificateur possède donc déjà intrinsèquement un facteur de perte, indépendamment des pertes extérieures dues à la cavité. Le gain théorique par unité de longueur pour le laser organique est donné par l'expression suivante pour une longueur d'onde donnée et à un temps donné :

$$G(\nu, t) = N_{S'_1}(t) [\sigma_{S'_1}^e(\nu) - \sigma_{S'_1}^a(\nu)] - \sum_i N_{X_i}(t) \sigma_i^a(\nu) - P \quad (I)$$

où :

$N_{S'_1}(t)$ désigne le nombre de molécules dans l'état S'_1 ,
 $\sigma_{S'_1}^e(\nu)$ la section efficace d'émission de l'état S'_1 à la fréquence ν ,
 $\sigma_{S'_1}^a(\nu)$ la section efficace d'absorption de l'état S'_1 à la fréquence ν ,
 $N_{X_i}(t)$ le nombre de molécules dans l'état X_i autre que S'_1 ,
 $\sigma_i^a(\nu)$ la section efficace d'absorption de l'état X_i ,
 P les pertes extérieures au milieu amplificateur.

Les diverses sections d'absorption $\sigma_i^a(\nu)$ sont des données intrinsèques de la molécule et ont des valeurs comprises entre 10^{-19} cm^2 et 10^{-16} cm^2 quel que soit ν .

Pour obtenir le gain compatible avec l'effet laser, il faut donc, indépendamment de P , que la section efficace d'émission $\sigma_{S'_1}^e(\nu)$ soit la plus grande possible et que $N_{X_i}(t)$ soit le plus petit possible.

Or $\sigma_{S'_1}^e(\nu)$ est de la forme :

$$\sigma_{S'_1}^e(\nu) \propto \frac{1}{\tau_R} \alpha f_{(S_0 \rightarrow S'_1)}$$

où τ_R est le temps de vie radiatif de l'état S'_1 et $f_{(S_0 \rightarrow S'_1)}$ la force oscillatrice de la transition $S_0 \rightarrow S'_1$.

Il ressort de ces considérations que l'effet laser est d'autant plus probable que la transition $S_0 \rightarrow S'_1$ est fortement permise, ce qui entraîne que τ_R , le temps de vie radiatif, doit être court. Expérimentalement, on trouve que pour des valeurs $\tau_R > 10\text{ ns}$, il est impossible d'obtenir l'effet laser. En effet si $\tau_R > 10\text{ ns}$, la section efficace d'émission est plus petite que 10^{-17} cm^2 et la relation $\sigma_{S'_1}^e(\nu) > \sigma_{S'_1}^a(\nu)$ n'est généralement plus vérifiée, entraînant un gain G négatif (cf. formules ci-dessus). De plus pour $\tau_r > 10\text{ ns}$, les temps de formation et de désactivation des différents états X_i peuvent devenir comparables à τ_R . Le peuplement des états X_i devient alors important au détriment du gain $G(\nu, t)$.

Pour que $N_{X_i}(t)$ soit le plus petit possible, il faut que

Fig. 1. — Distribution énergétique des états électroniques d'un composé organique entrant en jeu lors de l'effet laser.

le processus de désactivation le plus probable à partir de l'état S_1 soit la réémission du photon absorbé. Ceci signifie que les autres modes de désactivation de l'état S_1 soient négligeables et donc que le rendement de fluorescence Φ_f soit voisin de l'unité.

Nous rechercherons donc les molécules dont le *temps de vie radiatif est le plus court possible et le rendement de fluorescence le plus grand possible*. Ces deux critères ne sont pas indépendants mais leur relation est complexe. Par des méthodes de la chimie théorique, les propriétés que l'on peut le plus facilement calculer sont la différence d'énergie et la valeur du moment de transition entre les premiers états électroniques des molécules. On peut relier ces données aux critères retenus plus haut en considérant la symétrie de l'état mis en jeu.

Nous allons montrer comment des substituants peuvent agir sur l'énergie des premiers niveaux électroniques des molécules.

3. Influence des substituants sur le temps de vie radiatif τ_R . — 3.1 POSITION DU SUBSTITUANT. — Pavlopoulos [5] le premier a montré l'avantage de pouvoir prévoir les effets de substituants sur les transitions $T_1 \rightarrow T_n$ des molécules, de façon à limiter le recouvrement spectral entre ces transitions et le spectre de fluorescence. C'est ainsi que cet auteur a pu montrer [5] que selon la direction de polarisation des transitions $T_1 \rightarrow T_n$, l'introduction de substituants spécifiques dans certaines positions améliorerait le rendement laser de certaines molécules.

Notre démarche, bien que basée sur le même principe d'utilisation des effets de substituants, a pour but de montrer le rôle important du temps de vie radiatif, rôle qui n'a pas été souligné suffisamment à notre connaissance, dans le choix d'une molécule devant donner l'effet laser et surtout de démontrer qu'il est possible de modifier le temps de vie radiatif d'un composé de façon à le rendre apte à donner lieu à l'effet laser.

Le naphthalène illustre parfaitement notre démarche. En effet, le long temps radiatif ($t_r = 300$ ns) de ce composé en solution conduit à une section efficace d'émission de l'ordre de 10^{-19} cm², alors que dans la région spectrale de fluorescence existent des absorptions $S'_1 \rightarrow S_n$ et $T_1 \rightarrow T_n$ dont les sections efficaces minimales sont de l'ordre de 10^{-17} - 10^{-18} cm² [6]. C'est ce qui explique l'échec obtenu par Furumoto [7] pour mettre en évidence l'effet laser dans le naphthalène.

La grande valeur du temps de vie radiatif de ce composé a une origine spectroscopique connue.

Les deux premiers états électroniques singulets excités du naphthalène sont de caractère 1L_b et 1L_a dans la nomenclature de Platt [8] et les transitions $S_0 \rightarrow ^1L_b$ et $S_0 \rightarrow ^1L_a$ sont polarisées respectivement suivant le grand axe de symétrie, X, et le petit axe Y (Fig. 2). L'état fluorescent est celui de plus basse énergie, 1L_b , qui pour des raisons de parité, donne lieu à une force oscillatrice $S_0 \rightarrow ^1L_b$ très faible, de l'ordre de 4×10^{-3} .

Fig. 2. — Ordre énergétique, symétrie et polarisations des deux premières transitions électroniques $S_0 \rightarrow S_n$ du naphthalène.

Le temps de vie radiatif est par conséquent long. Par contre la transition $S_0 \rightarrow ^1L_a$ est permise. Si l'on pouvait inverser l'ordre des états 1L_a et 1L_b , le composé aurait un temps de vie radiatif court, un moment de transition fort et serait susceptible de donner l'effet laser.

Il est possible, par effet de substituants, d'obtenir des dérivés du naphthalène, pour lesquels l'état de plus basse énergie est du type 1L_a . Il suffit d'introduire des groupements qui accentuent la perturbation dans la direction Y. En termes chimiques, on dit qu'on augmente la conjugaison suivant le petit axe de la molécule.

Pour que la conjugaison agisse principalement suivant l'axe Y, il faut introduire les substituants sur les sommets 1, 4, 5 ou 8 du naphthalène. Une substitution sur les sommets 2, 3, 6 et 7 ne produira pas un tel effet, la perturbation se répartissant pratiquement également dans les deux directions de polarisations, les transitions, quelle que soit leur polarisation, seront affectées de la même façon et l'ordre des états 1L_a et 1L_b restera inchangé. Il y a donc des positions spécifiques de substitution qui permettent d'agir sur la symétrie de l'état fluorescent et donc sur le temps de vie radiatif d'un composé. Ceci est illustré sur la figure 3 par 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 [9] (cf. Fig. 3).

Fig. 3. — Influence de la position des substituants sur le temps de vie radiatif τ_r et la symétrie du premier état excité singulet S'_1 des dérivés du naphthalène.

3.2 EFFICACITÉ DES SUBSTITUANTS. — En fait, non seulement la position du substituant est importante, mais aussi, l'ordre de grandeur de la perturbation qui est induite. En effet, de petites perturbations telles que

celles produites par l'introduction d'atomes de chlore ou de brome ne sont pas suffisantes pour inverser l'ordre des états singulets du naphthalène.

Il est possible, en utilisant des méthodes de calcul semi-empiriques (type Pariser-Parr-Pople) de calculer les énergies et les forces oscillatrices de grosses molécules telles que le naphthalène et l'on peut simuler l'influence d'une perturbation sur ces transitions. Ces calculs sont évidemment approximatifs mais donnent d'excellents résultats dans la mesure où l'on compare les données obtenues pour des dérivés de mêmes familles de molécules. La méthode de calcul que nous avons employée (SCF CI) a été décrite dans un précédent article [12] où l'on pourra retrouver les paramètres employés. Le choix des paramètres ne nous a pas paru critique et modifie peu les résultats qualitatifs que nous obtenions. Les effets décrits étant généralement importants (force oscillatrice passant d'une valeur nulle à une valeur voisine de 1, changement de symétrie des états), il n'y a pas d'ambiguïté quant aux conclusions à tirer de nos résultats théoriques.

L'importance de la perturbation est mesurée par la valeur de l'intégrale β appelée intégrale de recouvrement. Cette intégrale traduit l'influence plus ou moins grande du substituant sur les états du composé perturbé.

Sur une molécule telle que le naphthalène, deux types de perturbations sont envisageables et peuvent être simulées par les calculs : soit l'introduction de substituants dont l'effet de perturbation est de plus en plus grand (Cl, Br, OCH_3 , $\text{CH}=\text{CH}$), soit l'introduction d'un même substituant, par exemple les noyaux phényles, dont l'effet de perturbation dépendra de leur plus ou moins grande conjugaison avec le composé substitué. Cette conjugaison dépend de l'angle θ entre le plan du noyau phényle et celui de la molécule per-

Fig. 4. — Modifications apportées aux deux premiers états excités singulets du naphthalène en fonction de la perturbation des substituants phényles. Les courbes S_1 et S_2 décrivent l'énergie calculée (par la méthode SCF-CI) de ces états en fonction de l'angle θ entre le plan des noyaux phényles et le plan du naphthalène. Pour $\theta = 0$ la perturbation est maximum et devient minimum pour $\theta = 90^\circ$. Les nombres entre parenthèses sont les valeurs des forces oscillatrices $S_0 \rightarrow S_1$ et $S_0 \rightarrow S_2$ en fonction de θ . Pour $\theta = 90^\circ$ (cas du naphthalène) le calcul donne $f(S_0 \rightarrow S_1) = 0$. Pour $\theta = 0^\circ$ (perturbation maximale) le calcul donne $f(S_0 \rightarrow S_1) = 1,19$.

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

Lorsque les plans entre noyaux phényles et naphthalène sont perpendiculaires, β est nul, il n'y a pas d'interaction et l'on retrouve les énergies et forces oscillatrices des transitions du naphthalène (cf. Fig. 4). Au fur et à mesure que l'angle θ entre les deux plans considérés diminue, la conjugaison entre substituants et substitué augmente. La perturbation modifie la nature, l'énergie et les forces oscillatrices des transitions considérées (cf. Fig. 4). La perturbation maximale est obtenue pour $\theta = 0^\circ$ et β est égale à $-2,37 \text{ eV}$. La figure 4 montre que dans ce cas l'état excité de plus basse énergie est de caractère 1L_a et la force oscillatrice de la transition $S_0 \rightarrow ^1L_a$ est forte. En fait pour $\theta = 60^\circ$ (cf. Fig. 4), la perturbation est déjà suffisante pour changer la nature de l'état fluorescent S_1 et l'aptitude à donner lieu à 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, cet effet est observé dans le cas du 1,4-diphénylnaphthalène avec un rendement de 10 % et la longueur d'émission est de $3800 \text{ \AA}$.

Tableau I. — Illustration de l'influence des substituants sur l'aptitude d'une molécule à donner lieu à l'effet laser.

effet laser non observé	effet laser observé
benzène $t_r = 300 \text{ ns}$	phényle benzoxazole $\lambda_{\text{las}} = 330 \text{ nm}$ $R = 20\%$
naphthalène $t_r = 300 \text{ ns}$	1,4 diphényl naphthalène $\lambda_{\text{las}} = 380 \text{ nm}$ $R = 10\%$
β naphthyle 1,3,4 oxadiazole $t_r = 18 \text{ ns}$	β naphthyle biphenyle 1,3,4 oxadiazole $\lambda_{\text{las}} = 372 \text{ nm}$
pyrène $t_r > 300 \text{ ns}$	1,3,6,8 tétraphényl pyrène $\lambda_{\text{las}} = 422 \text{ à } 430 \text{ nm}$
acenaphthène $t_r = 76,6 \text{ ns}$	1 phényle oxazole acenaphthène $\lambda_{\text{las}} = 395 \text{ nm}$

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 $S'_1 \rightarrow S_n$ et $T_1 \rightarrow T_n$, de façon à minimiser leur importance lors de l'effet laser. Ceci a été montré en particulier par Langelaar [10] et Pavlopoulos [5].

3.3 APPLICATIONS A DE NOUVEAUX COMPOSÉS. —

Les quelques simples considérations indiquées dans le paragraphe précédent nous ont permis de prévoir l'effet laser dans de nombreuses molécules. 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. Le tableau I illustre bien le rôle d'un substituant ainsi que l'influence de sa position sur l'aptitude d'une molécule à donner lieu à l'effet laser [11, 12, 13, 14, 15].

Ce tableau donne les exemples les plus frappants, où un effet de substitution peut influencer fortement l'aptitude à donner lieu à l'effet laser.

Sur la base des critères énoncés (nature et position du substituant), nous avons obtenu l'effet laser dans près de cinquante nouvelles molécules. La figure 5 décrit la structure moléculaire de ces composés, ainsi que le domaine spectral que nous avons pu ainsi couvrir [11, 12, 13, 14, 15, 20]. Quant au montage expérimental utilisé pour mettre en évidence cet effet laser, il est décrit sur la figure 6.

Fig. 5. — a) Structure moléculaire et nom des principales familles de composés où l'effet laser a pu être mis en évidence sur la base de calculs semblables à ceux effectués sur le naphthalène. b) Longueur d'onde d'émission laser des quelques cinquante nouveaux composés ainsi expérimentés.

Fig. 6. — Montage expérimental utilisé pour mettre en évidence l'effet laser. L'impulsion excitatrice était soit celle délivrée par un laser à azote (3 371 Å et 3 ns), soit les harmoniques de laser à rubis ou néodyme (déclenché ou à blocage de mode, la durée des impulsions variant de 30 ns à 25 ps). LC : lentille cylindrique. C : cuve contenant l'échantillon. J : Joulemètre permettant de mesurer l'énergie. S : spectrographe permettant de mesurer la longueur d'onde d'émission.

4. Influence des substituants sur le rendement de fluorescence. — Comme nous l'avons vu dans l'introduction, un bon rendement de fluorescence est également une condition nécessaire pour favoriser l'effet laser dans les composés organiques.

C'est Drexhage [4] qui a montré le premier que le rendement de fluorescence dépendait de la structure des molécules. Il a dégagé ainsi certaines règles importantes concernant particulièrement le rendement de formation de l'état triplet et le rôle du solvant dans les transitions non radiatives.

Cependant le rôle des réactions photochimiques intramoléculaires n'a pas été, à notre connaissance, mis en valeur lors de l'effet laser. Pourtant ces réactions peuvent, comme nous allons le montrer, concurrencer fortement le processus de fluorescence et diminuer le rendement de fluorescence.

Nous nous contenterons d'illustrer notre propos en présentant le cas des composés stilbéniques, montrant de quelle manière des substituants peuvent influencer sur le rendement de fluorescence d'une molécule en ralentissant le processus de photoisomérisation.

La molécule de trans-stilbène présente des caractéristiques propices à l'effet laser car, d'une part, son temps de vie radiatif t_r est court (≈ 1 ns [16]) et d'autre part, l'état triplet T_1 a aussi une durée de vie courte (100 ns). Malheureusement son rendement de fluorescence est faible (0,05) à température ambiante dans un solvant non visqueux [17], ce qui exclue 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 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 grande partie des molécules de trans-stilbène perdent leur énergie par relaxation vers une structure où les deux plans benzéniques sont orthogonaux. Il y a photoisomérisation.

Fig. 7. — Evolution de l'énergie et de la nature des premiers états singulets du stilbène en fonction de l'angle θ de rotation de la double liaison éthylénique.

Pour comprendre mieux ce processus, on peut se reporter à la figure 7 qui décrit la forme et la nature des courbes de potentiel des états électroniques entrant en jeu lors de cette photo-isomérisation [18, 19].

Le faible rendement de fluorescence du stilbène est relié directement à la hauteur de la barrière de potentiel ΔE de l'état S_1 . En effet, à température ambiante, la vitesse d'isomérisation de la forme $k_i = k_a e^{-\Delta E/RT}$ est (avec $\Delta E \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) de l'ordre de 10^{11} s^{-1} , alors que la vitesse de fluorescence $k_f = 1/\tau_R$ est de l'ordre de 10^9 s^{-1} . La plupart des molécules portées dans l'état S_1 se photo-isomérisent au lieu de donner lieu à l'émission de fluorescence. Pour diminuer la vitesse d'isomérisation et donc augmenter la barrière ΔE ou abaisser la température de la solution. Un abaissement de la température de la solution ne constitue pas une solution technique commode. Un moyen plus simple pour augmenter le rendement de fluorescence de ces composés est l'addition de substituants comme le montre le tableau II suivant.

Pour comprendre l'influence des substituants sur le rendement de fluorescence du t-stilbène, il suffit de se rapporter à la figure qui décrit l'origine du puits de potentiel. Ce puits est obtenu par le croisement de deux états S_1 et S_2 dont l'un (S_1) est localisé sur le noyau phényle et l'autre (S_2) sur la liaison éthylénique [18, 19]. En fait la courbe de l'état S_1 est simplement obtenue en ajoutant à l'énergie de torsion d'une liaison éthylénique dans son état fondamental, l'éner-

Tableau II. — Illustration de l'influence des substituants sur le rendement de fluorescence et sur l'effet laser des dérivés du stilbène.

<chem>c1ccccc1C=Cc2ccccc2</chem>	$\psi_f < 1\%$	pas d'effet laser observé
<chem>c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C=Cc3ccccc3</chem>	$\psi_f = 60\%$	effet laser observé $\lambda_{\text{las}} = 3790 \text{ \AA}$
<chem>c1ccccc1C=Cc2c3ccccc3cc2</chem>	$\psi_f = 80\%$	effet laser observé $\lambda_{\text{las}} = 3925 \text{ \AA}$
<chem>c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C=Cc3c4ccccc4cc3</chem>	$\psi_f = 95\%$	effet laser observé $\lambda_{\text{las}} = 4108 \text{ \AA}$

gie du premier état excité du chromophore, en l'occurrence le phényle.

Si on introduit sur le noyau phényle des substituants de taille importante tels que biphenyle, naphthyle, etc., on abaisse l'énergie de l'état S_1 et par voie de conséquence, on augmente la hauteur de la barrière énergétique ΔE de photo-isomérisation. A température constante, le rendement de photo-isomérisation diminuera et donc le rendement de fluorescence augmentera. On rend compte ainsi de l'effet de substituant décrit sur le tableau. On dispose donc d'un moyen relativement simple d'augmenter le rendement de fluorescence de ces composés et par-là 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 décrites dans le tableau II.

5. Conclusion. — Les quelques principes développés ici montrent sur des 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 surtout, 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 nombreuses molécules.

Remerciements. — Une partie de ce travail a été effectué dans le cadre de l'A.T.P. *Physique des Etats Excités*.

Nous tenons d'autre part à remercier M. J. C. Rayez pour l'aide indispensable qu'il a apporté à la résolution des problèmes théoriques, ainsi que M. R. Lapouyade pour les composés non commerciaux qu'il a synthétisés permettant ainsi de vérifier le bien-fondé de nos conclusions.

Bibliographie

- [1] OSTER, G., *J. Chim. Phys.* **64** (1967) 155.
[2] SOROKIN, P. P., LANKARD, J. R., HAMMOND, E. C. and MORUZZI, V. L., *I.B.M., J. Res. Dev.* **11** (1967) 1130.
[3] SCHÄFER, F. P., SCHMIDT, W., VOLZE, J., *Appl. Phys. Lett.* **9** (1966) 306.
[4] DREXHAGE, K. H., *Laser Focus* **9** (1973) 35.
[5] PAVLOPOULOS, T. G., *I.E.E.J., Quant. Elec.* **QE 9** (1973) 510.
PAVLOPOULOS, T. G. et HAMMOND, J., *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6568.
[6] BEBELAAR, D., *Chem. Phys.* **3** (1974) 205.
[7] FUROMOTO, H. W., CECCON, H. L., *I.E.E.E.J. Quant. Elec.* **QE 6** (1970) 262.
[8] KLEVEN, H. B. and PLATT, J. R., *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 470.
[9] BERLMANN, I. B., *Handbook of Fluorescence Spectra of Organic Molecules* (Academic Press, New York) 1971.
[10] LANGELAAR, J., in *Lasers and Physical Chemistry and Biophysics* J. Joussot-Dubien ed. (Elsevier) 1975.
[11] RULLIÈRE, C., RAYEZ, J. C., DENARIEZ-ROBERGE, M. M., JOUSSOT-DUBIEN, J., in *Lasers in Physical Chemistry and Biophysics* J. Joussot-Dubien ed. (Elsevier) 1975.
[12] RULLIÈRE, C., RAYEZ, J. C., *Appl. Phys.* **11** (1976) 377.
[13] RULLIÈRE, C., MORAND, J. P. and DE WITTE, O., *Opt. Commun.* **20** (1977) 339.
[14] RULLIÈRE, C., JOUSSOT-DUBIEN, J., *Opt. Commun.* **24** (1978) 38.
[15] DUCASSE, L., RAYEZ, J. C., RULLIÈRE, C., *Chem. Phys. Lett.* **57** (1978) 5 à 7.
[16] REISER, A., LEYSHON, L. J., SAUNDERS, D., MIJAVIC, M. V., BRIGHT, A. et BOGIE, J., *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2414.
[17] SHARAFY, S. et MUSZKAT, K. A., *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4119.
[18] ORLANDI, G. et SIEBRAND, W., *Chem. Phys. Lett.* **30** (1975) 352.
[19] BRUNI, M. C., MONICCHIOLI, F., BARALDI, I. et LANGLET, J., *Chem. Phys. Lett.* **36** (1975) 484.
[20] RULLIÈRE, C., BALABAN, A. T. et JOUSSOT-DUBIEN, J., *J. Chim. Phys.* (sous presse).
-