



# Conjugaison de phase en régime picoseconde d'absorption à deux photons dans les polydiacétylènes

Jean-Michel Nunzi

► **To cite this version:**

Jean-Michel Nunzi. Conjugaison de phase en régime picoseconde d'absorption à deux photons dans les polydiacétylènes. Optique [physics.optics]. Université P. et M. Curie, 1990. Français. <NNT : 90 PA06 6637>. <tel-01198431>

**HAL Id: tel-01198431**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01198431>**

Submitted on 15 Sep 2015

**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.

**THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6**

**Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES**

PRESENTEE PAR

**Dominique Jean-Michel NUNZI**

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

SUJET DE LA THESE

**CONJUGAISON DE PHASE EN REGIME  
PICOSECONDE D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS  
DANS LES POLYDIACETYLENES**

Soutenue le 18 octobre 1990 devant le jury composé de :

MM.	S.	BRATOS	Président
		J.P. HUIGNARD	
		J. MESSIER	
		D. RICARD	
		J. ZYSS	



*Cette thèse a été préparée à Saclay, au Laboratoire de Physique Electronique des Matériaux du Département d'Electronique et d'Instrumentation Nucléaire du Commissariat à l'Energie Atomique. Je ne saurais trop en remercier le Directeur, Monsieur Jean Messier qui m'y a intégré et qui a toujours su guider et encourager mes efforts.*

*Je remercie également les membres du laboratoire pour l'ambiance qu'ils y ont toujours entretenue. En particulier, Fabrice Charra a participé activement à ce travail alors qu'il préparait lui-même sa propre thèse, Dominique Grec et Paul Raimond ont synthétisé les polymères que j'ai étudiés, André Lorin a conditionné les échantillons et m'a assisté pendant la mise en place de la salle d'expériences, Roger Gras a assuré la mise au point et la maintenance du dispositif expérimental. De plus, j'ai toujours bénéficié au laboratoire ainsi qu'au département d'un environnement scientifique remarquable et d'une assistance administrative performante.*

*J'adresse enfin ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur P. Bratos, président du jury, pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ce travail. Je suis de même extrêmement reconnaissant envers Messieurs Joseph Zyss et Daniel Ricard qui ont accepté la tâche de rapporteurs de thèse, ainsi qu'à Monsieur Jean Pierre Huignard qui a accepté de participer à ce jury.*

# SOMMAIRE

I - INTRODUCTION	p.2
II - PRINCIPES	p.7
II.A Polarisation non-linéaire et réseaux induits	p.7
II.B Unidimensionnalité de la non-linéarité	p.20
II.C Effets thermiques hydrodynamiques	p.25
II.D Non-linéarité d'un système à trois niveaux	p.33
II.E Effets de l'absorption à deux photons dans les milieux denses	p.44
III - EXPERIENCES	p.49
III.A Environnement expérimental	p.49
III.A.1 <i>La source laser</i>	p.49
III.A.2 <i>Le montage de conjugaison de phase</i>	p.54
III.A.3 <i>Les échantillons de polydiacétylène</i>	p.60
III.A.4 <i>La photo-conduction à deux photons des gels rouges</i>	p.69
III.B Réponse picoseconde	p.76
III.B.1 <i>Introduction</i>	p.76
III.B.2 <i>Les couches minces de forme bleue</i>	p.78
III.B.3 <i>Les gels et solutions de forme rouge</i>	p.82
III.B.4 <i>Le comportement non-linéaire de la forme rouge</i>	p.88

III.C Etude des effets de mémoire	p.92
III.C.1 Introduction	p.92
III.C.2 Les oscillations acoustiques	p.94
III.C.3 La mémoire de polarisation	p.102
III.C.4 Effet d'un champ statique	p.107
III.C.5 La non-linéarité induite	p.117

III.D Etude d'un milieu dense: les cristaux de PTS	p.122
III.D.1 Introduction	p.122
III.D.2 Réponse picoseconde	p.123
III.D.3 Dépendance temporelle	p.127
III.D.4 La non-linéarité induite	p.133
III.D.5 Discussion sur les effets induits	p.136

#### IV - CONCLUSIONS p.140

IV.A Les résultats	p.140
IV.B Les perspectives	p.144

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES p.146

#### ANNEXES p.164

Annexe 1: "*Picosecond phase conjugation in polydiacetylene gels*", par J.M.Nunzi et D.Grec

Annexe 2: "*Picosecond studies of optical Stark effect in polydiacetylenes*", par J.M.Nunzi et F.Charra

Annexe 3: "*Conjugaison de phase avec doublage de fréquence dans le polydiacétylène*", par J..M.Nunzi et F.Charra

Annexe 4: "*Relaxation of one- and two-photon excitations in a polydiacetylene red form: a frequency and phase resolved analysis*", par F.Charra et J.M.Nunzi

**CONJUGAISON DE PHASE**

**EN REGIME PICOSECONDE D'ABSORPTION**

**A DEUX PHOTONS**

**DANS LES POLYDIACETYLENES**

## I - INTRODUCTION

Depuis l'avènement des lasers, l'environnement des technologies de l'information s'est trouvé profondément modifié. En témoigne leur utilisation dans le stockage, la restitution et le transport de l'information, ainsi que dans de nombreux capteurs [1]. A présent, la puissance atteinte par les lasers courants devient telle que l'obtention d'effets non-linéaires tels que l'interaction entre faisceaux lumineux s'en trouve grandement facilitée. Cela conduit naturellement à la question de l'utilisation de ces phénomènes de l'optique non-linéaire dans des dispositifs pour le traitement optique du signal [2,3]. Les avantages décisifs qu'ils sont susceptibles d'apporter se manifestent entre autres choses sur des aspects comme : l'accès à des lignes de transmission à haut débit sans pertes, l'aptitude à traiter un grand nombre de données en parallèle, mais aussi une insensibilité relative aux parasites. C'est le cas de la conjugaison de phase qui permet de corriger les images (ou ensemble de données) déformées, d'analyser des corrélations entre elles (mémoires associatives), ou même de faire de l'adressage optique matriciel (multiplexeurs) [4].

Pour réaliser de telles opérations dans des conditions satisfaisantes d'efficacité et de vitesse, la recherche et l'étude de matériaux nouveaux sont des sujets actifs reconnus depuis plus de dix ans déjà [5]. De nombreuses voies d'étude existent [6] quant à l'obtention des non-linéarités rapides (du domaine sub-nanoseconde) et géantes (utilisables par exemple avec des lasers continus à modes couplés) que devraient posséder des matériaux compétitifs face aux dispositifs électroniques traitant actuellement l'information et le signal [7]. Parmi celles-ci, notons l'utilisation du confinement de champ électrique dans les modes guidés [8], ou de l'effet de pointe exaltant le champ au voisinage d'ellipsoïdes conducteurs [9]. Notons aussi l'exploitation du confinement des fonctions



d'ondes électroniques dans les hétérostructures semiconductrices (boîtes [9], fils et puits quantiques [10]). Et il y a enfin l'utilisation des forces d'oscillateur géantes des transitions optiques des polymères semiconducteurs dont les fonctions d'ondes sont délocalisées selon une dimension [11] (fils quantiques organiques).

A ce niveau, le choix peut néanmoins être déterminé par d'autres propriétés. C'est par exemple l'aptitude qu'ont les matériaux à être préparés, puis adaptés à des configurations pratiques. Et sur ce point, la nature composite des matériaux organiques, que le talent des chimistes permet de fonctionnaliser à volonté, et dont la diversité de formes peut varier à l'infini, leur confère un avantage certain sur les minéraux ayant des non-linéarités comparables [12]. Ainsi, les organiques commencent-ils à concurrencer sérieusement leurs homologues minéraux pour les applications reposant sur des effets non-linéaires du deuxième ordre [13] (modulateurs électro-optiques et convertisseurs de fréquence).

Bien qu'ils soient depuis toujours utilisés en tant que colorants pour lasers, en ce qui concerne les effets du troisième ordre qui motivent notre étude les organiques n'ont pas encore apporté de preuve évidente de leur supériorité, mais remarquons aussi qu'il n'existe à l'heure actuelle aucune application concrète de ces phénomènes dans les technologies traitant l'information et le signal à haute cadence. Une des raisons de cet état de fait est que si les principes physiques gouvernant les phénomènes impliqués sont assez bien connus, et de longue date [14-15], il n'en va pas de même de leur manifestation pratique [2-3]. Précisément, le cas des polymères semi-conducteurs, pour lesquels on assiste à une activité de recherche soutenue depuis près de dix ans [16-18], atteste bien de la complexité des systèmes et de l'enchevêtrement de propriétés qui se manifestent lors d'une expérience [19-20]. Nous avons donc recherché et mis en évidence les

spécificités d'une classe de polymères réputés pour leurs non-linéarités exceptionnelles : les polydiacétylènes [21], dans le contexte restreint d'une expérience de conjugaison de phase en régime picoseconde [22]. Un des intérêts d'une telle situation est qu'elle représente déjà en soi un prototype concret de dispositif pour le traitement d'images dont on pourra éventuellement tirer les enseignements déterminants pour son avenir. Comme nous allons tenter de le montrer, un autre intérêt de cette situation est que la conjugaison de phase est un outil de spectroscopie puissant donnant, en régime picoseconde, une vision assez fine des processus non linéaires et de leur manifestation. Cet aspect expérimental est renforcé par l'emploi de polydiacétylènes ; matériaux abondamment documentés [23] que les particularités physicochimiques permettent d'étudier dans de multiples conditions, sans en modifier significativement la propriété essentielle : la non linéarité optique, qui a fait d'eux véritablement un matériau prototype [13].

Pour toutes nos expériences, nous avons travaillé dans la zone de transparence des polymères. En effet, c'est généralement au prix d'un transfert d'énergie important qui, s'il ne détruit pas les matériaux, limitera au moins la cadence de répétition des expériences, que les pics d'absorption conduisent à des non-linéarités supérieures [24]. D'autre part, l'emploi d'échantillons transparents est séduisant car on peut alors produire des effets de volume d'interprétation plus directe. Cela autorise en outre l'emploi d'épaisseurs supérieures qui dans la réalité, compensent en partie la non-linéarité perdue. Remarquons à ce propos que grâce à sa transparence exceptionnelle, le verre servant à faire les fibres optiques est un des matériaux les plus efficaces à ce jour quant à la réponse picoseconde obtenue [25]. Enfin l'expérience acquise par le laboratoire montre que dans le proche infrarouge les polydiacétylènes présentent une nette absorption à deux photons [26]. Comme nous le verrons, elle a des conséquences essentielles sur la non-linéarité picoseconde mise en évidence



par la conjugaison de phase à 1064 nm.

Nous avons consacré la partie principes de ce mémoire à une présentation formelle des différents processus et notations dont la compréhension se révèle nécessaire à la description et à l'interprétation des expériences. Nous commençons par une description de la conjugaison de phase en termes de susceptibilité du troisième ordre et de réseaux induits. Cela nous conduit à aborder la question des non-linéarités dépendant de l'intensité et des artefacts cohérents observables en régime pulsé. Puis nous considérons l'unidimensionnalité microscopique du polymère et sa manifestation pratique. Nous abordons ensuite le problème de la relaxation non radiative de l'énergie absorbée : les effets thermiques. Puis nous montrons comment un système à trois niveaux excité en conditions de résonance à deux photons conduit à des non-linéarités d'ordre élevé. Nous traitons enfin le cas de la conjugaison de phase en présence d'une absorption à deux photons quantitative.

La partie expériences traite de leur description et des enseignements qu'elles apportent. En préambule, nous insistons sur leurs conditions, car c'est là la principale source de divergences apparentes entre les résultats produits par les différents groupes impliqués. Au cours de l'exposé, nous tentons d'isoler la spécificité des effets auxquels conduisent les polydiacétylènes, tout en notant leur caractère universel dans le contexte des processus de relaxation intra-chaînes propres aux polymères semiconducteurs [27]. Il ressort notamment de l'étude que la résonance à deux photons amplifie la non-linéarité picoseconde mesurée à haute intensité lumineuse ( $\text{GW.cm}^{-2}$ ). Néanmoins, l'étude de la phase et de la dépendance temporelle du signal dans différentes conditions d'expérience révèlent clairement que cette non-linéarité géante est produite par une cascade d'effets à durée de vie, tous initiés par la population excitée à deux



photons. Il en résulte une mémoire dont la relaxation nanoseconde se fait selon deux voies majeures : la génération d'espèces chargées liées aux chaînes, et l'échauffement de l'échantillon. De plus, à haute intensité, dans les milieux épais que sont les cristaux de PTS, l'absorption à deux photons parvient à limiter sévèrement la réflectivité conjuguée. Ce sont de tels effets que nous mettons en évidence et que nous discutons afin d'accéder à une meilleure compréhension de la dynamique des excitations du polymère.

En conclusion, nous envisageons quelques implications de cette étude quant aux utilisations potentielles des polymères en optique non-linéaire.

## II - PRINCIPES

### II.A - POLARISATION NON-LINEAIRE ET RESEAUX INDUITS

La conjugaison de phase est le processus lors duquel un faisceau lumineux est réfléchi en sens inverse de sa direction de propagation par suite de son interaction avec un milieu non-linéaire excité. D'un point de vue pratique, la partie spatiale de la phase du faisceau lumineux est inversée (conjugaison complexe). Ainsi la partie oscillante d'une onde test se propageant dans la direction des  $z$  croissants s'écrit :

$$Z = e^{+ikz + i\varphi(x,y) - i\omega t} \quad (1)$$

Après conjugaison de phase, elle s'écrira :

$$\bar{Z} = e^{-ikz - i\varphi(x,y) - i\omega t} \quad (2)$$

et se propagera dans la direction des  $z$  décroissants. Cette propriété qui suscite toujours un grand intérêt depuis sa découverte en 1972 [28] est aussi appelée inversion du temps des faisceaux lumineux [4]. Elle permet en effet de corriger les fronts d'ondes déformés, facilité que nous utilisons continuellement dans nos expériences afin simultanément d'accroître la détectivité du signal et d'identifier effectivement le processus [8].

Plusieurs phénomènes physiques conduisent à la formation d'ondes conjuguées en phase [28]. Nous ne retenons ici que le mélange à quatre ondes dégénéré lors duquel le milieu non-linéaire centrosymétrique est soumis à l'action de deux faisceaux "pompe" se propageant en sens inverses l'un de l'autre, à la même fréquence optique que le faisceau test (fig. 1).

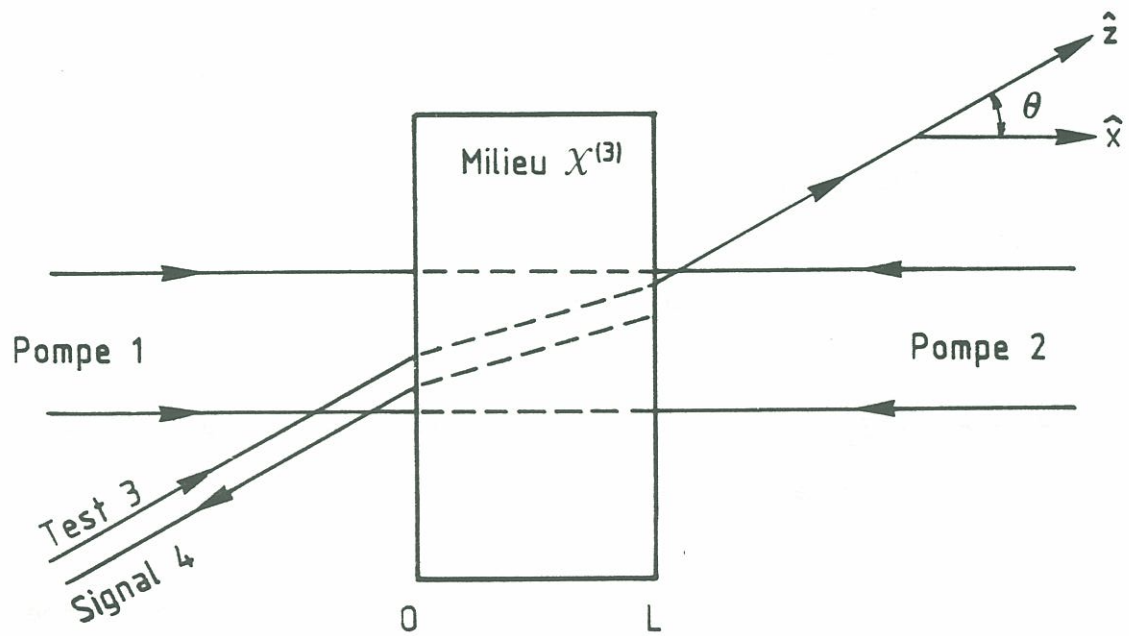


Figure 1 : Géométrie de conjugaison de phase par mélange à quatre ondes dégénéré.

Nous écrivons les différents champs électriques  $\vec{\mathcal{E}}_i(t)$ , de vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$  et de pulsation  $\omega$  ( $i = 1, 2, 3$  ou  $4$ ) :

$$\vec{\mathcal{E}}_i = \frac{1}{2} (\vec{\mathcal{E}}_{i\omega} + \vec{\mathcal{E}}_{i\omega}^*) \quad (3)$$

$$\text{avec : } \vec{\mathcal{E}}_{i\omega} = \vec{E}_i e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r} - i\omega t} \quad (4)$$

Les faisceaux incidents dans le milieu  $y$  induisent une polarisation non linéaire rayonnant à la fréquence  $\omega$  :

$$\vec{P}_{NL}(t) = \frac{1}{2} (\vec{P}_\omega + \vec{P}_\omega^*) \quad (5)$$

que nous écrivons[29] :

$$P_\omega = \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \mathcal{E}_\omega \mathcal{E}_\omega \mathcal{E}_\omega^* \quad (6)$$

où  $\mathcal{E}_\omega = \mathcal{E}_{1\omega} + \mathcal{E}_{2\omega} + \mathcal{E}_{3\omega}$  est le champ total et  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m est la permittivité du vide en unités SI.

$\chi^{(3)}$  est ici le terme d'ordre le plus bas du développement en puissances du champ de la polarisation du milieu, conduisant au processus de mélange à quatre ondes. C'est un tenseur d'ordre 4 que nous considérons dans un premier temps comme un paramètre phénoménologique. Nous étudierons par ailleurs plus précisément sa signification, sachant que c'est sa mesure qui nous renseigne sur les processus d'interaction laser-matière à l'échelle moléculaire [30].

Ne retenant que le terme conjugué en phase ( $\propto \mathcal{E}_{3\omega}^*$ ) de (6), la polarisation source du signal  $\mathcal{E}_{4\omega}$  s'écrit :

$$P_{4\omega} = 2 \cdot \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathcal{E}_{1\omega} \mathcal{E}_{2\omega} \mathcal{E}_{3\omega}^* \quad (7)$$

Elle est en phase avec le champ rayonné si  $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ , comme représenté sur la figure 1. Lorsque les pompes 1 et 2 font entre elles un petit angle  $\varphi$ , il existe un désaccord de phase  $\delta k$  entre le signal conjugué de vecteur d'onde  $\vec{k}_4$  et le vecteur  $-\vec{k}_3$  de module  $2\pi/\lambda$  :

$$\delta k = k [(1 - \cos \varphi) \cos \theta - \sin \varphi \sin \theta] \quad (8)$$

où  $\theta$  est l'angle entre les faisceaux 1 et 3 de la figure 1 mesuré à l'intérieur du milieu d'indice  $n$ . Pour les petits angles,  $\theta_{int} = \theta_{ext}/n$ , on peut développer  $\delta k$  au premier ordre en  $\theta$  et  $\varphi$ , et on détermine ainsi une longueur de cohérence  $\ell_c \approx 1/\delta k$  au-delà de laquelle rien ne sert d'accroître la taille des échantillons :

$$\ell_c = (k\theta \varphi)^{-1} \quad (9)$$

Les origines du petit angle  $\varphi$ , source de désaccord de phase, sont : un mauvais réglage des pompes, une forte divergence du faisceau laser, ou encore une mauvaise qualité optique des échantillons.

Dans l'approximation des enveloppes faiblement variables devant la période lumineuse (milieux d'épaisseur  $L \gg \lambda$ ), et pour les faibles atténuations,  $E_4$  est donné par l'équation d'ondes linéarisée :

$$\frac{\partial E_4}{\partial z} = \frac{i \omega^2}{2\varepsilon_0 c^2 k} P_{4\omega} e^{i k_4 z} \quad (10)$$

où le vecteur  $\vec{P}_4$  est projeté sur le plan d'ondes du vecteur  $\vec{E}_4$  (généralement perpendiculaire à  $\vec{k}_4$ ). Comme l'angle  $\theta$  (figure 1) que nous utilisons est toujours faible, les quatre faisceaux sont presque colinéaires, et le



facteur de projection est voisin de 1. La réflectivité  $\mathfrak{R}$  de conjugaison de phase est définie comme le rapport entre l'intensité  $I_4$  du signal et celle  $I_3$  du faisceau test :

$$\mathfrak{R} = \frac{I_4}{I_3} = \frac{|E_4|^2}{|E_3|^2} \quad (11)$$

Lorsque cette réflectivité est faible ( $< 10\%$ ), sa mesure est alors directement proportionnelle au carré du coefficient non linéaire  $\chi^{(3)}$  caractérisant l'interaction, et l'intégration de (10) se réduit à :

$$\mathfrak{R} = \left( \frac{3\pi L}{2n\lambda} |\chi^{(3)} E_1 E_2| \right)^2 \quad (12)$$

où  $L$  est l'épaisseur du milieu dans la direction  $z$  (figure 1), et où on suppose l'intensité de pompe constante sur tout le chemin du faisceau test dans le milieu. Par commodité expérimentale, la relation (12) est le plus souvent exprimée en fonction de l'intensité moyenne des faisceaux pompe :  $I = \sqrt{I_1 I_2}$ , pour lesquels avec la notation (3-4) on a :

$$I_i = \frac{1}{2} \varepsilon_0 n c |E_i|^2 \quad (13)$$

D'où :

$$\mathfrak{R} = \left( \frac{3\pi}{\varepsilon_0 n^2 c} |\chi^{(3)}| I \frac{L}{\lambda} \right)^2 \quad (14)$$

Comme il a déjà été constaté à maintes reprises [24,29], la prise en compte des permutations des champs dans (6-7) conduit différents auteurs à écrire (14) avec différents coefficients. Cette notation est néanmoins la plus répandue car elle est cohérente avec les expériences de génération d'harmoniques et avec le passage à la limite  $\omega = 0$ .

La conjugaison de phase par mélange à quatre ondes dégénéré trouve une interprétation élégante en termes d'holographie en temps réel [31]. C'est le formalisme des réseaux induits [32] qui prend sa pleine justification dès que l'on travaille en régime pulsé (figure 2), et qui devient incontournable dès que des effets non locaux entrent en jeu : photoréfractivité, [33] diffusion thermique [8], etc. Dans cette description qui englobe la précédente, les faisceaux 1 et 3 interfèrent pour induire un réseau holographique d'indice :

$$\delta n_+ = \frac{3}{4n} \chi^{(3)} E_1 E_3^* \quad (15)$$

et d'interfrange :

$$\Lambda_+ = \frac{\lambda}{2n \sin \frac{\theta}{2n}} \quad (16)$$

$\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière dans le vide,  $n$  est l'indice du milieu, et  $\theta$  l'angle (petit) que font les faisceaux à l'extérieur du milieu (figure 1). Le faisceau 2 diffracté en conditions de Bragg construit le signal conjugué 4 (figure 2a). Ce réseau est souvent qualifié de large, par opposition au deuxième réseau holographique, d'interfrange étroit :

$$\Lambda_- = \frac{\lambda}{2n \cos \frac{\theta}{2n}} \quad (17)$$

et d'indice :

$$\delta n_- = \frac{3}{4n} \chi^{(3)} E_2 E_3^* \quad (18)$$

induit par l'interférence des faisceaux 2 et 3.

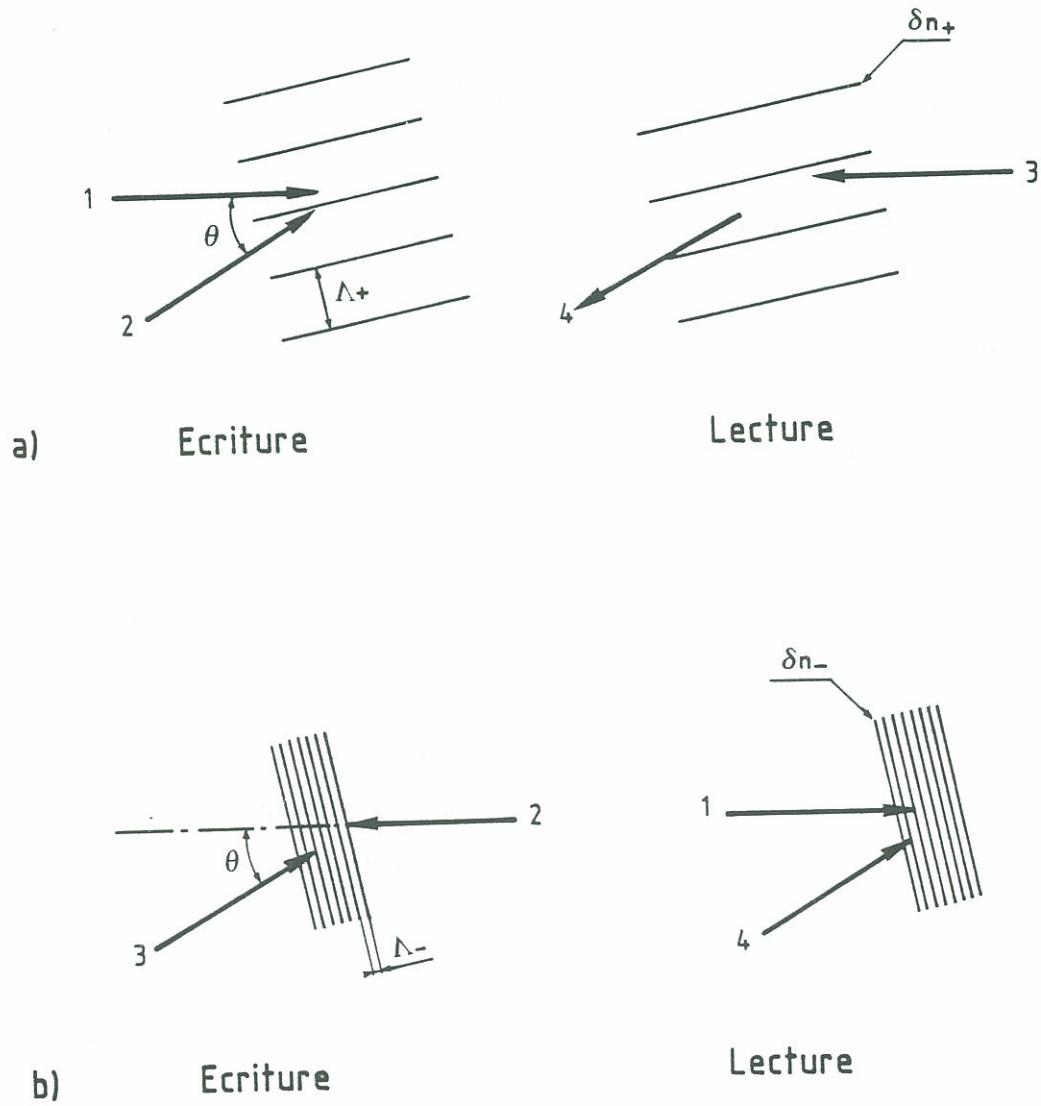


Figure 2 : Réseaux de conjugaison de phase : réseau large (a) et réseau étroit (b).



Le faisceau 1 est aussi diffracté en conditions de Bragg pour construire le signal 4 (figure 2b). Chaque réseau produit un rendement de diffraction :

$$\mathfrak{R} = (\pi \delta n L/\lambda)^2 \quad (19)$$

En régime pulsé, lorsque tous ces faisceaux coïncident temporellement, les signaux diffractés interfèrent constructivement pour créer l'"artefact" ou "pic" cohérent [32]. Le rendement de diffraction devient alors typiquement quatre fois plus grand (si les pompes 1 et 2 sont équivalentes et l'effet indépendant de  $\Lambda$ ) que pour un seul réseau de diffraction, quand les pulses sont décalés ou décorrélés. En termes de mélange à quatre ondes, cet artefact provient du facteur 2 dû à l'addition des termes obtenus par permutations :  $\chi^{(3)} E_1 E_2 E_3^*$  et  $\chi^{(3)} E_2 E_1 E_3^*$  en passant de (6) à (7), tous deux conduisant à une variation d'indice  $\delta n$  stationnaire. Dans toute expérience de mélange à quatre ondes dégénéré en régime pulsé visant à étudier la dynamique temporelle des réseaux induits (par décalage d'un faisceau de lecture, figure 2), l'artefact cohérent produit donc toujours un effet ayant l'apparence d'une relaxation rapide. Son étude est révélatrice du temps de cohérence des impulsions laser [34]. On teste la valeur de cet artefact en changeant la fréquence d'une des impulsions excitatrices (mélange à quatre ondes non dégénéré), ce qui détruit la cohérence du laser et donne accès aux dynamiques de relaxation sub-picosecondes [35]. On décrit parfois la conjugaison de phase en termes d'un troisième réseau résultant de la cohérence à deux photons ( $2\omega$ ) induite dans le milieu par les pompes et testée par le faisceau 3. Ce réseau aide à la compréhension des processus physiques (mémoire de la cohérence à deux photons) mais il est déjà pris en compte au niveau du signal produit par les deux réseaux de la figure 2.

L'artefact cohérent revêt une importance toute particulière pour la conjugaison de phase en conditions d'absorption à deux photons. Dans ce cas, la non-linéarité optique n'est plus simplement décrite par  $\chi^{(3)}$ , mais qu'apparaissent en plus dans le signal des non-linéarités d'ordres élevés décrites phénoménologiquement par  $\chi^{(5)} I$ , voire  $\chi^{(7)} I^2$  et plus [22, 36-47] (cf. § III.B). Nous verrons qu'en réalité, le développement de  $P(\omega)$  en puissances du champ parvient à diverger et qu'il faut alors décrire l'interaction en termes de non-linéarité  $\chi^{(3)}(I)$  dépendante de l'intensité [36]. Prenons néanmoins le cas d'une non-linéarité du cinquième ordre ( $\chi^{(5)}$ ) pour simplifier la discussion. Selon les notations (3-6), la polarisation rayonnée à la fréquence  $\omega$  s'écrit :

$$P_{\omega} = \frac{5}{8} \varepsilon_0 \chi_{(-\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega, -\omega)}^{(5)} \mathcal{E}_{\omega} \mathcal{E}_{\omega} \mathcal{E}_{\omega} \mathcal{E}_{\omega}^* \mathcal{E}_{\omega}^* \quad (20)$$

et si les pompes 1 et 2 sont permutable (cohérentes), le terme conjugué en phase est :

$$P_{4\omega} = 3 \cdot \frac{5}{4} \varepsilon_0 \chi^{(5)} \mathcal{E}_{1\omega} \mathcal{E}_{2\omega} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^* + E_3 E_3^* + E_4 E_4^*) \mathcal{E}_{3\omega}^* \quad (21)$$

Dès lors qu'un des faisceaux de lecture 1 ou 2 de la figure 2 ne coïncide plus temporellement avec les autres, la polarisation non-linéaire ne vaut plus au maximum que (en décalant par exemple 2) :

$$P_{4\omega} = \frac{5}{4} \varepsilon_0 \chi^{(5)} \mathcal{E}_{1\omega} \mathcal{E}_{2\omega} (E_1 E_1^* + E_3 E_3^* + E_4 E_4^*) \mathcal{E}_{3\omega}^* \quad (22)$$

A la limite où  $E_1 \gg E_2$ ,  $E_3 \gg E_4$ , elle est donc réduite d'un facteur 3 par rapport à (21), ce qui fait un facteur 9 sur le signal. Ce facteur 3 est exactement la réduction du nombre de permutations différentes des champs 1 et 2 permettant de créer des réseaux stationnaires. Il augmente avec l'ordre de non-linéarité et montre que la conjugaison de phase est

spécialement sensible aux non-linéarités d'ordre élevé : elles accroissent la modulation d'amplitude des réseaux dont la pondération augmente. Ce qui n'est pas le cas des mélanges à quatre ondes non-dégénérés, car la permutation des faisceaux 1 et 2 correspond alors à des expériences différentes.

Notons au passage que le terme  $E_3 E_3^* + E_4 E_4^*$  apparaissant dans la polarisation du cinquième ordre (21) induit une contre réaction positive sur le signal conjugué. Pour les forts rendements de conjugaison ( $R \approx 1$ ), ce terme a déjà été mis à profit pour produire une bistabilité sur  $I_4$  [48].

Nous avons raisonné jusque là sur la conjugaison de phase produite par la non-linéarité  $\chi_{(\omega)}^{(n)}$  telle qu'on la calcule par des méthodes de perturbations dépendantes du temps appliquées à l'équation de Schrödinger de la molécule pour le troisième ordre [49] ou pour le cinquième ordre [50]. Cette méthode perturbative n'est valable qu'à la limite où  $\chi^{(2n+1)} E E^* \ll \chi^{(2n-1)}$  aux grands  $n$ . Or, à résonance, cette limite est rapidement atteinte et on doit alors raisonner sur une susceptibilité  $\chi_{\omega}^{(1)}(I)$  calculable dans tous les cas sans être pour autant analytique [29, 51, 52] (effets de saturation par exemple). Supposons cette fonction  $\chi^{(1)}(I)$  connue :

$$P_{\omega} = \epsilon_0 \chi_{\omega}^{(1)}(I) \mathcal{E}_{\omega} \quad (23)$$

et cherchons la composante de polarisation non-linéaire rayonnant le signal conjugué en phase. Lorsque les pompes 1 et 2 sont intenses devant la sonde et le signal 3 et 4, on peut écrire l'intensité totale dans le milieu :

$$I' = \frac{1}{4} E E^* = I_0 + I' \quad (24)$$

avec :  $I_0 = I_1 + I_2 + 2 \sqrt{I_1 I_2} \cos \frac{4\pi n x}{\lambda}$



$$I' = \frac{1}{4} (\mathcal{E}_{1\omega} \mathcal{E}_{3\omega}^* + \mathcal{E}_{2\omega} \mathcal{E}_{3\omega}^*) \quad (25)$$

$x$  est la direction de propagation commune à 1 et 2 (figure 1), dont l'origine est prise en un point où les deux pompes ont même phase. La polarisation conjuguée en phase est la composante de Fourier spatiale de (23) ayant  $-\vec{k}_3$  pour direction d'émission [43,45]. Le  $\chi^{(3)}$  effectif de conjugaison de phase devient donc :

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)}(I) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\psi \frac{\partial \chi_{\omega}^{(1)}}{\partial I} \left[ I \cdot \left( 1 + \frac{2\sqrt{r}}{1+r} \cos \psi \right) \right] \quad (26)$$

où le terme entre crochets est l'argument de la dérivée  $\partial\chi/\partial I$ ,  $I = I_1 + I_2$  est l'intensité totale et  $r = I_1/I_2$ . La polarisation conjuguée en phase s'écrit alors :

$$P_{4\omega} = \frac{\epsilon_0}{4} \chi_{\text{eff}}^{(3)}(I) \mathcal{E}_{1\omega} \mathcal{E}_{2\omega} \mathcal{E}_{3\omega}^* \quad (27)$$

et on se ramène à (21) dans le cas d'un  $\chi^{(5)}$  pur, la procédure incluant les trois permutations sources de l'artefact cohérent entre (21) et (22). Lorsque  $\partial\chi^{(1)}/\partial I$  est une fonction croissante de  $I$ , elle passe par un maximum pour  $r = 1$  ( $I_1 = I_2$ ). Néanmoins, la configuration  $r = 1$  complique l'étude expérimentale de la dépendance en intensité de  $\chi_{\text{eff}}^{(3)}(I)$  (pourtant si révélatrice de la nature des processus [54]). En effet, pour un signal  $\chi^{(5)}$  (21) et dans le cas  $r=1$ ,  $I_4$  évolue comme  $I^4$ , ce qui rend pratiquement les excursions en  $I$  difficiles à suivre. D'autre part, en ne variant qu'une des intensités ( $I_1$ ), un effet du cinquième ordre peut apparaître expérimentalement comme à un effet du troisième ordre car pour  $I_1 \ll I_2$ , on voit sur (21) que  $I_4 \propto I_1$ .

Nous avons donc étudié une configuration qui est loin d'optimiser la réflectivité conjuguée :  $r \gg 1$ , mais dont les avantages sont nombreux [36,52]. Selon la procédure (24) avec  $I_1 \gg I_2$ ,  $I_3 \gg I_4$ , on a :

$$I = I_1 + I' + \text{autres termes} \quad (28)$$

$$\text{avec : } I' = \frac{1}{4} (\mathcal{E}_{1\omega}^* \mathcal{E}_{2\omega} + \mathcal{E}_{1\omega} \mathcal{E}_{3\omega}^* + \mathcal{E}_{2\omega} \mathcal{E}_{3\omega}^*) \quad (29)$$

Jusqu'au deuxième ordre en  $I'$ , on a :

$$\chi^{(1)}(I) = \chi^{(1)}(I_1) + \frac{1}{4} \frac{\partial \chi^{(1)}}{\partial I} \cdot (\mathcal{E}_{2\omega} \mathcal{E}_{3\omega}^* + \mathcal{E}_{1\omega} \mathcal{E}_{3\omega}^*) + \frac{1}{4} I_1 \frac{\partial^2 \chi^{(1)}}{\partial I^2} \cdot \mathcal{E}_{2\omega} \mathcal{E}_{3\omega}^* \quad (30)$$

Ce qui, une fois reporté dans (23), donne :

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)}(I) = 2 \frac{\partial \chi^{(1)}}{\partial I} + I \frac{\partial^2 \chi^{(1)}}{\partial I^2} \quad (31)$$

Cette forme diffère notablement de (26) à cause du terme d'ordre supérieur qui restait contenu dans  $I_0$  (25). Analytiquement, la dérivée est plus facile à effectuer que l'intégration de (26). De plus, la dérivée seconde apparaissant dans (31) montre bien comment cette configuration de conjugaison de phase à réflectivité réduite exalte l'effet des termes non-linéaires d'ordres élevés.

Cette formulation donne aussi une vision plus claire du problème de l'artefact cohérent. En effet, changer la fréquence ou retarder du temps  $t$  l'instant de lecture par la pompe 2 revient à dire que ce champ ne contribue plus à l'intensité totale  $I$  (29). Il ne module donc plus la polarisation (ou réseau) de conjugaison de phase, ce qui revient à annuler sa contribution à (30). On a donc (pour une lecture au temps  $t$ ) :

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)}(I, t) = \frac{\partial \chi}{\partial I}(I, t) \quad (32)$$

Ramenée au cas d'une non-linéarité  $\chi^{(2n+1)}$ , l'augmentation de  $\chi_{\text{eff}}^{(3)}(I)$  due à l'artefact cohérent vaut donc :

$$\frac{\chi_{\text{eff}}^{(3)}(I, t = 0)}{\chi_{\text{eff}}^{(3)}(I, t \neq 0)} = n+1 \quad (33)$$

En l'absence de toute variation temporelle de  $\chi^{(3)}$ , il s'ensuit donc une augmentation de signal d'un facteur  $(n+1)^2$  comme nous allons le voir au § III.C.

## II.B - UNIDIMENSIONNALITE DE LA NON-LINEARITE

Dans le paragraphe précédent nous avons considéré implicitement que tous les champs, ou du moins les deux pompes 1 et 2 jouant un rôle équivalent, avaient même polarisation ce qui revient à décrire des effets liés aux tenseurs  $\chi_{yyyy}^{(3)}$  ou  $\chi_{xyyx}^{(3)}$ . Ceci dit, à l'aide des différents choix de polarisation permis lors du mélange à quatre ondes, nous pouvons analyser la symétrie microscopique de l'hyperpolarisabilité des matériaux [55].

Les polydiacétylènes, ainsi que les autres polymères semiconducteurs réputés pour leurs fortes non-linéarités optiques dues à la délocalisation des électrons  $\pi$  le long du squelette carboné présentent la symétrie ponctuelle  $c_2h$ . Des calculs de structure électronique [56], ainsi que des expériences réalisées sur des polymères orientés [21,57] ou amorphes [58], montrent que seule la composante d'hyperpolarisabilité  $\gamma_{iiii}$  parallèle aux chaînes orientées selon la direction  $i$  est importante. Excepté au § III.D, nous décrirons principalement des expériences réalisées dans des polymères isotropes et amorphes. Le désordre structural a néanmoins peu d'effet sur leurs propriétés optiques : un chromophore de longueur supérieure à une dizaine de monomères (soit environ 50 Å) possède en effet, à cause des corrélations entre électrons qui limitent leur délocalisation, les mêmes propriétés qu'un polymère de longueur infinie [59-61]. La susceptibilité macroscopique  $\chi^{(3)}$  d'un polymère amorphe sera donc déduite en première approximation de l'isotropisation d'un  $\gamma_{iiii}$  unidimensionnel (l'anisotropie du facteur de champ local d'une chaîne infinie ( $f_{\perp}/f_{\parallel} \approx 1.5$ ) ne changera pas les résultats, puisque le champ local parallèle à une chaîne est simplement la projection du champ macroscopique sur la chaîne ( $f_{\parallel} = 1$ ) [11]). Les termes non nuls de la susceptibilité macroscopique d'un polymère conjugué isotrope sont donc :



$$\chi_{YYYY}^{(3)} = \frac{N}{4\pi\epsilon_0} \int \gamma_{iiii} \cos^4 \theta \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = \frac{N}{5} \gamma_{iiii} \quad (34)$$

$$\chi_{xyyx}^{(3)} = \chi_{yyxx}^{(3)} = \chi_{xyxy}^{(3)} = \frac{1}{3} \chi_{yyyy}^{(3)} \quad (35)$$

où  $N$  est le nombre de chromophores élémentaires par unité de volume, les indices  $x$  et  $y$  se réfèrent aux polarisations des faisceaux dans les axes du laboratoire et s'entendent dans l'ordre pour les faisceaux (4123) (la moyenne est prise pour des directions  $\hat{i}$  équiprobables sur une sphère).

\*

De façon plus générale, pour une non linéarité d'ordre élevé exprimée par un  $\chi^{(n)}$  dans un certain domaine d'intensités, partant de l'hyperpolarisabilité correspondante  $\delta_{iii\dots i}$ , on a [62] :

$$\chi_{YYYY\dots YY}^{(n)} = \frac{N}{(n+2)\epsilon_0} \delta_{iii\dots i} \quad (36)$$

$$\chi_{xyyy\dots yx}^{(n)} = \chi_{yyxy\dots yx}^{(n)} = \chi_{xyxy\dots yy}^{(n)} = \frac{1}{n} \chi_{yyyy\dots yy}^{(n)} \quad (37)$$

Les indices de polarisation s'entendent dans l'ordre pour les faisceaux (4121...13) (le faisceau 1 polarisé selon  $\hat{y}$  est ici le plus intense de (21)). Comme pour (31), on peut réécrire (34-37) sous forme plus compacte en remarquant que l'hyperpolarisabilité microscopique  $\gamma_{iiii}$  peut toujours être considérée comme une fonction de l'intensité  $I \cos^2\theta$  du champ intense 1 projeté sur la chaîne [36] :

$$\chi_{YYYY}^{(3)}(I) = \frac{N}{\epsilon_0} \int_0^1 \gamma(Iu^2) u^4 \, du \quad (38)$$

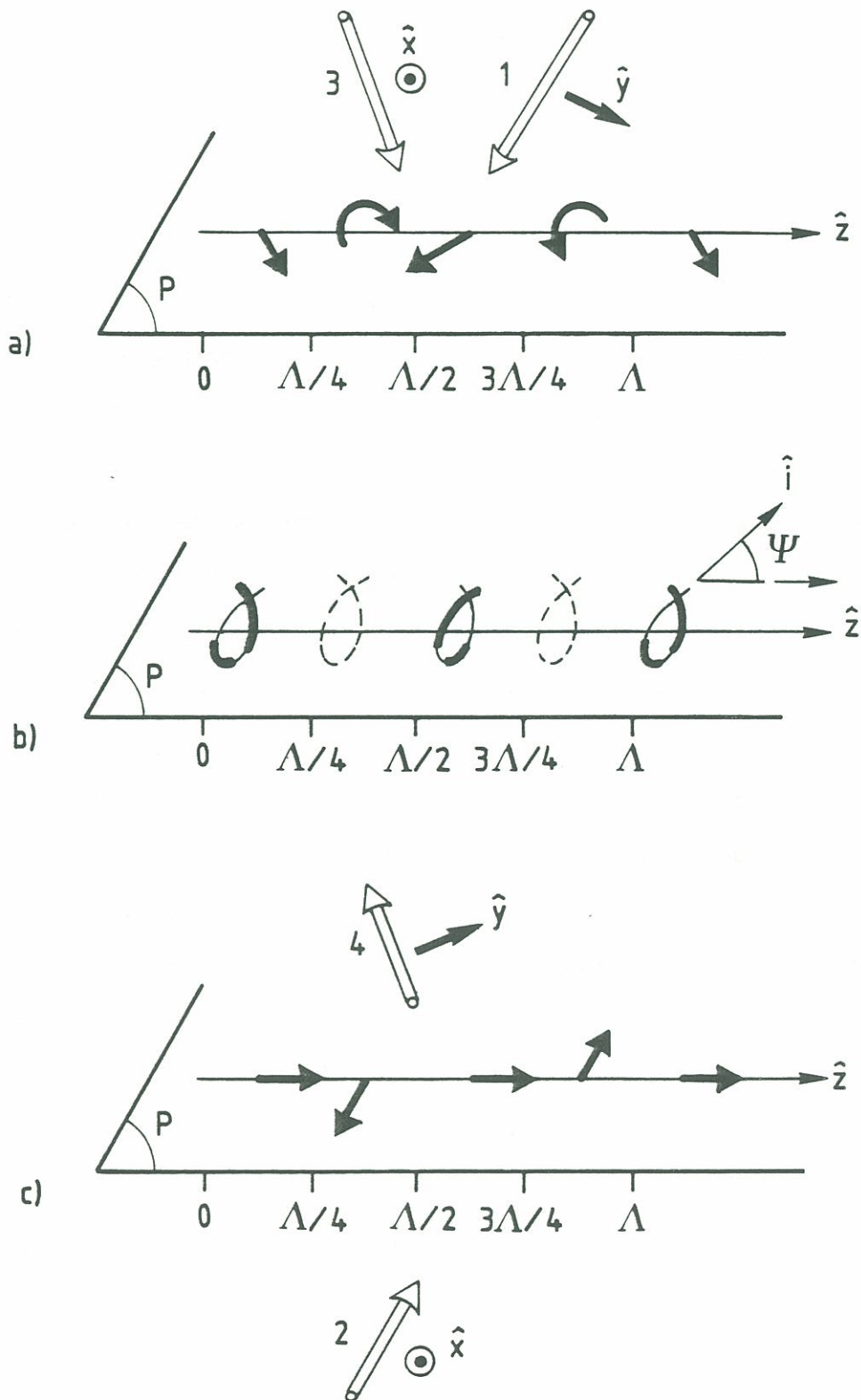
$$\chi_{xyyy}^{(3)}(I) = \frac{N}{2\epsilon_0} \int_0^1 \gamma(Iu^2) u^2 (1-u)^2 \, du \quad (39)$$



$\parallel$  et  $\perp$  valant respectivement pour les configurations de (36) et (37) ( $u = \cos\theta$ ).

En plus d'un accroissement significatif du rapport  $\chi_{\parallel}^{(3)}/\chi_{\perp}^{(3)}$  avec l'ordre  $n$  de la non-linéarité, l'unidimensionnalité conduit à des effets remarquables en termes de réseaux induits [62]. Ainsi, une des origines possibles des non-linéarités d'ordre élevé observées en régime d'absorption à deux photons est l'effet des cascades [55] : l'énergie absorbée est communiquée à des espèces excitées dont nous mesurons la polarisabilité induite en conjugaison de phase [22]. Lorsque ces espèces excitées restent confinées le long de la chaîne où s'est produite l'excitation, les propriétés de symétrie unidimensionnelle du  $\chi^{(n)}$  effectif (37) sont conservées durant toute la durée de vie (confinée) des espèces. On peut alors inscrire une mémoire de polarisation dans le matériau (figure 3) [62]. Les faisceaux excitateurs 1 et 2 qui sont polarisés perpendiculairement n'induisent pas de réseau d'indice, mais comme les polymères n'absorbent que la lumière polarisée parallèlement à leur direction, ils enregistrent en chaque point la polarisation du champ exciteur. Ces réseaux de polarisation sont donc un moyen de visualiser les propriétés microscopiques unidimensionnelles d'un milieu isotrope [63,64].

Un apport important de l'unidimensionnalité vis-à-vis de la discussion du paragraphe précédent sur la dualité  $\chi^{(3)}/$ réseau est que dans le cas des polymères amorphes, on peut traiter le problème de l'artefact cohérent comme si toutes les polarisations des faisceaux de la figure 1 étaient parallèles. C'est en effet le cas si on considère l'effet du champ appliqué sur un chromophore unidimensionnel (cf. 38 et 39). Il en résulte que l'importance de l'artefact cohérent est indépendante des polarisations.



**Figure 3:** Principe des réseaux de polarisation : dans le plan d'interférences P, l'intensité lumineuse est uniforme et seule la polarisation du champ résultant est modulée selon la direction  $\hat{z}$  (a). Les polymères enregistrent localement l'état de polarisation (sur-épaisseurs en b). Le signal rayonné par les dipôles induits est polarisé perpendiculairement à la lecture (c).

Remarquons enfin que la conservation des symétries du  $\chi^{(3)}$  dans et hors de l'artefact cohérent n'est pas du tout une généralité. Ce n'est par exemple pas le cas des effets de réorientation moléculaire [65] et des effets thermiques [24]. Si par exemple les espèces induites de la figure 3b ne restent pas confinées le long de la chaîne excitée (elles migrent ou sautent vers des zones d'orientation différente), la symétrie unidimensionnelle est perdue et il n'y a plus de mémoire de polarisation :

$$\chi_{\text{eff } YYXX}^{(3)} = \chi_{\text{eff } XYXY}^{(3)} = \frac{1}{2} \chi_{\text{eff } YYYY}^{(3)} \quad (40)$$

$$\chi_{\text{eff } XYYX}^{(3)} = 0$$

C'est en principe la symétrie des effets thermiques de dilatation isotrope dans les liquides [66]. De façon générale, on voit que dans tous les cas où la non-linéarité est indépendante du pas du réseau (effet local) :

$$\chi_{\text{eff } XYXY}^{(3)} = \chi_{\text{eff } YYXX}^{(3)} \quad (41)$$

Ces propriétés tensorielles se révéleront donc fondamentales lors de l'analyse des expériences.

## II.C - EFFETS THERMIQUES HYDRODYNAMIQUES

La conjugaison de phase est sensible à toutes les variations d'indice complexe induites par l'interaction laser matière [32]. Suite à l'absorption de la lumière par les polymères une grande quantité de chaleur se retrouve déposée sur les franges des réseaux de conjugaison de phase. Cette chaleur communiquée de façon impulsionnelle au liquide (pendant les 33 picosecondes de durée du laser) produit une onde de choc qui, en accord de phase avec le réseau d'excitation, stimule une onde acoustique stationnaire, laquelle crée un réseau de conjugaison de phase oscillant. L'effet n'est pas sans rappeler la diffusion Raman impulsionnelle stimulée [67], les oscillations acoustiques sont générées par effet Brillouin stimulé. Leur description part des équations linéaires couplées de l'hydrodynamique d'un élément de liquide, habituellement utilisées pour traiter les problèmes de diffusion Rayleigh et Brillouin stimulées [68]. On a l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \ell}{\partial t} + \ell_0 \nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \quad (42)$$

L'équation de Navier-Stokes :

$$\ell_0 \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \frac{v^2}{\gamma} \nabla \cdot \ell + \frac{v^2 \beta_T \ell_0}{\gamma} \nabla \cdot \mathbf{T} - \eta \nabla^2 \cdot \mathbf{V} = \frac{1}{2} \gamma^e \varepsilon_0 \nabla \cdot \mathcal{E}^2 \quad (43)$$

et l'équation de la chaleur :

$$\ell_0 C_v \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda_T \Delta \cdot \mathbf{T} - \frac{C_v (\gamma - 1)}{\beta_T} \frac{\partial \ell}{\partial t} = \frac{1}{2} \alpha \varepsilon_0 n c \mathcal{E}^2 \quad (44)$$

Les quantités  $\ell$  et  $T$  sont de petites variations de densité et de température autour des valeurs d'équilibre  $\ell_0$  et  $T_0$ .  $V$  est la vitesse de



l'élément de fluide,  $v$  la vitesse du son,  $\gamma = C_p/C_v$  le rapport des chaleurs spécifiques à pression et volume constants ( $\approx 1.4$  dans les solvants usuels) [69],  $\beta_T = -\frac{1}{\ell_o} \left( \frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_p$  ( $\approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) [69],  $\eta$  la viscosité,  $\lambda_T$  la conductivité thermique,  $\alpha$  le coefficient d'absorption, et  $\gamma^e = \ell_o \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial \ell} \right)_T$  est le coefficient de couplage électrostrictif (d'après la formule de Clausius-Mossotti,  $\gamma^e = (\epsilon-1)(\epsilon+2)/3$  est compris entre 1 et 2 dans les solvants usuels) [70]. Les termes de droite, sources des équations (43) et (44) sont respectivement : la force électrostrictive proportionnelle au gradient d'énergie du champ et l'échauffement proportionnel à l'intensité du champ. Nous négligeons d'écrire ici les termes sources dus à la force et à l'échauffement électrocalorique [68] qui se révèlent très petits dans le contexte étudié. En prenant la divergence de (43) et en y introduisant (42), on élimine  $V$  et ces deux équations deviennent :

$$-\frac{\partial^2 \ell}{\partial t^2} + \frac{v^2}{\gamma} \Delta \ell + \frac{v^2 \beta_T \ell_o}{\gamma} \Delta T + \frac{\eta}{\ell_o} \frac{\partial}{\partial t} \Delta \ell = \frac{\epsilon_o \gamma^e}{2} \Delta \mathcal{E}^2 \quad (45)$$

Pour des impulsions picosecondes de durée  $\tau_p$  petite devant le temps  $t = \Lambda/v$  de propagation des ondes acoustiques entre les franges du réseau, on recherche la solution  $\ell$  et  $T$ , réponse impulsionnelle à l'excitation :

$$\mathcal{E}^2 = \tau_p \delta(t) E_1 E_3^* \cos \frac{2\pi z}{\Lambda} \quad (46)$$

pour le réseau large de la figure 2 et de façon similaire pour le réseau étroit.  $z$  est ici la direction des interférences. La polarisation source du signal conjugué en phase s'écrit dans ce cas (cf. § II.A) :

$$P_{4\omega} = \epsilon_o \mathcal{E}_{2\omega} \delta \epsilon \quad (47)$$

et la variation d'indice :

$$2n \delta n = \delta \varepsilon = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \ell} \right)_T \delta \ell + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\ell \delta T \quad (48)$$

Lorsque les rendements de conjugaison restent inférieurs à 1, on a  $\delta \ell / \ell < 10^{-3}$  et  $\delta T / T < 3 \cdot 10^{-3}$  à température ambiante (pour  $L/\lambda \approx 10^3$ ), ce qui justifie pleinement l'emploi d'équations linéarisées (42-44). Dans les milieux transparents et dilués, il s'avère généralement que  $(\delta \varepsilon / \delta T)_\ell \approx 0$  [22]. Cela n'est par contre pas le cas des milieux absorbants [34,66].

La solution de (44,45) s'obtient en transformée de Fourier temporelle :

$$\tilde{\ell}(\omega, z) = \frac{1}{2\pi} \int \ell(z, t) e^{i\omega t} dt \quad (49)$$

et de même pour  $\tilde{T}(\omega, z)$ . En régime permanent, cette méthode permet d'établir une susceptibilité du troisième ordre  $\chi_{(-\omega; \omega, \omega, -\omega)}^{(3)}$  (eq. 15) pour les effets Brillouin stimulés d'origine thermique et électrostrictive [71]. L'équation étant linéaire, la solution  $\ell, T$  conserve la périodicité spatiale du champ (46) :  $\cos 2\pi z/\Lambda$  que nous omettrons donc d'écrire dans la suite. Négligeant les atténuations thermique ( $\lambda_T = 0$ ) et visqueuse ( $\eta = 0$ ), les amplitudes de variations deviennent :

$$\ell(t) = \ell_{th}^1 (\cos \Omega t - 1) + \ell_{es}^1 \sin \Omega t \quad (50)$$

$$\ell_o \beta_T T(t) = \ell_{th}^1 (1 + (\gamma - 1) \cos \Omega t) + \ell_{es}^1 (\gamma - 1) \sin \Omega t \quad (51)$$

où la pulsation acoustique  $\Omega = 2\pi v/\Lambda$ . Nous écrivons l'amplitude de dilatation thermique :

$$\ell_{th}^1 = \varepsilon_o E^2 \tau_p n c \alpha \beta_T / C_p \quad (52)$$

et l'amplitude de dilatation électrostrictive :

$$\ell_{es}^1 = \varepsilon_o E^2 \tau_p \gamma^e \Omega / 2v^2 \quad (53)$$

On voit dans (50,51) que les oscillations partent d'une valeur nulle pour atteindre un maximum lorsque le son a eu le temps de parcourir un demi-interfrange. Les deux termes d'origine électrostrictive (53) et thermique (52) s'identifient parfaitement lors d'une expérience [72]. Le premier produit une oscillation du signal (en  $(\delta\varepsilon)^2$ ) à la période  $\pi/\Omega$ , alors que le deuxième oscille à  $2\pi/\Omega$ . Pratiquement, dès que l'absorption du milieu devient supérieure à  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , la contribution d'origine thermique (52) à  $2\pi/\Omega$  est seule observable [22]. L'amplitude de l'oscillation acoustique donne alors une mesure de l'absorption [73].

Nous avons négligé l'atténuation dans (50,51). Sa prise en compte fait apparaître deux temps caractéristiques :

- le temps de relaxation par diffusion de chaleur entre les franges du réseau :

$$\tau_D = 1/DQ^2 \quad (54)$$

- le temps de relaxation par frottement visqueux du mouvement oscillatoire :

$$\tau_A = 1/AQ^2 \quad (55)$$

$Q = 2\pi/\Lambda$  est le vecteur d'onde du réseau,  $D = \lambda_T/\ell_o C_v \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  est le coefficient de diffusion thermique,  $A = \eta/2\ell_o \approx 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$  est le coefficient de diffusion des ondes acoustiques. Dans les solvants usuels, la

viscosité qui est dispersive en fréquence et en température peut bien varier d'un facteur 10 d'un liquide à l'autre, alors que la conductivité thermique  $\lambda_T$  varie seulement de 50 % [69]. A l'ordre zéro en  $1/\Omega\tau_D$  et  $1/\Omega\tau_A$ , l'amplitude des déformations (50,51) est affectée par l'atténuation en multipliant, les termes oscillants par  $e^{-t/\tau_A}$ , et les termes constants par  $e^{-t/\tau_D}$ . Ce qui pour un pur échauffement revient à :

$$\ell(t) = \ell_{th}^1 (e^{-t/\tau_A} \cos \Omega t - e^{-t/\tau_D}) \quad (56)$$

$$T(t) = \frac{\ell_{th}^1}{\ell_o \beta_T} (e^{-t/\tau_D} + (\gamma-1) e^{-t/\tau_A} \cos \Omega t) \quad (57)$$

Typiquement, pour un réseau étroit de pas  $\Lambda = 0,35 \mu\text{m}$ , on aura :  $\Omega \approx 2.10^{10} \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_D \approx 3.10^{-8} \text{ s}$  et  $\tau_A \approx 3.10^{-9} \text{ s}$ . Pour un réseau large de pas  $\Lambda = 10 \mu\text{m}$ , on aura :  $\Omega \approx 7.10^8 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_D \approx 3.10^{-5} \text{ s}$  et  $\tau_A = 3.10^{-6} \text{ s}$ .

Pour les matériaux, tels l'argent où  $D = 2 \text{ cm}^2/\text{s}$ , on peut avoir  $\tau_D$  et/ou  $\tau_A < \tau_p$ , le réseau correspondant ne contribue alors pratiquement plus au signal, ni à l'artefact cohérent [8]. L'effet thermique de variation d'indice à volume constant  $(\partial\epsilon/\partial T)_\rho$  donne une contribution quasi-constante ( $\gamma-1 \approx 0,4$ ) dans la dépendance temporelle du signal diffracté en  $|\delta\epsilon|^2$  (le signal décroît en  $e^{-t/2\tau_D}$ ). La non-observation de cette valeur plateau indique donc que  $(\partial\epsilon/\partial T)_\rho \ll \beta_T \gamma^e$  [22,66].

La génération impulsionnelle des oscillations acoustiques est effective lorsque la largeur spectrale de l'impulsion laser contient la fréquence du mode Brillouin stimulé à  $\omega \pm \Omega$  (un pulse laser cohérent de 33 ps à une largeur spectrale  $\Delta\omega \approx 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ ). Lorsque les impulsions ont une durée finie courte devant la période acoustique, l'amplitude d'oscillation des réseaux larges et étroits est en rapport avec l'intensité du laser à la



fréquence  $\omega \pm \Omega$  correspondante. Ceci apparaît entre les figures 2 et 4 de l'annexe 1. Pour des impulsions longues devant la période acoustique, la réponse (linéaire) est le produit de convolution de (56,57) par l'excitation. Il n'y a plus alors de  $\delta\varepsilon$  électrostrictif, et seuls restent les termes lentement variables en  $e^{-t/\tau_D}$  de  $\delta\varepsilon_{\text{thermique}}$  [24,66]. Ces effets thermiques qui sont souvent très importants peuvent même masquer la réponse électronique pour des impulsions laser trop longues (ns) [74].

Un autre paramètre affectant l'amplitude des oscillations acoustiques par rajout d'une dilatation permanente, est le temps de relaxation  $\tau_R$  de l'excitation. C'est aussi le temps que met l'énergie absorbée par les chromophores pour être communiquée au solvant [75]. Lorsque le transfert de chaleur  $\delta Q$  s'effectue exponentiellement :

$$\delta Q \propto \frac{1}{\tau_R} e^{-t/\tau_R} \quad (58)$$

avec l'origine  $t = 0$  au passage de l'impulsion laser, l'amplitude de dilatation thermique (50) aux temps longs suivant l'excitation devient :

$$\ell(t) = \ell_{th}^1 \left[ \frac{1}{1 + \Omega^2 \tau_R^2} (\cos \Omega t + \Omega \tau_R \sin \Omega t) - 1 \right] \quad (59)$$

A la limite  $\tau_R \rightarrow 0$ , on se ramène au cas impulsionnel (50), et à la limite  $\tau_R \rightarrow \infty$ , on se ramène au cas des impulsions longues. Pour  $\Omega \tau_R \ll 1$ , la relaxation se traduit au premier ordre par un retard  $\tau_R$  à la génération de l'oscillation acoustique :

$$\ell(t) \approx 2 \ell_{th}^1 \sin^2 [(\Omega(t - \tau_R))/2] \quad (60)$$

Un tel déphasage est observable en conjugaison de phase picoseconde dans des colorants [76].

L'amplitude des oscillations d'origine thermique est fonction de l'absorption  $\alpha$  du matériau. Cependant, celle-ci n'est pas toujours constante, et pour une absorption à deux photons :

$$\alpha(I) = \beta I \quad (61)$$

Le problème se pose donc de la prise en compte des permutations de champs électriques qui dans (47) contribuent au signal conjugué en phase. Comme au § II.A, nous retenons ici la configuration expérimentale (28) dans laquelle la pompe 1 a une intensité nettement plus grande que 2 et 3. Par analogie avec (32), on peut encore trouver une relation liant  $\alpha(I)$  à l'amplitude des oscillations [36]. Prenons le cas du réseau large, créé par l'interférence (46) et lu par  $\mathcal{E}_2$  au temps  $t = \Lambda_c/2v$ . La modulation d'indice  $\delta\epsilon$  résultant de l'absorption d'une énergie par unité de volume :

$$\delta Q = \alpha(I) I \tau_p \quad (62)$$

s'écrit :

$$\delta\epsilon = \left( \frac{\partial\epsilon}{\partial Q} \right) \alpha(I) I \tau_p \quad (63)$$

Cette procédure qui n'est pas sans rappeler l'analyse de la forme des raies saturées dans les gaz [44] conduit à relier (63) à une non linéarité effective du réseau (15) :

$$\chi_{eff}^{(3)} \propto \frac{d}{dI} [I\alpha(I)] \quad (64)$$

Lorsque l'absorption totale est assez faible (solutions) :  $n'' \ll n'$  avec  $n = n' + in''$ .  $\alpha(I)$  est proportionnel à la partie imaginaire de la

susceptibilité électronique linéaire dépendant de l'intensité :  $\chi(I)$  qui intervient aussi dans (31) et (32) pour la conjugaison de phase aux temps courts

$$\Im \chi(I) = n\lambda \alpha(I) / 2\pi \quad (65)$$

Nous retiendrons donc que l'analyse des effets thermiques est un moyen d'étude puissant des interactions produisant le mélange à quatre ondes. Ils délivrent en prime un signal de phase connue ( $\delta\varepsilon$  réel négatif) qui peut être mis à profit pour analyser par interférences la phase d'un autre signal inconnu [62]. Ils deviennent par contre une sérieuse gêne pour travailler à forts taux de répétition ( $> 1$  MHz). Ils perturbent aussi l'étude de la dynamique de relaxation des excitations intramoléculaires [64]. Un moyen de les éviter est parfois simplement de réduire la durée des impulsions laser, ce qui réduit l'échauffement à intensité égale [66]. Un autre moyen efficace pour les contourner dans les milieux isotropes, est de croiser la polarisation des faisceaux excitateurs [77]. Cependant, un avantage des effets thermiques est qu'ils produisent de très grandes réflectivités visibles en toutes circonstances [78]. Ils permettent par exemple de réaliser de la bistabilité à basse puissance (4 mW) en cavité résonante [79].

## II.D - NON-LINEARITE D'UN SYSTEME A TROIS NIVEAUX

L'articulation de ce chapitre est la suivante : nous exposons d'abord la susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(3)}$  décrivant les effets de basse intensité. Nous décrivons ensuite les effets produits à haute intensité dans le cadre de l'excitation cohérente de niveaux d'énergie atomique. Nous posons enfin le problème des effets liés à l'excitation de populations réelles dans un polymère. Dans chacun de ces cas, nous considérons l'influence de la distribution inhomogène des niveaux d'énergie.

A 1064 nm, les polydiacétylènes ont une forte absorption à deux photons [22,80]. La description microscopique de leur non-linéarité exige donc au minimum la prise en compte de trois niveaux d'énergie (fig. 4a). Celle-ci ne s'intègre pas dans le formalisme du remplissage de l'espace des phases par des excitons [81] adapté au traitement des résonances à un photon. La formulation présente se révèle par ailleurs efficace dans l'interprétation d'expériences de génération d'harmoniques résolues en fréquence [26] ainsi que d'effet Stark optique excité à 1064 nm [82]. Une description en termes de niveaux d'énergie est justifiée par la nature excitonique des transitions dans les polymères [83]. La forme en  $\lambda$  du schéma de la figure 4, dans laquelle le niveau 2 g est à plus basse énergie que le niveau 1u, est courante pour les molécules à doubles liaisons  $\pi$  conjuguées, au-delà d'une certaine longueur de chaîne [84].

Dans ce contexte, en ne retenant que les termes les plus résonnants, la susceptibilité du troisième ordre pour le mélange à quatre ondes s'écrit [49] :

$$\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = \frac{N}{6\hbar^3 a \varepsilon_0} \left( \frac{(\mu_{01}\mu_{12})^2}{(\omega_{10} - \omega)^2 (\omega_{20} - 2\omega - i\gamma)} - \frac{\mu_{01}^4}{(\omega_{10} - \omega)^3} \right) \quad (66)$$



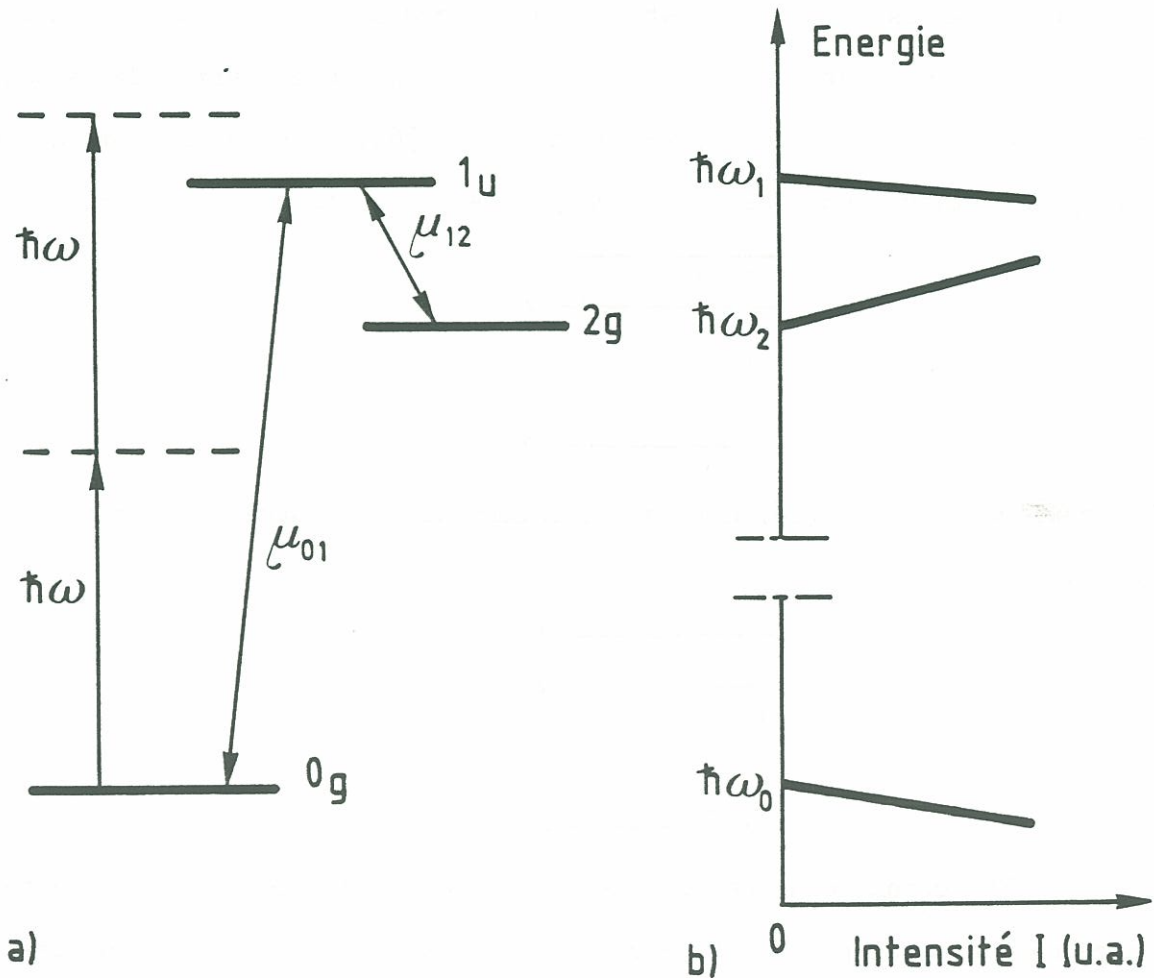


Figure 4 : Système à 3 niveaux pour les polydiacétylènes :  $\hbar\omega = 1.17$  eV est l'énergie du laser (a). Pour les gels rouges, nous prenons  $\hbar\omega_{01} = 2.28$  eV,  $\hbar\omega_{02} = 2.19$  eV,  $\mu_{01} = 6$  Å et  $\mu_{02} = 23$  Å [82]. En fonction de l'intensité lumineuse, les niveaux d'énergie sont virtuellement déplacés : c'est l'effet Stark optique dont la pente est liée à l'indice (b) [52].

où  $\omega_{ij} = \omega_i - \omega_j$ ,  $\mu_{ij}$  est le moment de transition dipolaire entre états  $i$  et  $j$  (fig. 4a),  $N$  est le nombre de chromophores élémentaires par unité de volume (inverse du volume d'un exciton) [81],  $a$  est le facteur provenant de l'isotropisation (35) qui vaut 5 à trois dimensions,  $8/3$  pour des couches minces à deux dimensions (avec  $x$  dans le plan) [82], et un pour des cristaux orientés selon  $x$ .  $\gamma$  est la constante d'atténuation de la cohérence à deux photons. Par analogie avec une description en termes de bandes de valence et de conduction de semiconducteurs [6], le premier terme de (66) est appelé "intrabande" car il correspond au diagramme (67) [29] :



Le deuxième terme de (66) est appelé interbande, et correspond au diagramme (68) :



En conditions de résonance à deux photons (fig. 4a) le terme intrabande n'a que peu d'influence sur  $\chi^{(3)}$ . Afin de traiter le cas réel de polymères ayant une largeur inhomogène due à la superposition d'une multitude de chromophores de conformations différentes [59], il convient de sommer (66) sur chacune des contributions homogènes élémentaires. Le temps de cohérence de l'état excité à un photon  $1_u$  qui a été mesuré par mélange à quatre ondes d'impulsions incohérentes [85] est de l'ordre de 30 à 100 fs, ce qui correspond à une largeur homogène de 2 à 8 nm, alors que la largeur à mi-hauteur de la raie excitonique principale des polydiacétylènes employés est plutôt de 20 à 50 nm [26, 50, 82]. On peut considérer qu'il en va pratiquement de même pour l'état  $2_g$  car il apparaît expérimentalement

que les deux états relaxent de la même façon [86]. Cette inhomogénéité s'intègre aisément à (66) dès lors que l'on considère une distribution lorentzienne de largeur  $\sigma$  de raies homogènes de largeur  $\gamma$  telles que  $\gamma^2 \ll \sigma^2$ , l'inhomogénéité n'ayant d'effet que sur le terme à deux photons résonnant :  $(\omega_{20} - 2\omega - i\gamma)^{-1}$ . La procédure qui ne tient pas compte de l'allure gaussienne de la raie [82] et de la dispersion sur les  $\mu_{ij}$  [61,87] est toutefois plus directement utilisable que (66). On obtient donc pour le terme (67) résonnant à deux photons [88] :

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \frac{N}{6\hbar^3 a \epsilon_0} \cdot \frac{(\mu_{01} \mu_{12})^2}{\Delta_1^2} \left( \frac{\Delta_2 + i\sigma}{\Delta_2^2 + \sigma^2} \right) \quad (69)$$

où  $\Delta_1 = \omega_{10} - \omega$  et  $\Delta_2 = \omega_{20} - 2\omega$ . Cette expression qui revient à remplacer  $\gamma$  par  $\sigma$  dans (66) ne change pas la phase de  $\chi^{(3)}$  à résonance et étale son amplitude dans le rapport  $\sigma/\gamma$  de l'élargissement [89]. Elle fournit un ordre de grandeur vraisemblable de la non-linéarité dégénérée et de sa phase à 1064 nm dans les polydiacétylènes [22,87]. Remarquons que lors de la détermination des  $\mu_{ij}$  intervenant dans (66), ceux-ci doivent impérativement être considérés pour un chromophore traité comme une molécule isolée des autres [82], sans quoi se posent des problèmes d'échelle particuliers aux systèmes infinis [61,90] problèmes qui sont toutefois minimisés en ne retenant que le terme (69) résonnant à deux photons.

Lorsqu'un système à trois niveaux tel celui de la figure 4 est soumis à un champ optique d'intensité  $I = \mathcal{E}\mathcal{E}^*$ , ses niveaux d'énergie sont déplacés (fig. 4b). C'est l'effet Stark optique qui diminue l'énergie  $W$  de l'état de base avec une pente liée à la polarisabilité "linéaire"  $\chi^{(1)}$  du matériau [52]

$$\chi^{(1)} = - \frac{N}{\epsilon_0} \frac{\partial W}{\partial I} \quad (70)$$

En choisissant la fréquence  $\omega$  du champ  $\mathcal{E}$  de telle façon que  $2\omega$  soit proche, mais supérieure à  $\omega_{20}$  ( $\Delta_2 < 0$ ), on voit sur la figure 4b que l'effet Stark accorde les niveaux d'énergie (virtuels) du système sur la résonance à deux photons. Ce qui se traduit expérimentalement par un accroissement de la non-linéarité  $\chi^{(3)}$  de conjugaison de phase qui, en vertu de (31), devient dépendante de l'intensité [52]. C'est une propriété générale des systèmes à trois niveaux qui est d'autant plus marquée dans les polydiacétylènes que l'effet Stark y devient nettement quadratique en intensité au-delà de  $1 \text{ GW.cm}^{-2}$  [82].

On peut tenir compte de cet effet Stark, ainsi que du blanchiment à deux photons résultant du peuplement de l'état  $2g$ , dans une susceptibilité du troisième ordre dépendant de l'intensité. En effet, dans l'approximation du champ tournant à  $2\omega$ , les équations de Bloch optiques de la matrice densité du système se résolvent aisément [29]. Nous travaillons selon la procédure consacrée à ce genre de problème [42, 43, 47]. Les chromophores modélisés par le système de la figure 4 sont excités par un champ électromagnétique monochromatique et stationnaire (3) tel que  $2\omega \approx \omega_{20}$ . Ne retenant que les termes non nuls les plus résonnants (constants ou oscillants à  $\omega$  et  $2\omega$ ), la matrice densité s'écrit :

$$\begin{pmatrix} l_{00} & l_{01}e^{-i\omega t} & l_{02}e^{-2i\omega t} \\ l_{01}^*e^{i\omega t} & 0 & l_{12}e^{-i\omega t} \\ l_{02}^*e^{2i\omega t} & l_{12}^*e^{i\omega t} & l_{22} \end{pmatrix} \quad (71)$$

L'état excité  $2g$  retourne vers l'état de base  $0g$  avec un taux de recombinaison  $\Gamma \gg 1/\tau_p$  et la population est conservée :

$$l_{00} + l_{22} = 1 \quad (72)$$

Dans l'approximation du champ tournant, l'évolution de (71) devient :



$$\dot{\ell}_{22} - \dot{\ell}_{00} = -2\Gamma \ell_{22} + 2i (\alpha_{01} \ell_{10} - \alpha_{10} \ell_{01}) \quad (73a)$$

$$\dot{\ell}_{10} = -i\Delta_{10} \ell_{10} - i\alpha_{10} \ell_{00} - i\alpha_{12} \ell_{20} \quad (73b)$$

$$\dot{\ell}_{21} = -i\Delta_{21} \ell_{21} + i\alpha_{21} \ell_{22} + i\alpha_{01} \ell_{20} \quad (73c)$$

$$\dot{\ell}_{20} = -(i\Delta_2 + \gamma) \ell_{20} + i(\alpha_{10} \ell_{21} - \alpha_{21} \ell_{10}) \quad (73d)$$

où  $\gamma$  est le taux de déphasage de la cohérence  $\ell_{20}$ ,  $\Delta_{10} = \omega_{10} - \omega$ ,  $\Delta_{21} = \omega_{21} - \omega$ ,  $\alpha_{10} = \mu_{10} E / 2\hbar$  et  $\alpha_{21} = \mu_{21} E / 2\hbar$  sont les pulsations de Rabi. On néglige les déphasages des cohérences à un photon devant les désaccords de fréquence  $\Delta_{10}$  et  $\Delta_{21}$ . En régime stationnaire, les dérivées temporelles sont nulles et les cohérences à un photon deviennent :

$$\ell_{10} = -\frac{1}{\Delta_1} (\alpha_{10} \ell_{00} + \alpha_{12} \ell_{20}) \quad (74)$$

$$\ell_{21} = -\frac{1}{\Delta_1} (\alpha_{21} \ell_{22} + \alpha_{01} \ell_{20})$$

avec l'approximation (vraie à 20 % près) :  $\Delta_{21} = -\Delta_{10} = -\Delta_1$ . Reportant (74) dans (73 a et d), on a respectivement l'inversion de population et l'amplitude de la cohérence à deux photons :

$$\ell_{22} - \ell_{00} = -\frac{1 + (\Delta_2 + \omega_s I / I_s)^2 / \gamma^2}{1 + (\Delta_2 + \omega_s I / I_s)^2 / \gamma^2 + (I / I_s)^2} \quad (75)$$

$$\ell_{20} = -i \frac{\alpha_{21} \alpha_{10}}{\gamma \Delta_1} \cdot \frac{1 - i(\Delta_2 + \omega_s I / I_s) / \gamma}{1 + (\Delta_2 + \omega_s I / I_s)^2 / \gamma^2 + (I / I_s)^2} \quad (76)$$

On a introduit ici la notation (24) :  $I = EE^* / 4$ , le déplacement par effet Stark :

$$\omega_s = \sqrt{\gamma \Gamma} \left( \frac{\mu_{12}^2 - \mu_{10}^2}{2\mu_{01} \mu_{12}} \right) \quad (77)$$

et l'intensité de saturation à deux photons :

$$I_s = \frac{|\Delta_1| \hbar^2 \sqrt{\gamma\Gamma}}{2\mu_{01} \mu_{12}} \quad (78)$$

On calcule l'amplitude de polarisation à la fréquence  $\omega$  :

$$P_\omega = \frac{1}{2} N T_r (\mu\ell) \quad (79)$$

dont la composante non linéaire s'écrit :

$$P_\omega^{NL} = \epsilon_0 \chi^{(1)}(I) E_\omega \quad (80)$$

avec :

$$\chi^{(1)}(I) = \frac{N \hbar \gamma \Gamma}{8\epsilon_0 I_s} \frac{(\Delta_2 + i\gamma)I/I_s + (1-\gamma/\Gamma) \omega_s (I/I_s)^2}{\gamma^2 + (\Delta_2 + \omega_s I/I_s)^2 + \gamma^2 (I/I_s)^2} \quad (81)$$

Pour finir, appliquant la dérivation (31) à (81), on trouve pour la conjugaison de phase dans le cas  $I = I_1 \gg I_2$  :

$$\begin{aligned} \chi_{\text{eff}}^{(3)}(I) &= \frac{N\hbar\gamma\Gamma}{4\epsilon_0 I_s^2 D} \cdot (\Delta_2 + i\gamma) + 3(1-\gamma/\Gamma) \omega_s I/I_s \\ &\quad - \frac{2I}{DI_s} \{(\Delta_2 + i\gamma) + 2(1-\gamma/\Gamma) \omega_s I/I_s\} \{\omega_s \Delta_2 + (\omega_s^2 + \gamma^2) I/I_s\} \\ &\quad - \frac{I}{DI_s} \{(\Delta_2 + i\gamma) + (1-\gamma/\Gamma) \omega_s I/I_s\} \{2\omega_s \Delta_2 + 3(\omega_s^2 + \gamma^2) I/I_s\} \\ &\quad + \left(\frac{2I}{DI_s}\right)^2 \{(\Delta_2 + i\gamma) + (1-\gamma/\Gamma) \omega_s I/I_s\} \{\omega_s \Delta_2 + (\omega_s^2 + \gamma^2) I/I_s\}^2 \quad (82) \end{aligned}$$

où le dénominateur D vaut :

$$D = \gamma^2 + \Delta_2^2 + 2\omega_s \Delta_2 I/I_s + (\omega_s^2 + \gamma^2) (I/I_s)^2 \quad (83)$$

et la polarisation non-linéaire qui est identique à (27) :

$$P_{4\omega} = \frac{\epsilon_0}{4} \chi_{eff}^{(3)}(I) \mathcal{E}_{1\omega} \mathcal{E}_{2\omega} \mathcal{E}_{3\omega}^* \quad (84)$$

A la limite des faibles intensités ( $I \rightarrow 0$ ) la polarisation (84) est bien identique à celle qui découle du terme résonnant à deux photons de (66) reporté dans (7) pour la conjugaison de phase. Dans le cas où  $\Delta_2 \approx \omega_s$ , le développement en puissances de  $I$  de  $\chi_{eff}^{(3)}(I)$  (82) diverge pour  $I \geq I_s$ .

A titre d'application, pour la forme rouge de polydiacétylène 4BCMU schématisée sur la figure 4 [82], on prendra  $\Delta_2 = -0,15$  eV,  $\Delta_1 \approx 1$  eV,  $\gamma \approx 10^{-2}$  eV ( $T_2 \approx 60$  fs) [85],  $\Gamma = 8 \cdot 10^{-4}$  eV ( $T_1 = 800$  fs) [91],  $\omega_s = 5 \cdot 10^{-3}$  eV et  $I_s = 10^{15}$  V<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> ( $\Leftrightarrow 200$  MW cm<sup>-2</sup>). Le développement en puissances de  $I$  de  $\chi_{eff}^{(3)}$  divergera donc au-delà de 200 MW cm<sup>-2</sup>. L'évolution théorique de  $\chi_{eff}^{(3)}$  est représentée sur la figure 5, entre  $I = 0$  et  $4 I_s$  (800 MW cm<sup>-2</sup>). On y voit que la partie imaginaire est peu non-linéaire, et que la partie réelle qui demeure négative s'accroît d'un facteur 5 dans le domaine d'intensités représenté. On reconnaît les composantes non-linéaires du cinquième (pente) et du septième ordre (courbure), qui sont dues à l'effet Stark et au peuplement de l'état  $2_g$  dont la polarisabilité est négative et supérieure à celle de l'état  $0_g$  (fig. 4a).

Aux échelles horizontales et verticales près, cette forme de non-linéarité est assez insensible aux paramètres choisis, tant que  $\Delta_2 < 0$  et  $\omega_s > 0$ . Il est possible de calculer exactement l'effet de l'inhomogénéité de la raie (69) et celui de l'isotropisation des contributions unidimensionnelles (38,39). Le premier effet qui est équivalent à moyenner différentes courbes (fig. 5) de courbures variables ne change pas le comportement général de

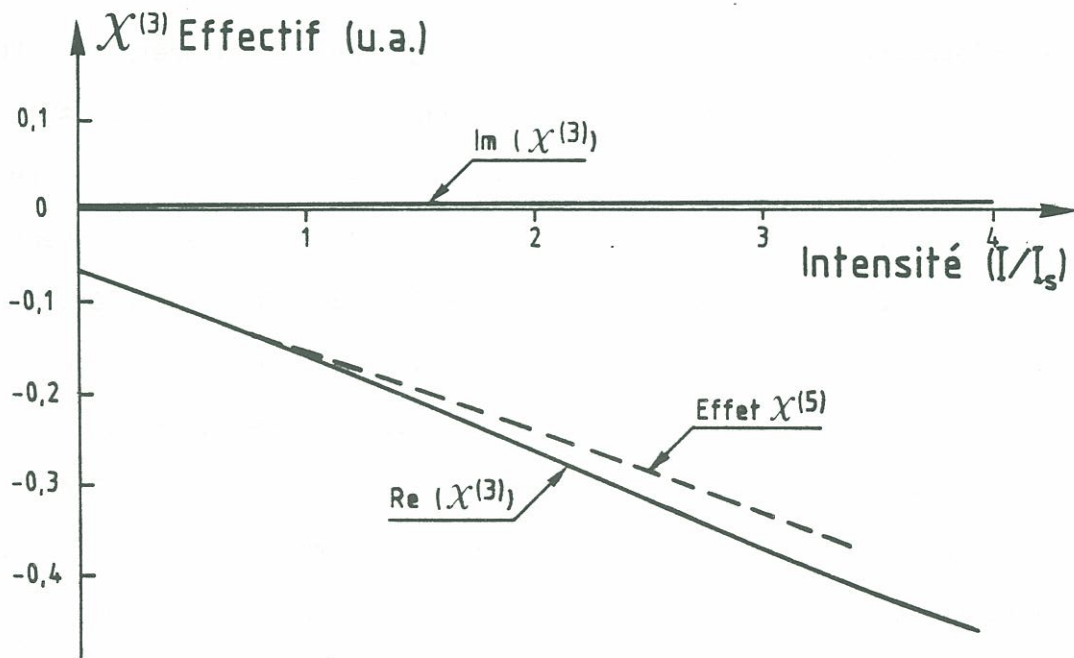
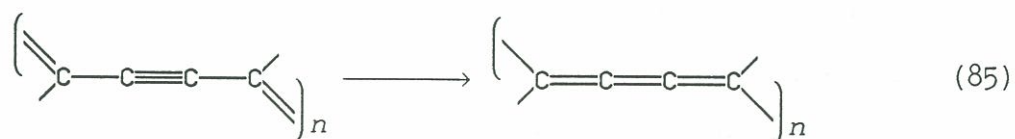


Figure 5 :  $\chi^{(3)}$  de conjugaison de phase dépendant de l'intensité de pompe intense, d'après l'équation (82). Le  $\chi^{(3)}$  usuel (66) correspond à l'ordonnée à  $I = 0$ .



$\chi_{eff}^{(3)}$  (I), comme c'était le cas de son influence sur  $\chi^{(3)}$ . Le deuxième effet produit une compression de la figure 5 dans la direction verticale en réduisant l'intensité lumineuse projetée sur un chromophore. Il est d'autant plus efficace que la non-linéarité effective est d'ordre élevé (36,37). Le rayon de convergence du développement en série de puissances de I de  $\chi_{eff}^{(3)}$ (I) reste cependant inchangé par l'isotropie et voisin de  $I_s$ . On voit sur la figure 5 que  $\Re(\chi_{eff}^{(3)})$  présente un point d'inflexion vers  $3 I_s$ . En effet, à plus haute intensité, les populations  $0_g$  et  $2_g$  s'égalisent et le terme en  $(I/I_s)^2$  de (82) parvient à saturer la non-linéarité.

Ce modèle qui fait appel à un minimum de paramètres illustre bien comment les polydiacétylènes peuvent atteindre des non-linéarités d'ordre élevé à des intensités accessibles expérimentalement ( $\text{GW cm}^{-2}$ ). Il établit un lien clair entre effets Stark, blanchiment, et non-linéarité dégénérée. Une telle description cohérente ne prend cependant en compte que les effets virtuels, elle repose en effet sur l'existence de niveaux d'énergie "rigides" comme dans les vapeurs atomiques [46]. Or dès que  $I \geq I_s$ , le niveau  $2_g$  se peuple quantitativement (75). Immédiatement après excitation dans des conditions de Born-Openheimer, les électrons se trouvent alors réellement liés à un réseau de noyaux hors d'équilibre. En effet, en termes de transfert de charge, le premier état excité des polydiacétylènes est une bande d'énergie (mélange d'états  $1_u$  et  $2_g$  de la figure 4a) correspondant au passage des électrons  $\pi$  du squelette depuis les orbitales liantes vers les orbitales anti-liantes [92]. La structure du polymère change alors de la forme acétylénique qui est celle de l'état de base, à la forme butatriénique de l'état excité :



Et en un temps correspondant à quelques périodes de vibration des modes

Raman d'étirement du squelette ( $\leq 100$  fs), les plus couplés étant à 0,18 eV ( $1480 \text{ cm}^{-1}$ ) et 0,26 eV ( $2100 \text{ cm}^{-1}$ ) [93, 94], les noyaux se rééquilibrent autour de la forme butatriénique [27]. A cause du couplage électron-phonon, une description cohérente telle que nous venons de la donner n'est donc plus applicable à haute intensité ( $I > I_s$ ), pour des temps supérieurs à la picoseconde. Ce type de réorganisation des noyaux à l'état excité a été observé en détail pour de grosses molécules de colorant en régime femtoseconde : la réorganisation complète passant par l'excitation des mouvements des noyaux y prend environ 150 fs [95]. Une méthode phénoménologique adaptée à la prise en compte de ces effets dynamiques lorsque  $I > I_s$  est la description en termes de population (introduite au § II.B), telle que celle qui rend compte des effets thermiques (éq. 63). Elle conduit à une relation du type [62] :

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)} = (\text{population}) \times (\text{effet}) \quad (86)$$

En général, lorsque l'effet est linéaire, une absorption à  $N$  photons décrite par un  $\chi^{(2N-1)}$  crée un réseau induit en  $\chi^{(2N+1)}$ . Plusieurs cascades sont imaginables, mais la plus efficace lors d'une expérience donnée est celle dont l'intégrale sur la durée des impulsions est la plus grande. Ainsi, une durée d'impulsion finie  $\tau_p$  agit comme un filtre sélectionnant les effets (86) de durée comparable ou supérieure à  $\tau_p$  [79, 96].

Il apparaît donc d'ores et déjà que, sans faire appel aux résonances multiphotoniques sur des états d'énergie élevée proches de l'ionisation ( $\sim 5$  eV) [97] et donc de la dégradation des polymères, la résonance à deux photons est extrêmement non-linéaire. En saturant la transition à deux photons, elle peut conduire à des variations d'indice comparables à celles qui sont accessibles par la résonance à un photon [98].

## II.E - EFFETS DE L'ABSORPTION A DEUX PHOTONS DANS LES MILIEUX DENSES

Tant que le rendement de réflectivité conjuguée en phase est assez faible, il s'accroît théoriquement comme le carré du produit de la non-linéarité par l'épaisseur de matériau traversé (14). Nous avons signalé qu'en régime d'absorption à deux photons, la non-linéarité augmentait significativement avec l'intensité (fig. 5). Cependant, afin d'obtenir de forts rendements de conjugaison de phase, il apparaît a priori séduisant d'augmenter simplement la quantité de polymère traversée. Dans les milieux absorbants, il faut alors tenir compte du coefficient d'absorption linéaire  $\alpha$ , et le rendement de réflectivité devient (lorsqu'il reste  $\ll 1$ ) :

$$R = R_0 e^{-\alpha L} \left( \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha L} \right)^2 \quad (87)$$

où  $R_0$  est défini par (14) pour  $\alpha = 0$ . Il passe donc par un maximum lorsque l'absorption atteint 50 % ( $e^{-\alpha L} = 1/2$ ).

En présence d'absorption à deux photons  $\beta I$ , on ne peut toutefois pas simplement remplacer  $\alpha$  par  $\beta I$  dans (87). Le problème exige une reconsidération de l'équation de propagation (10) incluant l'absorption [54]. Le cas de l'émission vers l'avant du mélange à quatre ondes a déjà été traité en détail par ailleurs [99]. Pour la conjugaison de phase, l'intégration devient aisée lorsque le faisceau test 3 explore une région d'absorption uniforme sur tout son diamètre  $d$  (fig. 6a) et que, comme dans tout l'exposé, nous limitons l'étude au cas où le faisceau 1 domine tous les autres en intensité :

$$I_1 \gg I_2, I_3 \gg I_4 \quad (88)$$



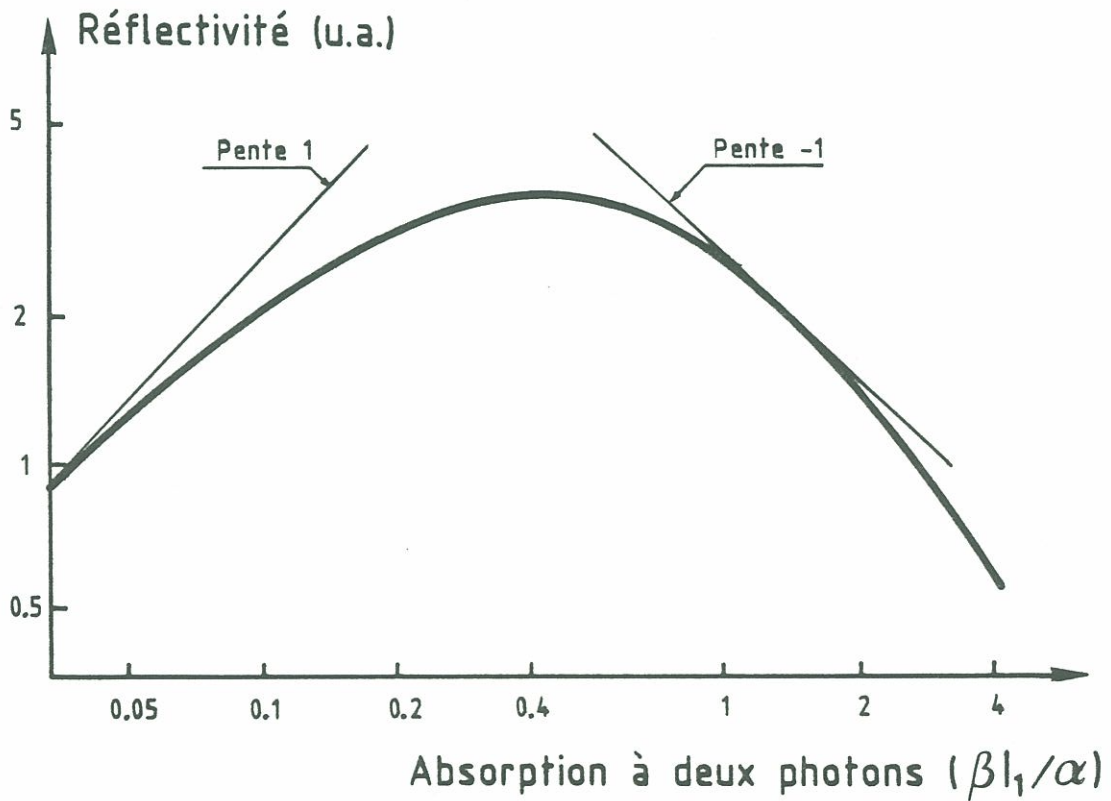
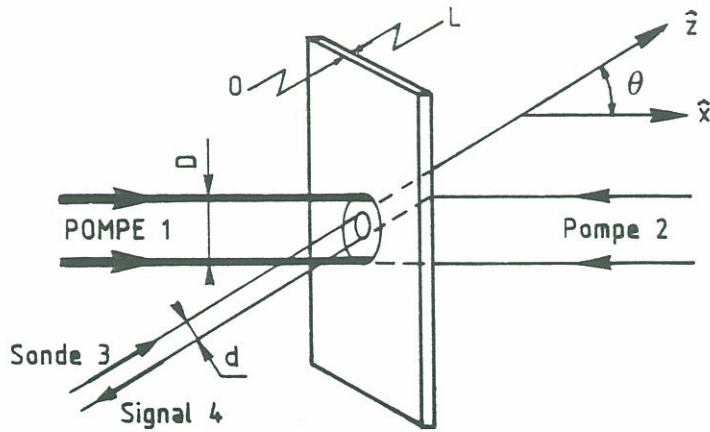


Figure 6 : Conjugaison de phase en régime de forte absorption à deux photons : configuration choisie pour l'intégration des équations de propagation non-linéaires (a) et réflectivité dépendant de l'intensité d'absorption à deux photons  $B \simeq \beta I_1 / \alpha$  (b).



La première condition est satisfaite lorsque le diamètre  $D$  de la pompe intense est supérieur à  $d$ , et que l'angle  $\theta$  pompe-test est faible :

$$\theta < nD/L \quad (89)$$

$n$  est l'indice du polymère. Cette condition (89) apporte de surcroît la simplification que les directions de propagation  $\hat{x}$  et  $\hat{z}$  (pompe et sonde) sont confondues en  $\hat{z}$ . La pompe 1 subit une absorption auto-induite à l'intérieur du diamètre  $d$  :

$$\frac{\partial E_1}{\partial z} = -\frac{\alpha}{2} E_1 + \frac{1}{2} i\mathcal{K} E_1 E_1 E_1^* \quad (90a)$$

La pompe 2 et la sonde 3 subissent l'atténuation de 1 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_2}{\partial z} &= \frac{\alpha}{2} E_2 - i\mathcal{K} E_1 E_1^* E_2 \\ \frac{\partial E_3}{\partial z} &= -\frac{\alpha}{2} E_3 + i\mathcal{K} E_1 E_1^* E_3 \end{aligned} \quad (90b)$$

Il y a compétition entre génération et atténuation du signal 4 :

$$\frac{\partial E_4}{\partial z} = \frac{\alpha}{2} E_4 - i\mathcal{K} E_4 E_1 E_1^* + i\mathcal{K} E_1 E_2 E_3^* \quad (90c)$$

$\mathcal{K} = 3\pi \chi^{(3)}/2n\lambda$  est le coefficient de couplage du troisième ordre. Ces équations couplées sont solubles en cascade de (90a) à (90c). Introduisant l'intensité  $I$  définie comme (13), et le coefficient d'absorption à deux photons :

$$\beta = \frac{2 \Im(\mathcal{K})}{\epsilon_0 n c} = \frac{3\pi}{\epsilon_0 n^2 c \lambda} \Im \chi_{(-\omega; \omega, \omega, -\omega)}^{(3)} \quad (91)$$

on obtient pour l'intensité du faisceau 1 :

$$I_1(z) = \frac{I_{10} e^{-\alpha z}}{1 + \frac{\beta}{\alpha} I_{10} (1 - e^{-\alpha z})} \quad (92)$$

Pour l'intensité des faisceaux 2 et 3, on obtient alors :

$$I_2(z) = I_{2L} e^{\alpha(z-L)} \left[ \frac{1 + \frac{\beta}{\alpha} I_{10} (1 - e^{-\alpha z})}{1 + \frac{\beta}{\alpha} I_{10} (1 - e^{-\alpha L})} \right]^2 \quad (93)$$

$$I_3(z) = \frac{I_{30} e^{-\alpha z}}{\left[ 1 + \frac{\beta}{\alpha} I_{10} (1 - e^{-\alpha z}) \right]^2} \quad (94)$$

Après intégration de (90c) et prise en compte des conditions aux limites en 0 et L, on a le rendement de conjugaison de phase en fonction de l'intensité en présence d'absorption à deux photons dans les conditions de la figure 6a :

$$\mathfrak{R} = 4 \left\| \frac{\chi^{(3)}}{\mathfrak{Im}(\chi^{(3)})} \right\|^2 \frac{I_{2L}}{I_{10}} \left\{ \frac{e^{-\alpha L/2}}{1 + \frac{\beta}{\alpha} I_{10} (1 - e^{-\alpha L})} \right\}^2 \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\beta}{\alpha} I_{10} (1 - e^{-\alpha L})}} \right\}^2 \quad (95)$$

Pour les faibles absorptions  $\beta I_{10} \ll \alpha$ , on retrouve (87). Pour les faibles épaisseurs  $L \rightarrow 0$ , on retrouve (14). Le changement de comportement par rapport à (87) se produit avec l'augmentation de l'absorption à deux photons normalisée (fig. 6b) :

$$B = \beta I (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha \quad (96)$$

Le rendement  $\mathfrak{R}$  décroît en  $I_{10}^{-1}$  au voisinage de  $B = 1$ , et en  $I_{10}^{-3}$  lorsque  $B \gg 1$ .

Le maximum de réflectivité est atteint à  $B = 0.39$ , ce qui est une relativement faible absorption imprévisible au vu de (87). Pour une absorption à  $N (> 2)$  photons correspondant à la partie imaginaire d'un  $\chi^{2N-1}$ , le rendement de conjugaison de phase est calculable selon la même procédure. Il a la même allure que (95), mais il croît initialement en  $I_{10}^{2N-3}$  et il décroît en  $I_{10}^{-(N+1)}$  à haute intensité, avec un maximum plus prononcé. Par ailleurs, de tels effets de réabsorption du signal conjugué ont été récemment observés dans des semiconducteurs à faible gap excités en régime nanoseconde à  $10.6 \mu\text{m}$  [100]. Néanmoins, seule a été discutée l'équation (87) dans laquelle  $\alpha$  dépend de l'intensité. Notons que cette réabsorption non-linéaire est tout de même moins importante lorsque la sonde 3 se propage en sens inverse de la pompe intense 1 ( $\theta = \pi$ , fig. 6a). Le rendement  $\mathfrak{R}$  tend alors (pour  $B > 1$ ) vers une limite finie indépendante de l'intensité de pompe  $I_{10}$ .

En général, les effets de propagation en conditions d'absorption à deux photons produisent toujours une limitation efficace du maximum de signal accessible en mélange à quatre ondes dégénéré, ainsi que dans les situations formellement semblables [101]. On remarquera toutefois après étude de (95), combien du point de vue des applications la connaissance de la phase de  $\chi^{(3)}$  est aussi déterminante que celle de son module.

### III - EXPERIENCES

#### III.A - ENVIRONNEMENT EXPERIMENTAL

##### III.A.1 - La source laser

Afin de l'amener aux performances requises pour des mesures reproductibles (mode gaussien, impulsions limitées en durée par transformée de Fourier, fluctuations d'énergie et de durée  $\leq 10\%$ ), nous avons reconfiguré un laser Quantel picoseconde à néodyme YAG [102].

Les composants du laser reposent sur un banc optique en granit Microcontrôle. La cavité d'oscillateur (fig. 1), de longueur optique  $d = 108$  cm est constituée de deux miroirs  $M_1$  et  $M_2$ .  $M_1$  est traité  $R_{\max}$  à  $1064$  nm, avec un rayon de courbure  $R_1 = 5$  m. Il est en contact avec le solvant (d'indice 1.44) de l'absorbant saturable, ce qui lui donne un rayon effectif  $R'_1 = 3.5$  m.  $M_2$  est une lame de verre plan ( $R_2 = \infty$ ), prismée afin d'éviter toute sélection de modes (Fabry-Perot), et offrant  $4\%$  de réflexion. Dans ces conditions, le produit :

$$\left(1 - \frac{d}{R_1}\right) \left(1 - \frac{d}{R_2}\right) = 0,69 \quad (1)$$

assure une bonne stabilité de la cavité (entre 0 et 1). Le diamètre théorique du mode gaussien en sortie de cavité est  $2,7$  mm à  $99,9\%$  de l'énergie [102]. Un diaphragme D de  $2$  mm placé avant  $M_2$  garantit donc sa sélection en laissant passer  $90\%$  de son énergie. Le couplage des modes de la cavité est réalisé à la fois passivement par l'absorbant saturable circulant dans la cuve C (B.M.I.) de  $1$  mm d'épaisseur en contact avec  $M_1$ , et activement par le modulateur acousto-optique AO. L'absorbant saturable est le colorant Kodak 9860 dilué dans du 1,2 dichloréthane, avec une



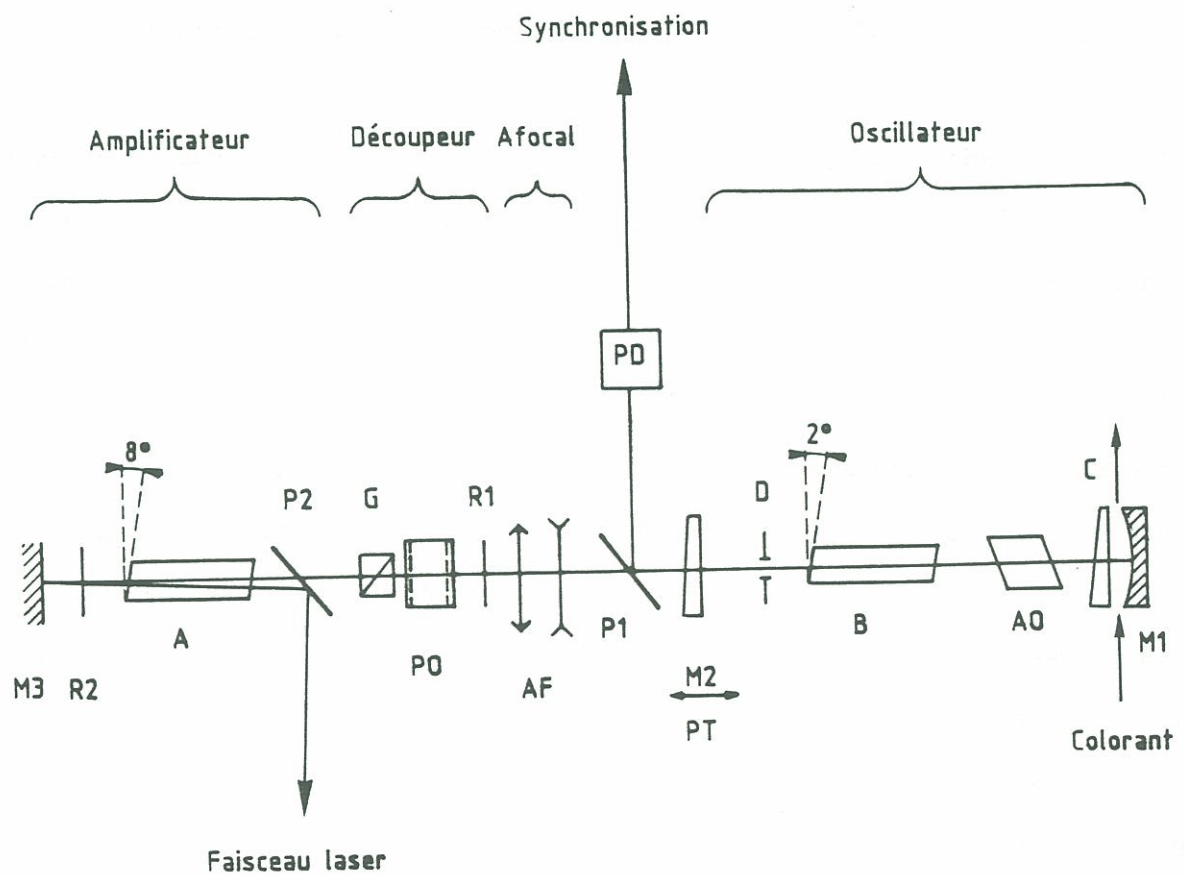


Figure 1 : Laser picoseconde : miroirs M, barreaux de YAG A et B, cuve C, Acousto-optique AO, diaphragme D, séparateurs polarisants P, lames de retard R, Pockels PO, Glan G et photodiode PD.

densité optique de  $0,17 \text{ mm}^{-1}$  à  $1064 \text{ nm}$ . Le colorant qui est cyclé à travers un filtre Millipore par une micro-pompe doit être changé tous les mois afin d'éviter une dégradation ( $\sim 20 \%$  d'accroissement de durée, fluctuations...) de la qualité des impulsions. Le modulateur acousto-optique est un barreau de quartz fondu (Automates et Automatismes) de  $10 \text{ mm}$  d'épaisseur placé à incidence de Brewster dans la cavité, afin de sélectionner le fonctionnement du laser en polarisation horizontale. Il fonctionne en régime de diffraction de Raman-Nath et il est situé tout près de C. Il couple les modes en même temps que le colorant par introduction de pertes ( $50 \%$ ) dans la cavité lorsqu'il est activé. Les modes propres du modulateur sont espacés de  $\sim 300 \text{ KHz}$  et l'accord de la fréquence d'excitation doit être réalisé au KHz près pour une bonne extinction. Avec la longueur de cavité choisie, il est alimenté à  $69163 \text{ KHz}$  par un générateur haute fréquence (Intra Action) de  $4 \text{ W}$  crête pulsé en cadence avec les flashes. Le miroir de sortie de cavité repose sur une platine à translation PT permettant d'accorder précisément (à quelques  $\mu\text{m}$ ) la longueur de cavité sur la fréquence de résonance du cristal AO. L'optimum de longueur est obtenu lorsque le modulateur (activé) n'introduit plus de pertes d'énergie du laser, ce qui signifie que les modes sont couplés et que l'énergie est concentrée dans une impulsion unique oscillant dans la cavité à deux fois la fréquence du modulateur. La combinaison des couplages de modes actif et passif améliore significativement le fonctionnement du laser. Le couplage passif conduit en sortie de laser à un train intense d'environ  $10 \text{ mJ}$  répartis sur une quinzaine d'impulsions de durée proche de  $33 \text{ ps}$ . Le couplage actif garantit un fonctionnement régulier du laser au seuil de pompage du barreau, en évitant que l'impulsion soit générée aléatoirement dans le temps. On obtient ainsi des trains d'impulsions séparées de  $7 \text{ ns}$  et reproductibles tir à tir à mieux de  $10 \%$  près. On évite aussi la dégradation (piqûre) des éléments optiques du laser, fréquente autrement lorsqu'il faut pomper le barreau au-dessus du seuil pour réussir  $100 \%$  des

tirs. Le barreau B de YAG a un diamètre de 6.35 mm et une longueur de 65 mm. Il est taillé à  $2^\circ$  pour conserver la symétrie cylindrique de la cavité et traité anti-reflet. Il est pompé par un flash hélicoïdal (Verre et Quartz) dont la durée de vie excède  $10^7$  tirs. La tête Quantel est refroidie par une circulation d'eau à  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Elle est alimentée en puissance par une impulsion électrique de 120 J en 200  $\mu\text{s}$ , délivrée sous une tension de 1240 V à la cadence de 1 Hz.

En sortie de cavité, un polariseur diélectrique  $P_1$  sert dans un premier temps, avec la perte par réflexion de 4 % introduite par sa face non-traitée, à exciter la photodiode PD qui va synchroniser la chaîne d'acquisition du signal avec une avance raisonnable ( $\sim 0,1 \mu\text{s}$ ) sur l'événement étudié. Il n'influe pas sur la polarisation horizontale du laser, garantie par le barreau à Brewster de l'acousto-optique. Le diamètre du faisceau est doublé par l'afocal anti-reflet AF, constitué de deux lentilles (- 800 et + 1500 mm) séparées d'environ 700 mm. AF réduit la divergence du laser et évite la dégradation des éléments optiques en aval. L'optimisation de la longueur de l'afocal permet de renvoyer le diamètre minimum du faisceau gaussien à environ 3 m en aval du laser, à l'endroit de l'expérience, afin que la variation des délais optiques y joue au deuxième ordre sur le diamètre des faisceaux. Le découpeur B.M.I. extrait l'impulsion à amplifier du train. Il est réglé pour sélectionner celle qui précède la plus intense du train et qui se révèle être stable en durée et peu dégradée par automodulation de phase. Cela améliore aussi la stabilité en énergie de l'impulsion découpée. Le découpeur est précédé d'une lame  $\lambda/2$   $R_1$ . Il est constitué d'une double cellule de Pockels PO dont chaque étage est alimenté en champ longitudinal par une impulsion électrique de 10 ns à  $V_{\lambda/2} \approx 3000 \text{ V}$ , découpée d'une haute tension par une double chaîne de transistors à avalanche réalisant un interrupteur pour la montée et un pour la descente du créneau de tension. La chaîne de transistors est déclanchée



par le signal rejeté vers une photodiode par le polariseur de Glan qui sélectionne à sa sortie la polarisation horizontale. Sur l'ensemble du train, le taux de réjection du découpeur excède  $10^3$  lorsque la cellule P0, est réglée sur ses lignes neutres. Néanmoins, des rebonds électriques dus à l'adaptation d'impédance de P0 avec son alimentation pulsée laissent passer entre 1 et 5 % de la deuxième impulsion suivant celle qui est découpée. L'impulsion découpée a donc un satellite arrivant 14 ns après qui peut être très nuisible à l'analyse du signal sans précautions spéciales lors de l'acquisition. Pratiquement, tous les découpeurs électro-optiques transmettent de tels satellites, mais on les supprime généralement en changeant la fréquence du laser par des effets non-linéaires (doublage de fréquence). Couplé avec le polariseur diélectrique  $P_1$ , le polariseur de Glan (et sa  $\lambda/2$ ) du découpeur sert de clapet anti-retour (isolateur optique) pour certaines impulsions de pompe trop fidèlement conjuguées en phase qui une fois ré-amplifiées tentent de remonter dans la cavité laser et d'en perturber le fonctionnement.

L'impulsion découpée fait environ 1 mJ. Elle est ensuite amplifiée en deux passages dans le barreau A de YAG taillé à  $8^\circ$  et traité anti-reflet. A est monté dans une tête identique à celle de l'oscillateur. Une alimentation de puissance séparée permet d'ajuster le gain optique total de l'amplificateur entre 5 et 15 dB. Le double passage (fig. 1) est réalisé par un polariseur diélectrique  $P_2$  rejetant la composante verticale, d'une lame  $R_2$  de retard  $\lambda/4$  et d'un miroir  $M_3$ ,  $R_{\max}$  à  $0^\circ$ . L'incidence de  $R_3$  est réglée pour renvoyer le faisceau sous un angle voisin de  $0,5^\circ$ , afin qu'il ne remonte pas dans le découpeur. L'impulsion utile est dirigée vers l'expérience par  $P_2$ .

Le laser délivre finalement une impulsion lumineuse à 1064 nm (1.17 eV), polarisée verticalement et dont l'énergie, mesurée avec un



bolomètre Gentec, est réglable entre 3 et 30 mJ, avec des fluctuations tir à tir inférieures à 10 % à la cadence de 1 Hz. Sa structure transverse dilatée et visualisée sur un écran après doublage de fréquence dans un cristal de KDP est essentiellement  $TEM_{00}$ . Son diamètre à 50 % de l'énergie est de 1.8 mm à 3 m environ en aval du laser, à l'endroit de l'expérience. Sa divergence est inférieure à  $3 \cdot 10^{-4}$  rd. La durée des impulsions mesurée par autocorrélation à deux faisceaux dans une lame de quartz cristallin (on observe  $\tau_p \sqrt{2}$ ) vaut  $\tau_p = 33 \pm 3$  ps. On peut se convaincre de la stabilité en durée des impulsions délivrées en constatant que la fluctuation quadratique moyenne de l'énergie du signal de lumière verte généré par doublage de fréquence dans un cristal de KDP (installé à demeure comme référence après une réflexion parasite) est précisément le double de la fluctuation quadratique moyenne d'énergie du fondamental. Nous constatons aussi que les impulsions de  $33 \pm 3$  ps sont parfaitement cohérentes et limitées par transformée de Fourier en observant la durée de la fonction de cohérence des impulsions obtenue lors de l'écriture d'un réseau d'origine thermique (oscillation acoustique) à longue durée de vie en conjugaison de phase [22]. Celle-ci est identique ( $\sim 40$  ps) à la fonction d'autocorrélation des intensités obtenue en conjugaison de phase lors de la lecture d'un effet rapide (on observe  $\tau_p \sqrt{3/2}$ ) tel la réorientation de  $CS_2$ , alors qu'elle est inférieure dans le cas contraire d'impulsions peu cohérentes [34,103]. Ce dernier point est une condition de fonctionnement nécessaire, et il prend toute son importance lorsque on désire réaliser des interférences entre phénomènes de dynamiques différentes, afin d'en étudier la phase [104].

### III.A.2 - Le montage de conjugaison de phase

Le montage expérimental de conjugaison de phase est représenté sur la figure 2. Il est essentiellement réalisé en éléments microcontrôle. La numérotation des faisceaux est identique à celle de la figure 1, § II. Nous

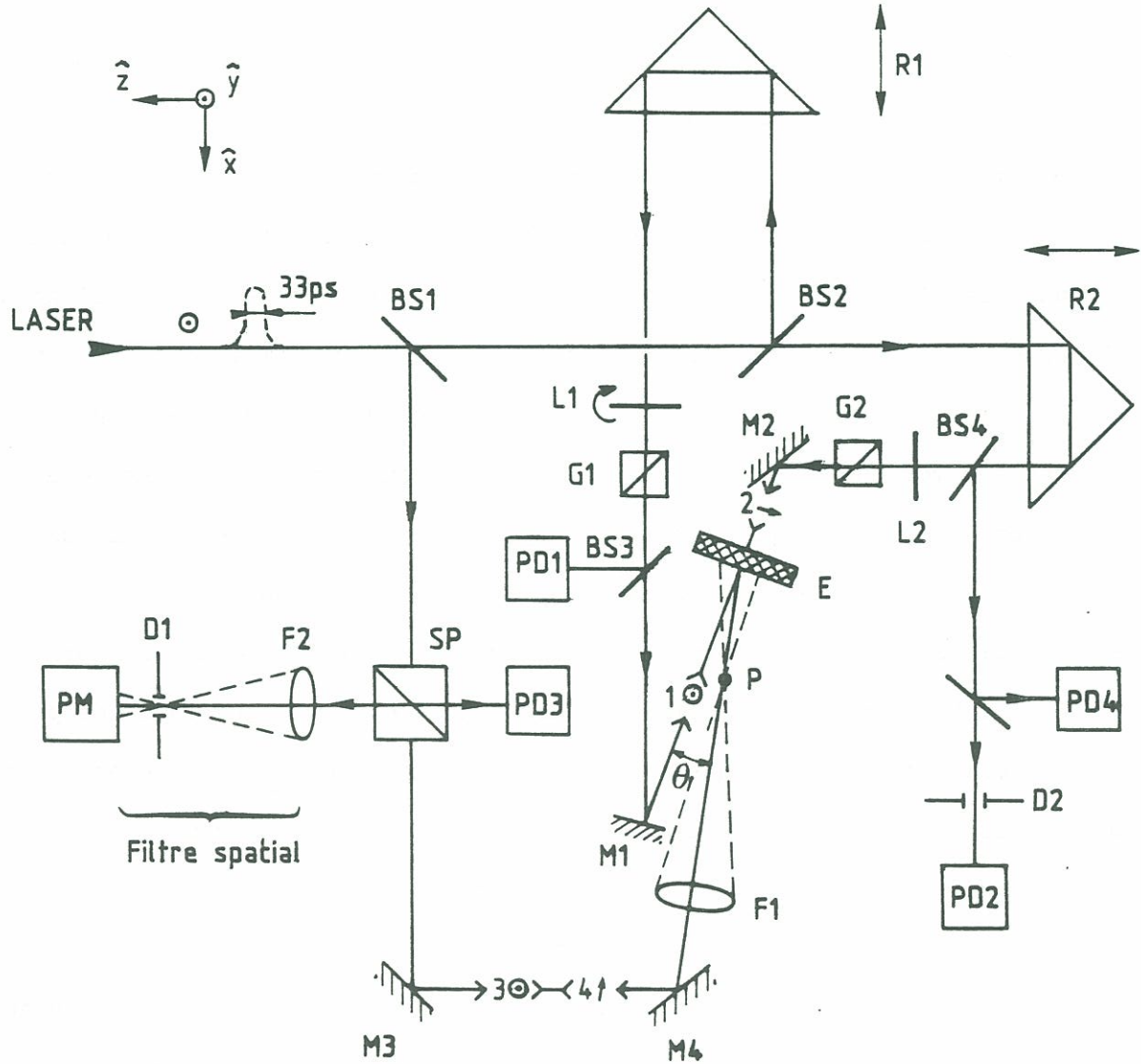


Figure 2 : Montage de conjugaison de phase : séparatrices BS, retards R, lames de retard L, polariseurs de Glan G, lentilles F, diaphragmes D, séparateur polarisant SP, miroirs M et photodiodes PD. Les polarisations sont représentées pour l'étude de la composante  $xyxy$ . Les photodiodes PD et les retards R sont contrôlés par le micro-ordinateur.

représentons ici le montage optimisé pour l'étude de la composante  $\chi_{xyxy}^{(3)}$  qui fait l'objet de la majorité de nos investigations [22] (étude de la phase par exemple). Le faisceau délivré par le laser (typiquement 6 mJ) arrive sur la table d'expériences (en granit) polarisé verticalement (direction  $\hat{y}$ ).

Une première lame séparatrice  $BS_1$  de 5 % réfléchit le faisceau sonde 3. Celui-ci traverse le séparateur polarisant (antireflet) SP et est dirigé sur l'échantillon E par deux miroirs  $M_3$  et  $M_4$  en aluminium protégé. La perte de quelques % à la traversée de SP (dépolariation du faisceau en amont) est collectée par la photodiode  $PD_3$  pour établir une référence sur les fluctuations du laser. Sur le trajet avant l'échantillon, nous introduisons généralement une lentille convergente  $F_1$  (typiquement 100 mm) dont le foyer P est aux deux tiers de la distance  $(F_1, E)$ . Elle remplit une triple fonction :

- Elle introduit une distorsion de phase sur le faisceau de sonde. Cette distorsion est corrigée au retour par le faisceau conjugué 4, assurant ainsi en permanence la détection d'un signal parfaitement conjugué en phase.

- Elle réduit le diamètre de la sonde d'un facteur 2 (0,9 mm) par rapport aux pompes 1 et 2 (1,8 mm), assurant ainsi l'analyse d'une zone d'intensité et donc de non-linéarité constante sur toute la région testée. On évite ainsi des facteurs correctifs [105] qui deviennent impondérables à haute intensité (domaine  $\chi^{(3)}(I)$ ).

- Elle limite le bruit de diffusion des pompes sur l'échantillon aux seules composantes passant par le foyer P, ce qui améliore la détectivité.

Dans la configuration (xyxy), le signal conjugué 4 réfléchi par E et polarisé selon  $\hat{x}$  est éjecté par SP. Le photomultiplicateur PM à



photocathode S1, devant lequel est disposée une série de filtres calibrés, est situé deux mètres plus loin. Sur ce trajet, on a disposé un filtre spatial constitué d'une lentille  $F_2$  de 500 mm au foyer de laquelle est placé un diaphragme  $D_1$  de 0,5 mm. Son ouverture angulaire de  $10^{-3}$  rd ne laisse donc pratiquement passer que le signal conjugué dont la divergence est voisine de celle du laser. On étudie la composante (yyxx) en mettant une lame  $\lambda/2$  entre  $M_3$  et  $M_4$ . On étudie les composantes xyyx et yyyy en mettant à la place une lame  $\lambda/4$  et un polariseur de Glan, ce qui occasionne une perte voisine de 94 % sur le signal détecté.

Une deuxième lame séparatrice qui transmet 10 % et réfléchit 90 % en polarisation  $p/\hat{y}$  (50/50 % en polarisation  $s/\hat{x}$ ) crée respectivement les pompes 2 et 1. Celles-ci sont envoyées sur des lignes à retard indépendantes constituées de coins de cubes  $R_1$  et  $R_2$  (déviations angulaires  $< 1'$ ) montés sur des platines mobiles entraînées par un système de câbles motorisés et guidées par des rails de 1 m de long (système construit au laboratoire). La position des cubes est réglée au 1/2 mm près (retard optique de 3,33 ps). Les pompes 1 et 2 renvoyées sur l'échantillon par les miroirs diélectriques  $M_1$  et  $M_2$  (Matra) sont réglées pour se propager dans l'échantillon en sens inverse à mieux de  $10^{-3}$  rd près. L'angle  $\theta$  entre pompe 1 et sonde 3 fait typiquement  $10^\circ$  (à l'extérieur de l'échantillon d'indice  $n$ ). L'intensité de la pompe 1 est ajustée par la rotation de la lame  $\lambda/2$   $L_1$ , devant le polariseur de Glan  $G_1$  ( $\hat{y}$ ). Elle est calibrée par la photodiode  $PD_1$  placée derrière la lame de verre  $BS_3$ . L'intensité de la pompe 2 et celle de la sonde 3 sont réduites par des filtres neutres. On a donc une pompe 1 intense pour l'étude simplifiée (cf. § II.A) de la dépendance en intensité de  $\chi^{(3)}(I_1)$ . Les intensités utilisées valent typiquement :

$$200 < I_1 < 4 \cdot 10^3 \text{ MW cm}^{-2}$$



$$I_2 = 50 \text{ MW cm}^{-2} \text{ et } I_3 = 100 \text{ MW cm}^{-2} \quad (2)$$

La polarisation de la pompe 2 est calée horizontalement ( $\hat{x}$ ) par la lame  $\lambda/2$   $L_2$  suivie du polariseur de glan  $G_2$ . Dans les configurations à pompes croisées (xyxy et yyxx), les deux polariseurs  $G_1$  et  $G_2$  évitent tout retour vers le laser. Dans les configurations à pompes parallèles (xyyx ou yyyy), obtenues sans  $L_2$  et  $G_2$ , c'est le découpeur d'impulsions (fig. 1) qui isole optiquement le laser. Lors des excursions temporelles, la pompe 2 assure généralement la lecture du réseau induit (de pas large).

Le signal recueilli par les deux photodiodes placées derrière le renvoi de la lame de verre  $BS_4$  sert de synchronisation du signal ( $PD_4$ ) et de référence de lecture ( $PD_2$ ). La référence  $PD_2$  qui est placée après un diaphragme  $D_2$  de 1 mm centré sur le faisceau prend en compte les erreurs de superposition des faisceaux pompes introduites lors du déplacement de  $R_2$  (elles peuvent représenter plus de 20 % du signal). La synchronisation du signal sur  $PD_4$  prend en compte le retard optique  $R_2$  introduit à la lecture par la pompe 2. Elle déclenche un échantillonneur-bloqueur (Stanford-Research-Systems) de 1 ns calé sur le signal de 3 ns délivré par le PM. On évite ainsi à la fois :

- L'accumulation du bruit optique synchronisé sur la pompe intense 1, qui se manifeste lors de l'étude de signaux faibles aux grands retards (ns).

- L'accumulation du signal délivré par les satellites de l'impulsion laser (dûs aux rebonds de haute tension du découpeur) qui se manifestent spécialement lorsqu'ils viennent à sonder des oscillations acoustiques géantes produites à haute intensité de pompe [22].

Les signaux de référence (PD 1, 2 et 3) sont acquis par des échantillonneurs-bloqueurs (construits au laboratoire) de 30 ns, convertis en code

ASCII et traités avec le signal du PM et la référence harmonique (KDP) mentionnée au § 1 par un micro-ordinateur Hewlett-Packard 9310, programmé en Basic RMB et fonctionnant en cadence avec le laser à 1 Hz. Chaque point expérimental correspond généralement à une moyenne (et à l'écart type) calculée sur 10 tirs du rapport des signaux numérisés :

$$S = \frac{[PM]}{[PD_1] [PD_2] [PD_3]} \quad (3)$$

représentant le carré du module de  $\chi^{(3)}$ . A haute intensité, lorsque le signal varie comme  $I^5$ , on utilisera plutôt :

$$S = \frac{[PM]}{[PD_1]^3 [PD_2] [PD_3]} \quad (4)$$

Le micro-ordinateur, qui sert aussi à piloter les retards  $R_2$  et  $R_3$  et des interrupteurs de faisceaux, communique avec les périphériques en norme IEEE-480. La demande de service (SRQ) est activée par la photodiode PD de la figure 1.

Une fois que l'optique est réglée avec un laser à Hélium Néon, il n'y a plus qu'à lui superposer le faisceau du laser à YAG, et le dispositif fonctionne de façon reproductible d'un jour à l'autre à mieux de 10 %. Nous comparons toujours le signal conjugué en phase à celui d'une cuve de  $CS_2$  de 1 mm d'épaisseur dans les mêmes conditions d'expérience. Celui-ci est en effet une référence universellement adoptée pour ce type de mesure [65]. Nous prendrons par la suite [22]

$$\chi_{xyxy}^{(3)} CS_2 = 3.2 \cdot 10^{-13} \text{ ues } (4.4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2/V^2)$$

$$\chi_{yyyy}^{(3)} CS_2 = 10^{-12} \text{ ues } (1.4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/V^2) \quad (5)$$

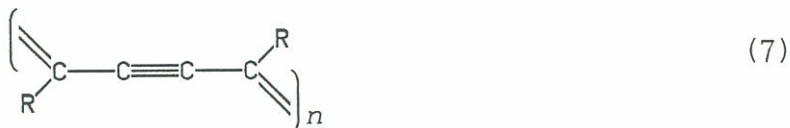
Ce qui réalise un bon accord avec les valeurs généralement admises en guise de référence [106]. Nous calibrons le taux de réflectivité conjuguée en phase en renvoyant la sonde dans le PM avec  $M_4$ , en intercalant si besoin est (configurations xyxy et yyxx) une lame  $\lambda/4$  entre  $M_3$  et  $M_4$ . Ce dispositif permet l'étude comparative des différentes configurations de polarisation et de leurs dépendances en temps et en intensité de pompe. Nous pouvons de plus analyser des variations d'indice inférieures à  $10^{-7}$  dans des échantillons de 1 mm d'épaisseur, si bien qu'une détectivité de 5 décades sur le signal est courante [54], ce qui rend possible l'étude de milieux à fortes pertes par diffusion ou à faible réflectivité (ou les deux comme nous le verrons au § B.2). A titre d'illustration, nous avons reproduit le signal d'une lamelle de microscope de 0,15 mm d'épaisseur sur la figure 3. Il est  $10^5$  fois plus faible que celui qui génère une cuve de 1 mm de  $CS_2$ , c'est-à-dire avec la normalisation (5) :

$$\chi_{xyxy}^{(3)} \text{ verre} = 7.1 \cdot 10^{-15} \text{ ues } (10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2) \quad (6)$$

Notons enfin que la réflectivité est voisine de  $10^{-8}$  sur la figure 3 et que le rapport signal sur bruit ( $> 20$ ) n'y est limité que par la dynamique du convertisseur analogue-digital.

### III.A.3 - Les échantillons de polydiacétylène

Les polymères que nous avons étudiés sont des polydiacétylènes de formule générale [107]



En plus de leur forte non-linéarité due au squelette carboné [21], ils

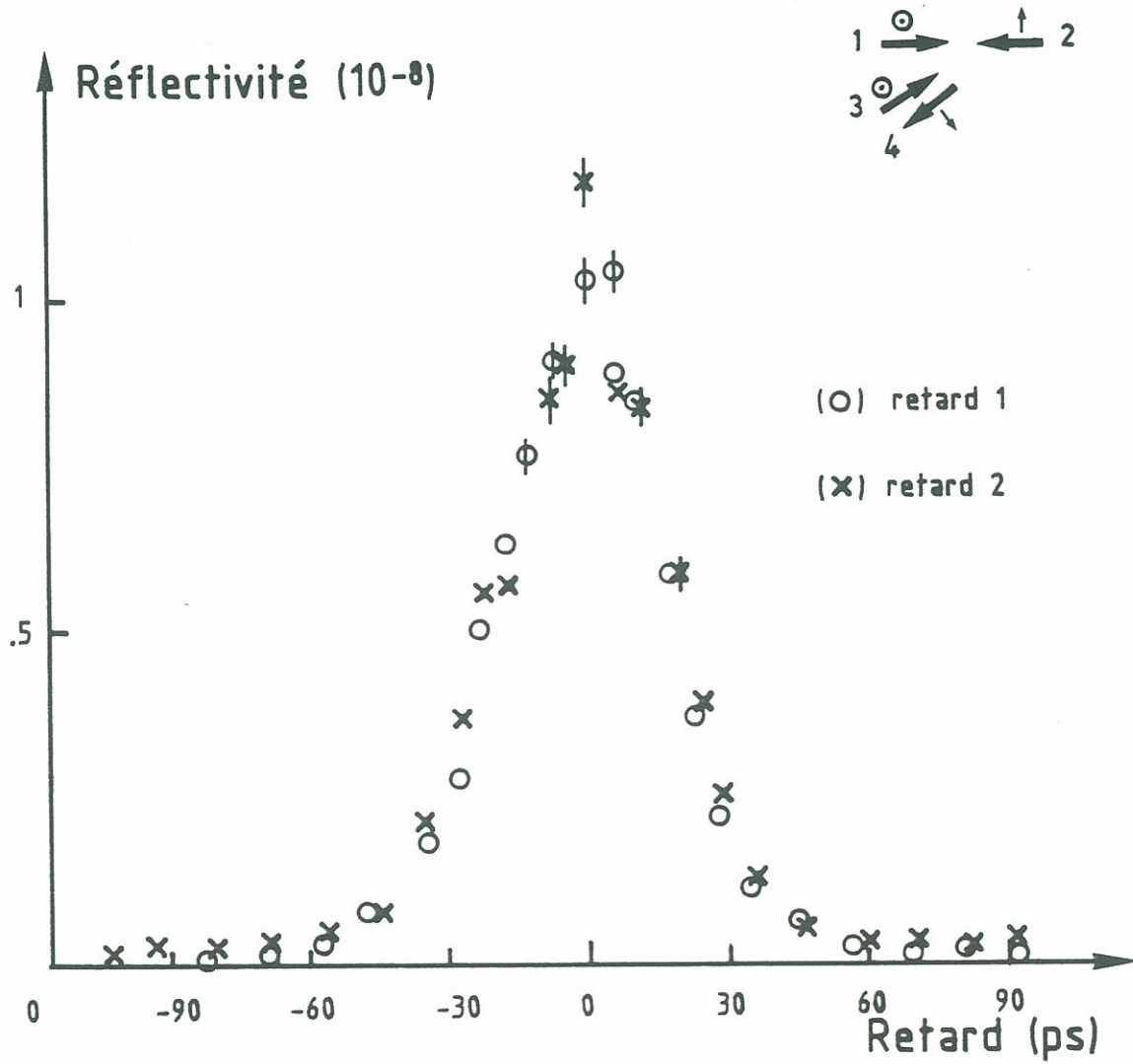
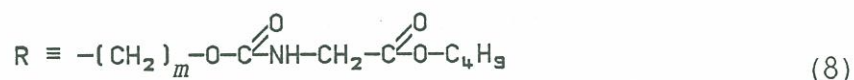


Figure 3 : Réflectivité d'une lame de verre de 0,15 mm d'épaisseur en configuration xyxy pour une intensité de pompe voisine de  $1 \text{ GWcm}^{-2}$  : en fonction du retard  $R_1(0)$  et du retard  $R_2(X)$ .

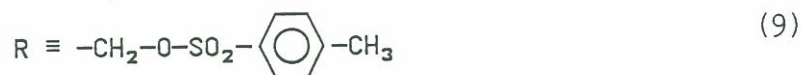


présentent l'intérêt d'avoir des propriétés physicochimiques dues aux groupes latéraux R qui sont relativement bien découplées des propriétés électroniques des électrons  $\pi$ . Ceci en fait un matériau modèle bien adapté à l'étude du comportement des semi-conducteurs organiques unidimensionnels en optique non-linéaire [13]. De plus, la particularité de sa polymérisation topochemique à l'état solide [108,109] et l'existence de monocristaux constitués de chaînes rectilignes et découplées entre elles en ont fait un matériau abondamment étudié et documenté, tant du point de vue de la chimie, que de la structure ou des propriétés électriques et optiques [23, 107, 110].

Les polydiacétylènes que nous utilisons sont synthétisés au laboratoire. Il s'agit des poly (3 ou 4 BCMU) (on omet en général le poly-), de masses moléculaires respectives 480 et 509 g/monomère, dont l'abréviation désigne les groupes latéraux : m-butoxycarbonyl methyl uréthane (m=3 ou 4) [111],



et de poly (PTS), de masse moléculaire 418 g/monomère, dont l'abréviation désigne le groupe para-toluène sulfonate [108] :



Les 3 et 4 BCMU sont des polymères solubles dont la couleur change en fonction de la qualité du solvant [112] et de sa température [113]. Ils peuvent revêtir trois formes stables à température ambiante, en fonction du couple polymère-solvant choisi : la bleue, la rouge et la jaune (fig. 4, il

s'agit bien de la couleur du polymère, d'après [59]). Ces changements de couleur sont attribués à la force de la liaison hydrogène entre les groupes latéraux R et le solvant. La forme jaune correspond à un polymère en hélice (peu conjugué) et les formes rouges et bleues à des polymères maintenus en extension (batonnets rigides) par les liaisons hydrogène [113, 114]. La différence de couleur bleu-rouge est due à la contrainte exercée sur le squelette carboné par cette liaison hydrogène, qui est plus forte dans le cas de la forme bleue (la plus conjuguée) [115]. Le maximum d'absorption vers 2,3 eV pour le rouge et 2 eV pour le bleu correspond à un exciton de transfert de charge [83,97] et le pic secondaire, déplacé de  $1500\text{ cm}^{-1}$  (vibration C=C) vers le bleu est sa réplique vibronique [94, 110]. Dans les conditions de préparation adoptées, l'indice de polymérisation du 3.BCMU devrait être voisin de  $10^3$ , et celui du 4 BCMU de  $2.10^3$  [116]. Tous ces polymères sont transparents dans le proche infrarouge entre 1 et  $2\text{ }\mu\text{m}$ . A température supérieure à  $60^\circ\text{C}$ , on n'observe que la forme jaune [113]. La préparation des échantillons qui passe par une dissolution à  $100^\circ\text{C}$  des microcristaux de polymère brut est détaillée en annexe 1 (réf. 22). Les échantillons étudiés sont généralement contenus dans des cuves de spectroscopie en silice fondue à faces parallèles de 1 mm d'épaisseur (Hellma ou bien Thuet). Dans un bon solvant tel que le chloroforme (un peu trop volatil) ou le N.N. diméthyle-formamide (DMF), on obtient la forme jaune à température ambiante et on peut alors atteindre des concentrations supérieures à  $100\text{ g/l}$  ( $\sim 10\%$ ) de 4 BCMU. Dans un "mauvais" solvant tel que la chlorobenzène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ), le 4 BCMU prendra la forme rouge et le 3 BCMU la forme bleue. Les échantillons sont des gels élastiques assez rigides et stables au-delà de  $1\text{ g/l}$  ( $\sim 0,1\%$ ) de concentration [117]. On ne peut par contre pratiquement pas dépasser  $25\text{ g/l}$  dans  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , à cause de la biréfringence résiduelle due aux contraintes apparaissant lors de la gélification. Il s'avère cependant qu'on obtient des gels rouges d'excellentes qualités optiques et d'une remarquable stabilité dans le temps (supérieure

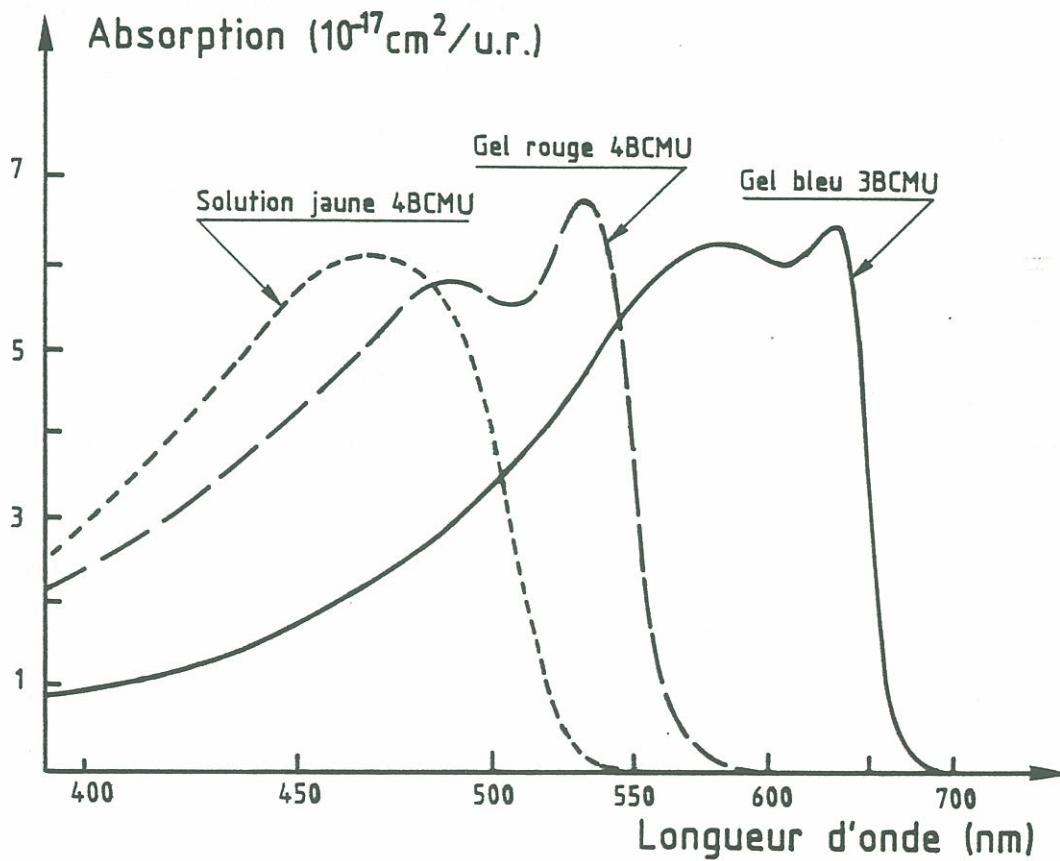


Figure 4 : Spectre d'absorption des trois formes caractéristiques des polydiacétylènes en solution. Une unité de répétition (u.r.) correspond à (7 et 8) [59].



à 1 an), jusqu'à près de 100 g/l ( $\sim 10\%$ ) dans la N,N diméthyle-aniline (DMA). Bien qu'il s'agisse là d'un solvant malodorant et cancérigène, qui de surcroît doit être distillé avant usage, ces gels amorphes de fortes concentrations se prêtent bien à l'étude de la dynamique temporelle des espèces excitées à deux photons car ils procurent un fort rapport signal/bruit [62]. Le maximum d'absorption des gels rouges vaut  $\alpha = 160 \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{g/l})^{-1}$  à 545 nm, et le pic principal de forme gaussienne à une largeur à mi-hauteur de 35 nm (*figure 5*).

Dans le 1,4 dichlorobutane (DCB), le 4 BCMU prend la forme de solutions rouges liquides et non de gels, jusqu'à 5 g/l. Le mélange se fige au-delà et on peut en augmenter la concentration jusqu'à 20 g/l avant l'apparition de précipités. Cet aspect liquide (surprenant a priori) pouvant provenir d'une dégradation du polymère [118], nous avons préparé des solutions avec 0,4% de triéthyl-amine qui est un inhibiteur radicalaire (cause établie de la dégradation des polymères [119]). Cela n'a aucun effet sur les propriétés de nos solutions rouges. Celles-ci ont une durée de vie supérieure à plusieurs mois et leur spectre d'absorption est déplacé de  $\sim 10$  nm vers le bleu par rapport aux gels rouges (*fig. 5*). Le maximum d'absorption vaut  $\alpha \approx 100 \text{ cm}^{-1} (\text{g/l})^{-1}$  à 535 nm, et le pic principal de forme gaussienne à une largeur à mi-hauteur voisine de 50 nm. On voit sur la *figure 5* que l'aire du spectre de la solution rouge est sensiblement identique à celle du gel, ce qui indique que la force d'oscillateur de l'exciton est identique dans les deux formes. La préparation de ces solutions est parfaitement reproductible, nous n'avons cependant aucune explication convaincante à l'heure actuelle quant à leur différence par rapport aux gels. Ces solutions sont néanmoins plus commodes à manipuler que les gels (dans  $\phi\text{Cl}$ ) qui manifestent une tendance à la précipitation en-dessous de 1 g/l [117] et à la biréfringence au-delà de 20 g/l. Ainsi, grâce à la faible non-linéarité du DCB, elles se prêtent bien à la détermination de la



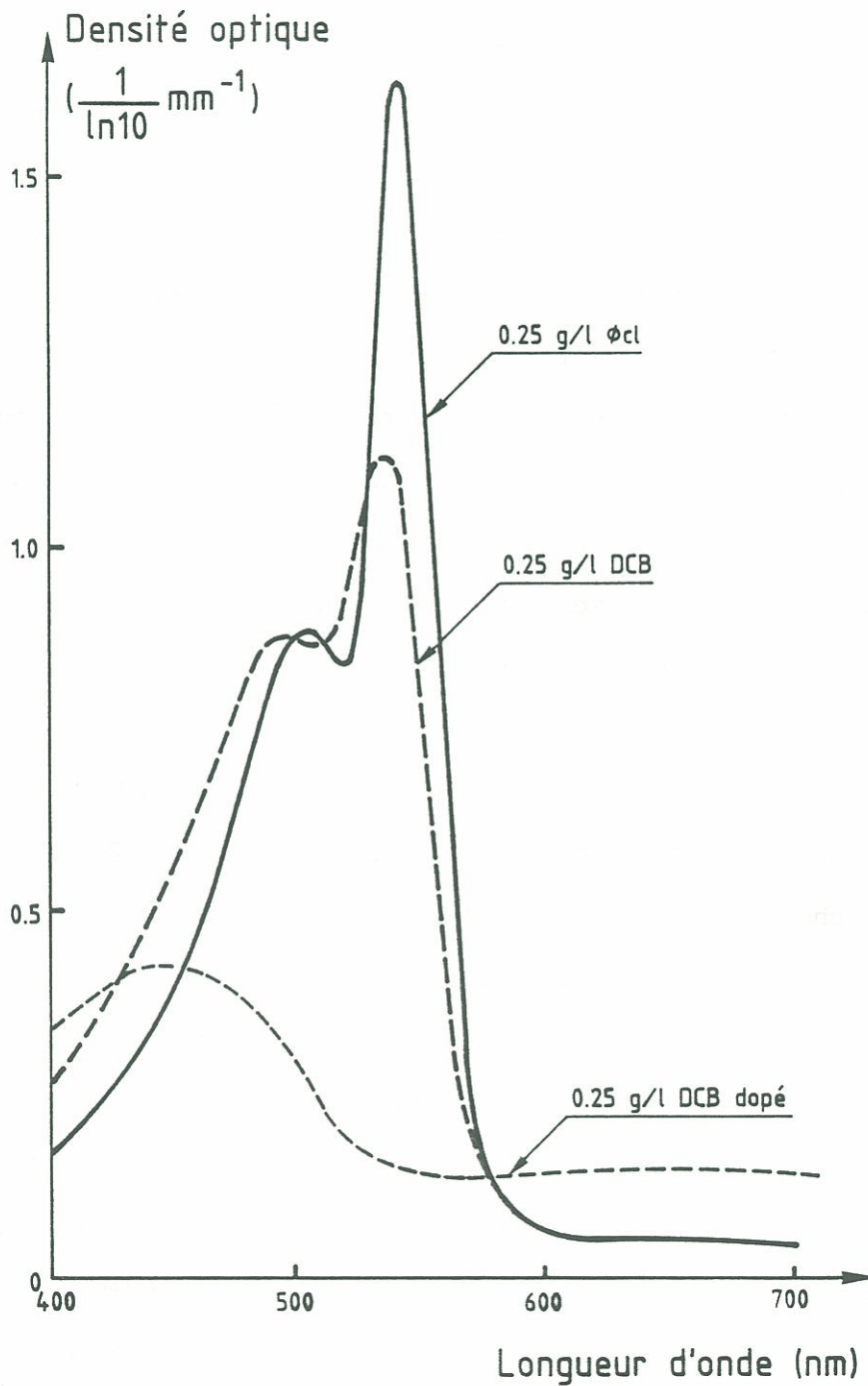


Figure 5 : Densités optiques de 1 mm de 4 BCMU : gel à 0,25 g/l dans le chlorobenzène ( $\phi\text{Cl}$ ), solution à 0,25 g/l dans le 1,4 dichlorobutane (DCB), et effet du dopage par  $\text{SnCl}_4$  à 1 % dans la solution.

phase de  $\chi^{(3)}$  par interférométrie avec le solvant [36]. En étudiant l'auto-focalisation du laser au foyer d'une lentille convergente (méthode du Z-Scan) [120], nous avons constaté que celui-ci (DCB) possède un  $\chi^{(3)}$  positif [86], propriété qui est conservée en conjugaison de phase dans l'artefact cohérent (§ II.A). Notons aussi qu'en y introduisant un accepteur d'électrons, 1 % de chlorure d'étain ( $\text{Sn}^{4+}(\text{Cl}^-)_4$ ,  $E_{\text{red/ox}} = 0,154 \text{ V}$ ), les solutions rouges virent au vert en quelques heures. Le maximum d'absorption est blanchi et déplacé vers le bleu (fig. 5). Comme avec les autres polymères conjugués rendus conducteurs [121], il apparaît des absorptions à plus grandes longueurs d'ondes qui conservent les forces d'oscillateur. C'est là le résultat d'un dopage chimique [122] dont le spectre ressemble qualitativement à celui du photo-dopage résultant de l'absorption de lumière (Annexe 4) [86, 123, 124].

Le poly-4 BCMU permet aussi de réaliser des couches minces de bonne qualité optique. La méthode de préparation retenue [125] consiste à déposer une couche de monomère de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur une lame de verre refroidie à  $-25^\circ\text{C}$ , par évaporation sous vide ( $10^{-6}$  Torr) à 100  $\text{\AA}/\text{s}$ . La couche de monomère est ensuite polymérisée sous ultraviolets. On obtient un polymère de forme bleue (et non rouge) dont le maximum d'absorption vaut  $\alpha = 1.4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  à 620 nm pour une largeur à mi-hauteur de 40 nm. Le spectre de la couche mince est reproduit par ailleurs (fig. 4, annexe 2) [82]. Alors que gels et solutions de BCMU sont macroscopiquement isotropes, les couches minces sont constituées de microcristaux d'environ 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen (dépendant de la température du substrat et de la vitesse d'évaporation), distribués isotropiquement à deux dimensions avec des chaînes parallèles au substrat [125]. Nous avons préféré cette méthode de préparation à celle qui consiste à laisser évaporer le solvant (dépôt par trempage ou à la tournette) et qui conduit à des couches de formes rouge ou bleue, en partant respectivement de solutions de 4 ou de 3 BCMU [127]. En

effet, les couches que nous obtenons sont mieux caractérisées spectralement, elles ne sont pas biréfringentes et nous en contrôlons mieux l'épaisseur. Le prix à payer est que nos couches bleues diffusent la lumière (à cause des microcristaux) et ont une tenue au flux du laser limitée à  $2 \text{ GW cm}^{-2}$  [22]. Elles se transforment de façon irréversible en forme rouge à plus forte illumination, ainsi que sous l'action d'une température supérieure à  $60^\circ\text{C}$ , ou bien en présence de vapeurs de solvants. Toutes ces actions relâchent les contraintes intrachâînes nécessaires à l'existence de la forme bleue [125,128]. Ces couches permettent de mesurer la phase de  $\chi^{(3)}$  par interférométrie avec le substrat de silice fondue dont nous connaissons la non-linéarité en module (6) et en phase (réel positif) [129].

Le monomère de PTS (9) permet de fabriquer des monocristaux de grandes tailles (jusqu'à  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ cm}^2$ ), de structure monoclinique, par germination et croissance à partir d'une solution d'acétone saturée à  $4^\circ\text{C}$  [130]. Après la polymérisation activée thermiquement (24 heures à  $60^\circ\text{C}$ ), on obtient des monocristaux en forme d'hexagone allongé constitués de chaînes planes de forme bleue orientées parallèlement au plan de clivage et à la grande dimension de l'hexagone. Ils sont fortement birefringents avec une anisotropie d'absorption supérieure à 500 [110]. A température ambiante, l'absorption parallèle aux chaînes atteint  $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-1}$  à 620 nm, pour une largeur à mi-hauteur voisine de 20 nm. Le spectre d'absorption est sensiblement identique à celui des couches de forme bleue (la plus conjuguée) de 4 BCMU (fig. 4, annexe 2), à la différence qu'à température ambiante les deux répliques vibroniques sur les modes d'étirement (C=C) et (C≡C) y sont clairement visibles [93, 131]. Ces polymères supportent sans dommage des flux supérieurs à  $10 \text{ GW cm}^{-2}$  en régime picoseconde [132]. Ils offrent en plus l'empilement régulier et orienté le plus compact qui soit réalisé avec des polydiacétylènes, ce qui leur permet encore maintenant de



détenir le record de la non-linéarité accessible pratiquement avec ce type de matériaux [21, 98]. Nos cristaux font environ 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur par 5  $\text{mm}^2$  de surface. Ils sont noyés dans une résine époxy optique (Epo-Tek) et placés entre deux lames de silice fondue afin de minimiser la diffusion sur les imperfections de surface. Leur indice à 1064 nm est voisin de 2 [131]. Bien que les pertes par absorption y soient en principe proches de  $1 \text{ cm}^{-1}$  à 1064 nm (bande d'impuretés) [132] ce qui semble être la limite inférieure pour des cristaux presque parfaits [133] nos cristaux qui ont une forte densité de défauts (visibles à la loupe binoculaire) [134] diffusent environ 80 % de la lumière polarisée parallèlement aux chaînes, et nous y mesurons un coefficient de pertes effectives  $\alpha \approx 120 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . Ces défauts résultent du processus de croissance cristalline [134] et des contraintes introduites lors de la polymérisation à l'état solide [135]. Néanmoins, de telles pertes ne sont pas rédhibitoires en conjugaison de phase dans la mesure où nous exploitons pleinement l'efficacité de son filtrage spatial (fig. 2) [54].

#### III.A.4 - La photoconduction à deux photons des gels rouges

Nous verrons par la suite (§ III.C.4) que l'action d'un fort champ électrique statique est perceptible sur le signal conjugué en phase. De plus, les polymères conjugués sont une classe intéressante de semiconducteurs unidimensionnels [64, 121]. Leur forte anisotropie de conduction ( $> 10^2$ ) témoigne en effet d'un transport intramoléculaire le long du squelette carboné [136]. Lorsqu'ils sont éclairés au-delà du pic excitonique, à plus de 2.3 eV, les polydiacétylènes de formes bleues et rouges sont photoconducteurs [137]. Cette photoconductivité induite par absorption à un photon dans la bande de conduction a été observée aussi (à 3.7 eV) dans des gels bleus et rouges de 3 et 4 BCMU [138]. La photoconductivité des solutions jaunes est nulle dans ces mêmes conditions. Il en va de même de leur

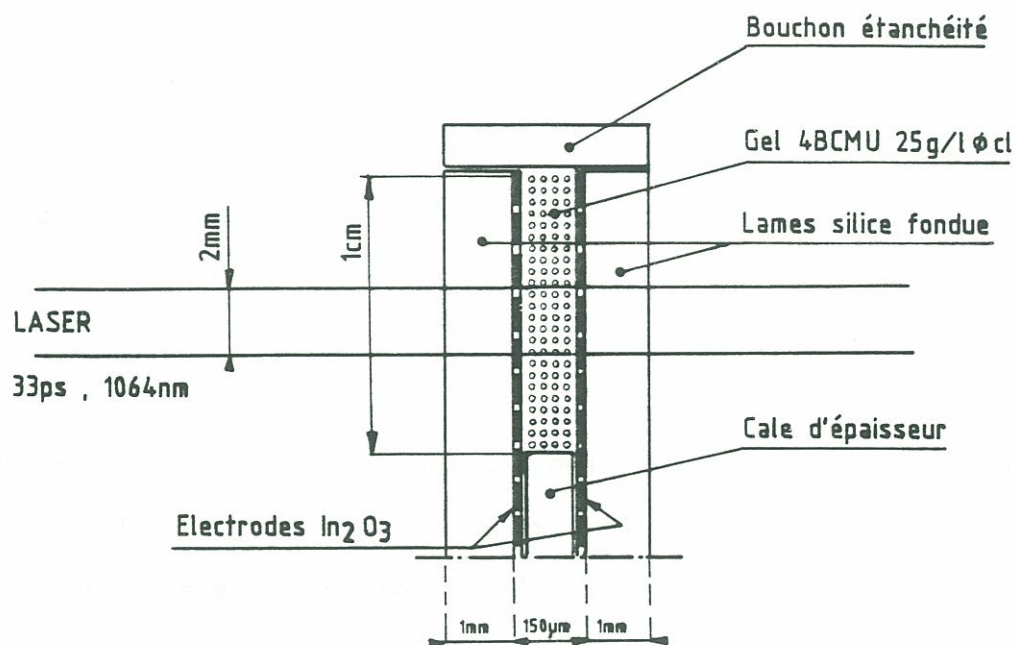


conductivité dans l'obscurité, ce qui renforce l'idée que les gels plus étendus sont meilleurs conducteurs que les solutions jaunes [139]. Par ailleurs, la photoconductivité résultant d'une absorption à deux photons d'énergie inférieure à celle de la bande de conduction ( $2 \times 1.17$  eV) a déjà été observée dans les cristaux de PTS [140]. Ce phénomène se manifeste aussi par la création de polarisations internes détectables lors d'expériences de génération d'harmonique deux sous l'action d'un champ continu dans différents polydiacétylènes [26, 141].

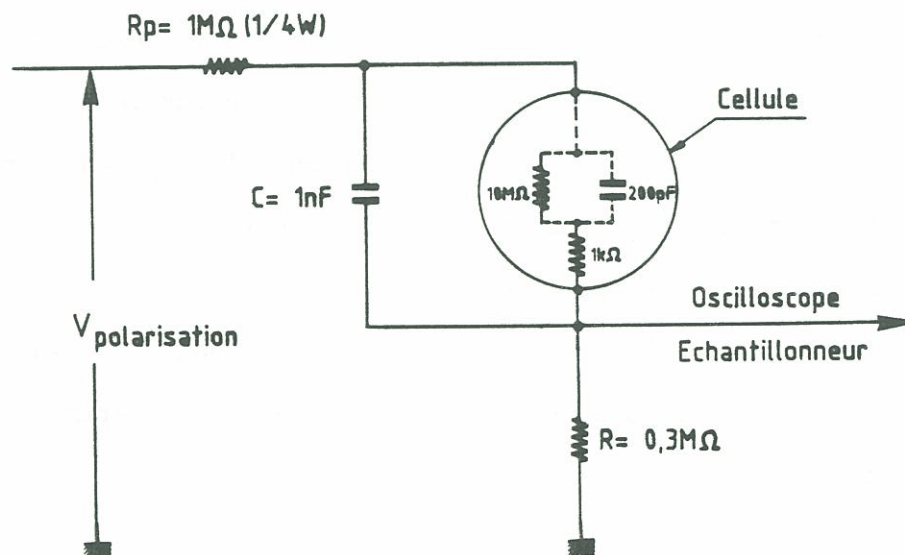
Nous avons donc testé la photo conductivité à deux photons de 1.17 eV dans un gel rouge de 4 BCMU à 25 g/l dans  $\phi\text{Cl}$ . Il est placé dans une cellule (construite au laboratoire) d'épaisseur optique  $e = 150 \mu\text{m}$  avec des faces intérieures en oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) qui servent d'électrodes semi-transparentes résistant bien au flux du laser à YAG [142] (fig. 6.a). Le circuit de polarisation (fig. 6b) permet de mesurer le nombre total de charges électriques  $Q$  collectées aux électrodes lorsque la cellule est polarisée sous une tension  $V$  et illuminée sous une intensité  $I$  par le laser à YAG pulsé. La cellule a une résistance dans l'obscurité  $R_c \simeq 10 \text{ M}\Omega$  et une capacité  $C \simeq 200 \text{ pF}$ . Elle est montée en parallèle avec une capacité  $C = 1 \text{ nF}$  qui fait office de réservoir de charges ( $\simeq 10^{-7} \text{ Cb}$ ). L'illumination produit sur l'oscilloscope une impulsion de tension crête  $v$  sous une impédance  $R = 0,3 \text{ M}\Omega$ , de durée  $t = 15 \text{ ms}$  longue devant le temps de recombinaison des porteurs [62, 138, 143, 144]. On estime que la charge drainée vaut :

$$Q = vt/R \tag{10}$$

La figure 7 montre que sous une polarisation  $V$  allant de 200 à 500 V, le nombre de charges  $Q$  s'accroît bien comme le carré de l'intensité  $I^2$  du laser (absorption à deux photons). Il atteint  $2 \cdot 10^{-8} \text{ Cb}$  à  $2 \text{ GW cm}^{-2}$  sous



a)



b)

Figure 6 : Montage d'étude de la photoconduction à deux photons des gels rouges : les faces intérieures en oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) de la cellule sont gravées afin de limiter l'application du champ  $V/e$  au gel (a). La cellule est représentée par son schéma équivalent en pointillés (b).

500 Volts, c'est-à-dire  $4 \cdot 10^{12}$  charges  $\text{cm}^{-2}$ . Sachant qu'à cette intensité l'absorption du laser est voisine de 10 % [22] ( $\simeq 4 \cdot 10^{16}$  photons  $\text{cm}^{-2}$ ), on a un rendement de photoconduction en charges collectées par photons absorbés sous  $3,3 \cdot 10^4$  V/cm :

$$r \simeq 10^{-4} \quad (11)$$

Des gels préparés, dans l'ortho-dichlorobenzène ou dans la DMA produisent les mêmes résultats [54]. Quant aux solvants seuls, ils ne donnent rien de mesurable dans ces conditions. Notons que notre rendement est typiquement 100 fois plus grand que celui que mesurent Donovan et Wilson dans les mêmes matériaux [138]. La différence peut provenir soit de l'interconnexion de notre gel qui est 50 fois plus concentré [139], soit de la nature des processus d'excitation à un et à deux photons [140]. On voit sur la figure 8 que à  $2 \text{ GW cm}^{-2}$  la charge collectée s'accroît comme le carré  $E_{\text{ext}}^2$  du champ appliqué pour  $E_{\text{ext}} = V/e > 10^4$  V/cm. Nous sommes là en parfait accord avec les mesures réalisées par absorption à un photon dans les cristaux de PTS [144, 145]. La charge collectée ne peut donc pas être liée à une variation de capacité  $\delta C = 40 \text{ pF}$  (20 %) de la cellule causée par l'échauffement consécutif à l'absorption à deux photons. On a alors simplement  $Q = \delta C \cdot V$  linéaire en tension (fig. 8), car l'accroissement d'absorption à deux photons sous champ continu atteint seulement  $\sim 10 \%$  sous  $3 \cdot 10^5$  V/cm [62].

Dans cette expérience l'effet du champ électrique  $E_{\text{ext}}$  est soit d'augmenter le rendement de création des porteurs libres en les aidant à échapper à la recombinaison géminée [145], soit d'aider les charges créées à se manifester aux électrodes en facilitant leur mouvement sur de plus grandes distances (déliégeage ou franchissement de barrières) [144]. On ne peut pas a priori trancher entre ces deux possibilités. L'importance du

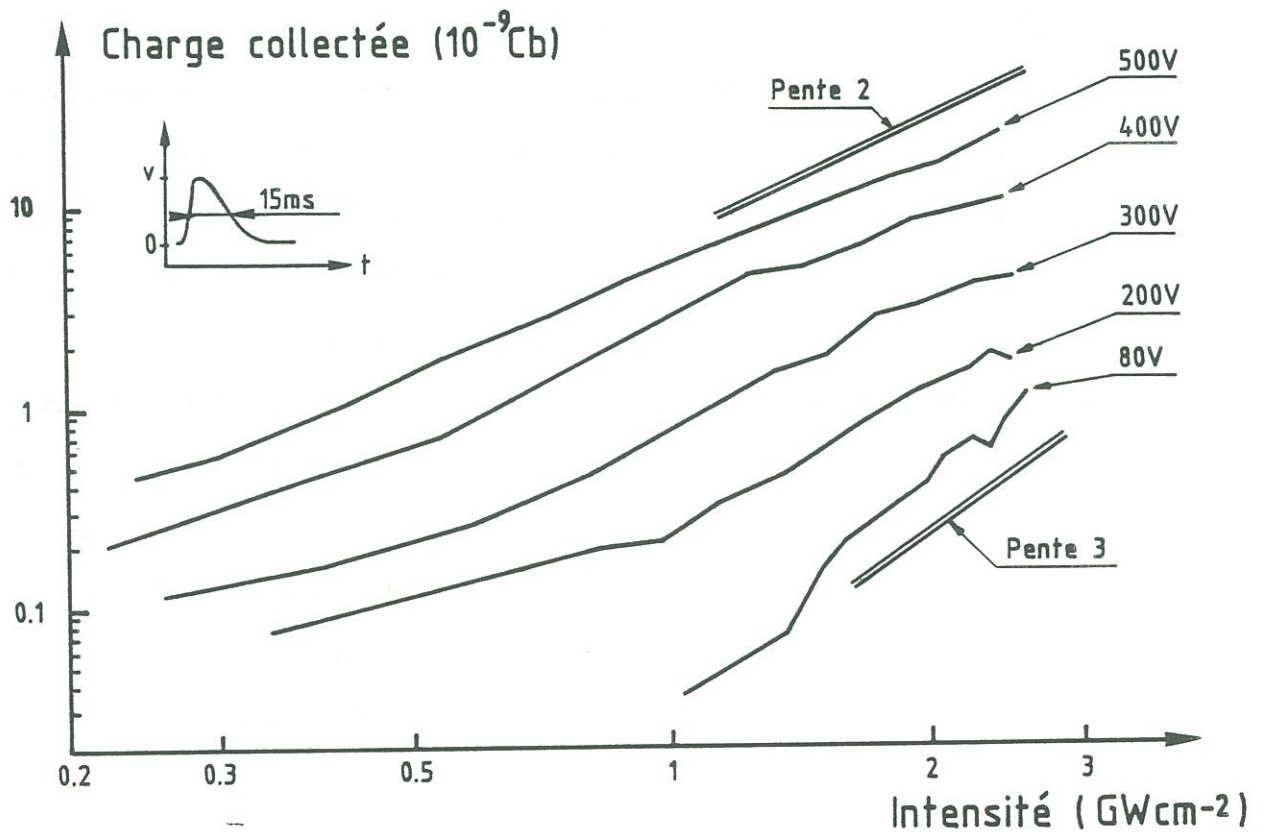
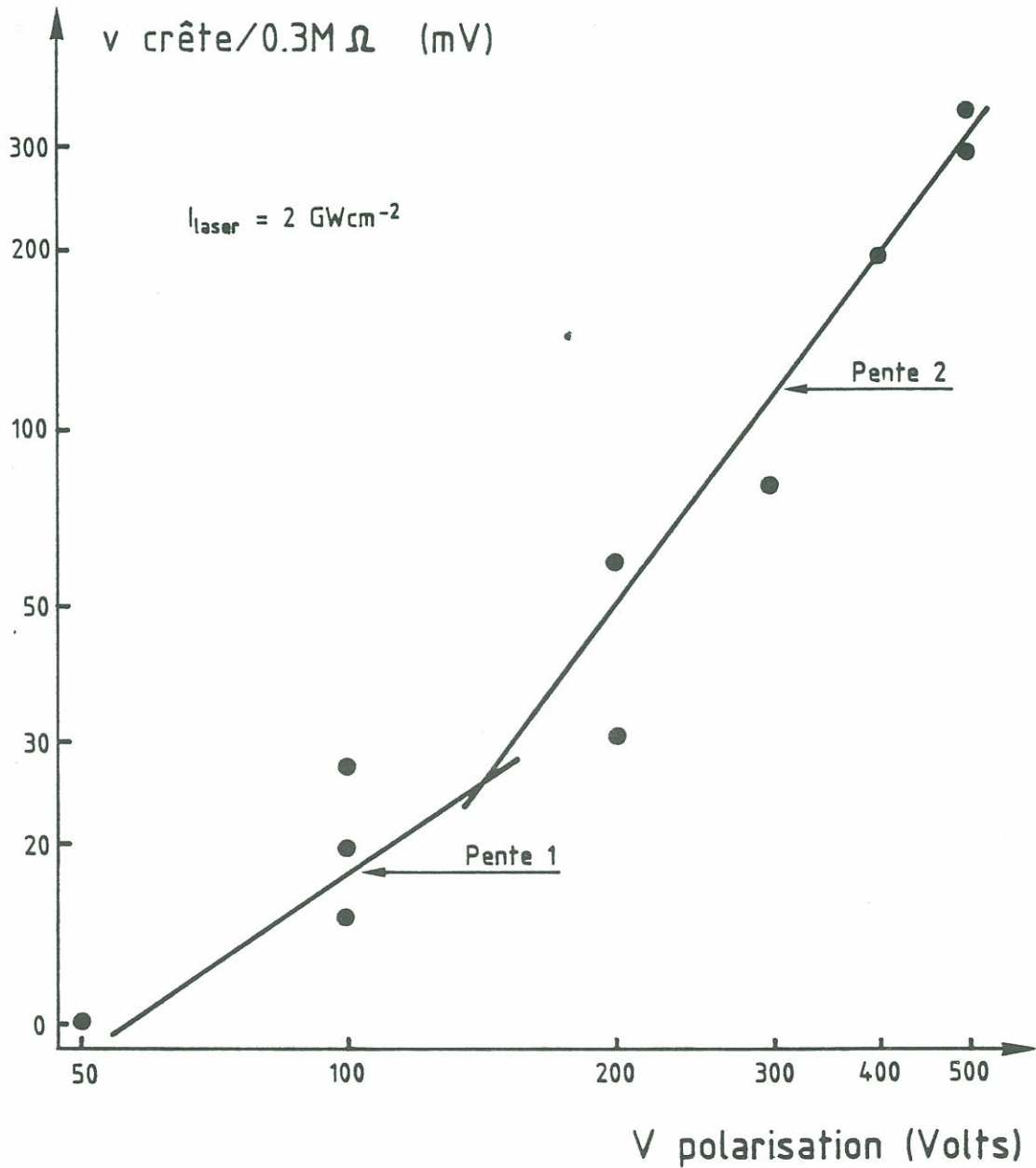


Figure 7 : Charge collectée selon (10) en fonction de l'intensité du laser à différentes tensions de polarisation. Chaque point expérimental est une moyenne en intensité sur 10 à 20 tirs laser. En médaillon est représentée la trace vue à l'oscilloscope, la digitalisation est faite au sommet.



champ test se manifeste encore sous un autre aspect : le nombre de charges drainées devient proportionnel au cube de l'intensité  $I^3$  du laser (fig. 7) lorsque  $V < 100$  V ( $E_{ext} < 6 \cdot 10^3$  V/cm), comme il a été aussi observé dans les cristaux de PTS excités à 1.17 eV sous un même champ électrique [140]. Il faut donc fournir un excès d'énergie (1.17 eV) pour déplacer ou libérer les charges à "bas" champ électrique. A ce propos, les expériences de conjugaison de phase dans les gels polarisés se révéleront très instructives quant à l'étude locale des charges attachées à nos fils moléculaires [64].



**Figure 8** : Evolution de la tension collectée  $v$  avec la polarisation  $V$  de la cellule à  $2 \text{ GWcm}^{-2}$  d'intensité laser. Le rapport  $v/V$  est une mesure de la conductivité induite par l'absorption à deux photons.

### III.B - REPONSE PICOSECONDE

#### III.B.1 - Introduction

Lors de l'expérience préliminaire de conjugaison de phase à 1064 nm dans les gels et les solutions de polydiacétylène qui fait l'objet de l'annexe 1 [22], nous avons mis en évidence l'absorption à deux photons dans les formes rouges et bleues qui conduit à une non-linéarité dépendant de l'intensité ( $\chi^{(3)} + \chi^{(5)}I$ ) au voisinage de  $1 \text{ GW cm}^{-2}$  (fig. 5, annexe 1). Cet effet produit une exaltation significative de la réflectivité conjuguée. Il a été récemment reproduit avec des résultats qualitativement comparables lors d'expériences de mélange à quatre ondes dégénéré (self-diffraction vers l'avant ou mélange à deux ondes [32]) dans les mêmes polymères [38], ainsi que de la poly(3-butylthiophène) qui est un autre exemple de polymère semiconducteur [37]. Nous montrons aussi dans l'annexe 1 que le temps de réponse de la non-linéarité n'est pas résolu avec nos impulsions laser, si bien que celle-ci peut tout autant être due à un effet cohérent, quasi instantané et descriptible en termes de système à trois niveaux résonnant (fig. II.4), qu'à une population thermalisée excitée à deux photons [54]. Nous discuterons plus en détail au paragraphe suivant (III.C) de la réponse temporelle.

Dans ce paragraphe, nous traitons plus particulièrement de l'étude en module et en phase de la réponse instantanée, lorsque les faisceaux 1, 2 et 3 arrivent au même temps sur l'échantillon. Comme nous l'avons signalé auparavant, nous travaillons avec une pompe plus intense que les autres (2). En effet, sur la figure 9 qui représente le rendement de diffraction d'un gel rouge à 10 g/l pour  $0,2 < I_1 < 2 \text{ GW cm}^{-2}$  le signal est proportionnel à  $I_1$ . On assiste donc à une non-linéarité d'apparence  $\chi^{(3)}$  jusqu'à  $2 \text{ GW cm}^{-2}$ . Cependant, comme  $I_1$  demeure inférieur à  $I_2 + I_3$

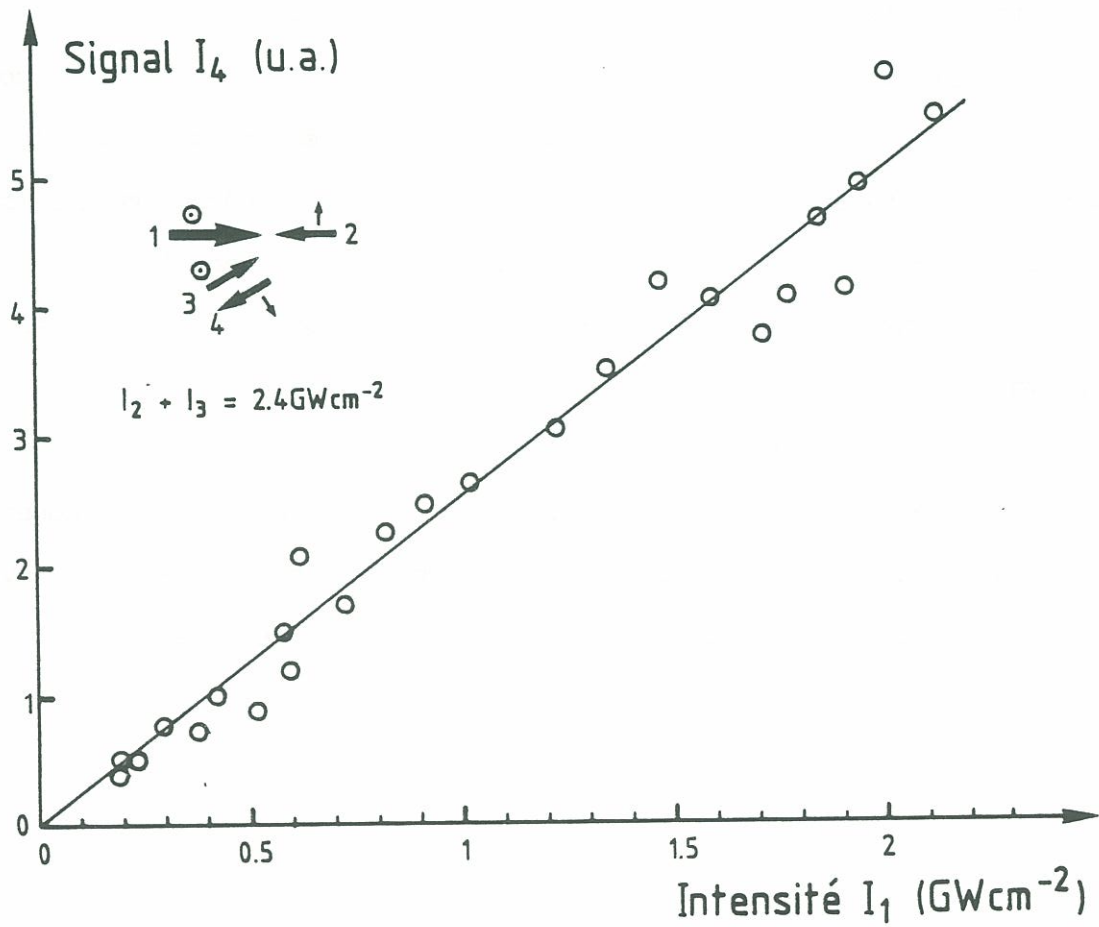


Figure 9 : Réponse d'un gel rouge à 10 g/l de  $\Phi\text{Cl}$ . Elle apparaît du 3ème ordre par sa dépendance linéaire en intensité de pompe  $I_1$ .



(=  $2.4 \text{ GWcm}^{-2}$ ), on ne peut pas simplement conclure que la non-linéarité est du troisième ordre. En effet, nous verrons plus loin que l'expérience réalisée dans les conditions de l'équation (2) ( $I_1 \gg I_2 + I_3$ ) révèle un effet d'ordre supérieur. C'est une des particularités des effets  $\chi^{(5)}$  décrits par (II.21).

### III.B.2 - Les couches minces de forme bleue

Pour déterminer la phase de la non-linéarité  $\chi_B^{(3)}$  (composante xyxy, B signifiant forme bleue) il faut réaliser des interférences avec une référence connue et nous avons privilégié l'emploi de couches, en effet :

- Les non-linéarités d'une lame de 1 mm de silice fondue et d'une couche de 2000 Å de forme bleue sont voisines. C'est une condition nécessaire à l'observation d'interférences entre le polymère et son substrat et de telles épaisseurs sont précisément du domaine de nos évaporations (§ III.A.3).

- Généralement, l'étude de la phase par interférométrie avec le solvant conduit à des erreurs dues aux effets d'aggrégation et de solvatochromisme variant avec la concentration de l'échantillon [117]. C'est le cas des gels bleus de 3 BCMU dans le chlorobenzène [38], alors que les couches minces évaporées sont bien caractérisées spectralement.

- Bien que connue dans le principe [146], la méthode d'interférométrie du polymère avec son substrat est assez originale pour mériter une évaluation. En effet, un grand nombre de matériaux organiques préparés en vue de leur utilisation en optique non-linéaire revêtent l'aspect de couches minces (Langmuir-Blodgett, dépôt à la tournette ou par évaporation, épitaxie...) [18]. De plus, cette méthode ne nécessite pas d'interféromètre spécialement adapté [147], ce qui laisse libres tous les paramètres que nous avons besoin de faire varier (§ III.A.2).

Lors d'une même évaporation, par masquage d'une partie du substrat, nous avons déposé deux épaisseurs différentes de 4 BCMU sur une même lame de verre :  $e_1 = 2800 \text{ \AA}$  et  $e_2 = 5000 \text{ \AA}$ .

En unités arbitraires, le signal produit par le verre nu d'épaisseur  $\ell$  vaut :

$$S = (\chi_v^{(3)} \cdot \ell)^2 \quad (12)$$

où  $\chi_v^{(3)}$  est la non-linéarité du verre (6). Négligeant la faible différence d'indice verre-polymère et les pertes par diffusion, le signal de la lame couverte d'une épaisseur  $e$  de polymère vaut :

$$S = (\chi_v^{(3)} \cdot \ell + \chi_{B_r}^{(3)} \cdot e)^2 + (\chi_{B_i}^{(3)} \cdot e)^2 \quad (13)$$

où les indices  $i$  et  $r$  désignent les parties imaginaires et réelles de  $\chi_B^{(3)}$ . Nous avons au préalable testé ce type d'interférence entre deux objets différents en conjugaison de phase avec des lames de verre de 1 mm empilées l'une contre l'autre. On inclue facilement dans le calcul les pertes par réflexion lorsque les lames ne sont pas collées [148]. Il résulte que, à mieux de 10 % près, le signal (12) évolue bien comme 1 et 4 pour les deux premières lames. Puis l'interférence constructive ne se produit plus, le signal sature malgré la faible réflectivité ( $R \approx 10^{-8}$ ) et la bonne cohérence des impulsions laser ( $\sim 10 \text{ mm}$ ) [104]. Cela reflète la condition d'accord de phase énoncée au § II.A (eq. 8). Les pompes étant réglées au mieux à la divergence du laser  $\varphi \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ rd}$  près (§ III.A.1) et l'angle pompe sonde  $\theta \approx 10^\circ$  étant limité en valeur inférieure par la diffusion aux petits angles des micro-cristaux de 4BCMU, on a  $\ell_c = (k\theta\varphi)^{-1} \approx 3 \text{ mm}$ . Il est donc vain d'utiliser les épaisseurs supérieures.

Après soustraction du bruit et normalisation sur une lame de 1 mm

de verre, le signal des échantillons de polymère interférant avec 1 puis 2 mm de verre (lames collées) est reporté sur le tableau ci-après (configuration xyxy et basse intensité de pompe  $I_1 = 250 \text{ MWcm}^{-2}$ ).

Echantillon	Signal S ( $\Delta S = \pm 10 \%$ )	$\chi_{xyxy}^{(3)} B$
$\ell = 1 \text{ mm}$	1	
$\ell = 1 \text{ mm} + e_1 = 2800 \text{ \AA}$	1.4	module = $1,9 \cdot 10^{-11}$ ues phase = $96^\circ$
$\ell = 1 \text{ mm} + e_2 = 5000 \text{ \AA}$	2.7	
$\ell = 2 \text{ mm}$	4	
$\ell = 2 \text{ mm} + e_1 = 2800 \text{ \AA}$	6.0	module = $2,1 \cdot 10^{-11}$ ues phase = $68^\circ$
$\ell = 2 \text{ mm} + e_2 = 5000 \text{ \AA}$	8.7	

Des deux groupes de valeurs mesurées avec 1 et 2 mm de verre, on estime le module et la phase de la non-linéarité à  $1064 \text{ nm}$  des couches minces bleues à basse intensité laser :

$$\chi_{xyxy}^{(3)} B (250 \text{ MWcm}^{-2}) = 2 \pm 0,1 \cdot 10^{-11} \text{ ues} (2,8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2) \quad (14)$$

$$\varphi = 80 \pm 20^\circ$$

On remarque que la phase de  $\chi^{(3)}$  est affectée d'une erreur plus importante que celle de son module, ce que nous attribuons aux fluctuations du laser [146] et qui justifie que nous n'ayons pas utilisé une technique



de mesure plus sophistiquée [147]. Les fluctuations brouillent les interférences et comme on le voit dans (13), elles surdimensionnent la partie imaginaire de l'écart type des variations relatives  $\chi_B^{(3)}/\chi_V^{(3)}$  avec l'intensité. Une phase voisine de  $90^\circ$  indique néanmoins que la non-linéarité à 1064 nm est résonnante et qu'il y a donc une forte densité d'états à deux photons à 532 nm dans la forme bleue de polydiacétylène (eq. II.D.69).

Après correction par le facteur  $15/8$  qui est à la faveur des couches minces, le module de  $\chi_B^{(3)}$  ( $1,1 \cdot 10^{-11}$  ues) est identique à celui des gels bleus de 3 BCMU ( $0,9 \cdot 10^{-11}$  ues) déterminé en Annexe 1. On renforce ainsi l'idée que à forme donnée l'hyperpolarisabilité  $\gamma$  des polydiacétylènes est une propriété du squelette peu affectée par son état physico-chimique. Malgré les différences de résonance, des mesures par génération de troisième harmonique fournissent le même ordre de grandeur [26,87] ce qui indique qu'à basse intensité, la non-linéarité cohérente domine.

En variant l'intensité de pompe  $I_1$  entre  $0,5$  et  $1 \text{ GW cm}^{-2}$ , la figure 10 montre que la non-linéarité du verre reste constante et que celle du polymère s'accroît avec une pente voisine de 1. Comme avec les gels bleus de 3 BCMU (fig. 6 de l'annexe 1), on reconnaît là un comportement  $\chi^{(5)}$ . La chute de signal après  $1 \text{ GW cm}^{-2}$  dans la couche de  $2800 \text{ \AA}$  est imputable soit à une saturation de l'état à deux photons (qui n'est pas observée en conditions d'effet Stark optique décrit en annexe 2), soit aux prémices de la transformation photochromique forme bleue  $\rightarrow$  forme rouge [125, 128].

La courbe a été réalisée en quatre balayages d'intensité de 100 tirs laser chacun et on n'observe aucun hystérésis, c'est pourquoi nous interprétons cette diminution du signal comme due à une transformation réversible de la forme bleue en une forme moins non-linéaire. Par contre,



au-delà de  $2 \text{ GWcm}^{-2}$  on observe une transformation irréversible de la forme bleue en rouge.

De la figure 10, on extrait la valeur effective de  $\chi_B^{(3)}$  à  $I_1 = 1 \text{ GW cm}^{-2}$ :

$$\begin{aligned} \chi_{xyxy}^{(3)} B(1 \text{ GW cm}^{-2}) &= 3 \pm 0,3 \cdot 10^{-11} \text{ ues } (4,2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2) \\ \varphi &= 50 \pm 10^\circ \end{aligned} \quad (15)$$

Son module a crû de 50 % et sa phase a tourné d'environ  $-30^\circ$ . La variation est donc essentiellement due à une augmentation en  $\chi^{(5)}$  de partie réelle positive. Remarquons que la courbure de  $\chi^{(3)}(I)$  sur la figure 10 dépend de la phase de ce  $\chi^{(5)}$ . On retrouve une rotation de phase  $\Delta\varphi$  comparable en analysant cette courbure. L'apparition d'un  $\chi^{(5)}$  à partie réelle positive indique que la non-linéarité additionnelle est essentiellement due à la population excitée à deux photons et non simplement à l'effet Stark sur des niveaux d'énergie rigides (§ II.D). Il n'est cependant pas possible de préciser la durée de vie de ces espèces excitées car cette expérience nécessite l'observation de signaux trop faibles pour être détectés dans des couches minces.

### III.B.3 - Les gels et solutions de forme rouge

La forme rouge du polydiacétylène 4 BCMU se prête très bien à la réalisation de gels et de solution de bonnes qualités optiques. Nous pouvons donc y étudier plus en détail (dimensionnalité et phase) l'effet de l'absorption à deux photons car le rapport signal sur bruit y est très supérieur à celui d'une couche mince.

Afin de comprendre la non-linéarité  $\chi^{(3)}(I)$ , il faut avant tout connaître sa dimensionnalité à l'échelle microscopique. La figure 11 montre

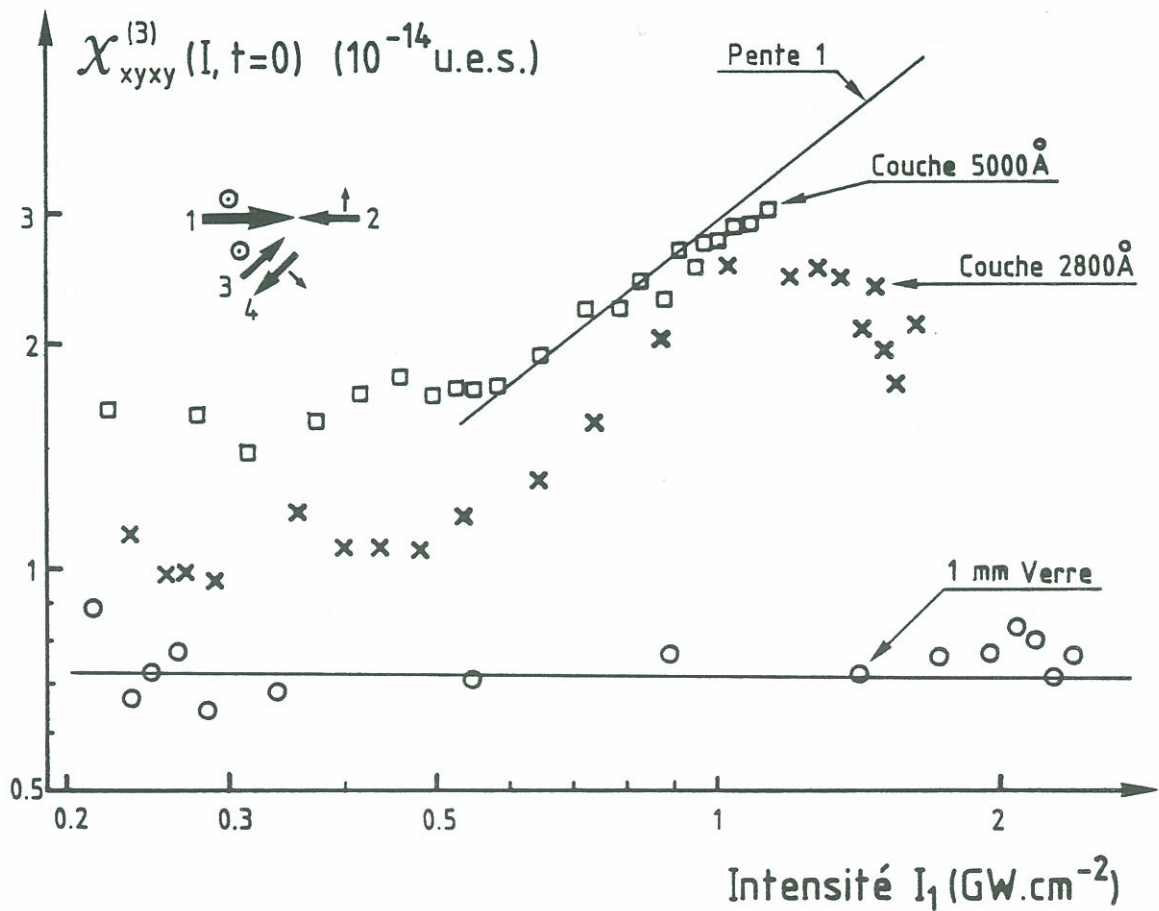


Figure 10 : Nonlinéarité dépendant de l'intensité des couches minces de 4 BCMU interférant avec le substrat de verre.  $\chi_{xyxy}^{(3)}$  est calculé pour l'épaisseur totale de 1 mm.  $I_2 = 150$  et  $I_3 = 400 \text{ MWcm}^{-2}$  sont maintenues à ce niveau élevé pour des questions de bruit. Chaque point est une moyenne sur  $\sim 20$  tirs réalisée à la fin de l'expérience (1 ues =  $7,2 \cdot 10^7 \text{ V}^2/\text{m}^2$ ).

que entre  $0,2 \text{ GW cm}^{-2}$  (domaine  $\chi^{(3)}$ ) et  $2 \text{ GW cm}^{-2}$  (domaine  $\chi^{(5)}$ ), la réflectivité conjuguée en phase d'un gel à 50 g/l dans DMA (N,N diméthyl aniline) est identique pour les composantes  $xyxy$  et  $xyyx$  de  $\chi_R^{(3)}(I)$  (R désigne la forme rouge). Comme aux temps courts les effets dépendant du pas du réseau induit ont peu d'influence (annexe 1,  $\chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{xyyx}^{(3)}$ ), on peut en conclure qu'à toute intensité :

$$\chi_{xyxy}^{(3)} R(I) = \chi_{xyyx}^{(3)} R(I) = \chi_{xyyx}^{(3)} R(I) \quad (16)$$

La non-linéarité picoseconde dépendant de l'intensité est donc liée au squelette du polymère. Afin de ne pas être gêné à basse intensité par le  $\chi^{(3)}$  du solvant, nous avons utilisé ce gel concentré à 50 g/l. Dans ces conditions, le signal du solvant pur (DMA) [149] est 8 fois plus faible que celui du gel.

Pour éviter les effets d'aggrégation et de solvatochromisme apparaissant à haute concentration, nous mesurons la phase de  $\chi_R^{(3)}(I)$  dans des solutions diluées de polymère. Le DCB (1,4 dichlorobutane) qui a une faible non-linéarité et qui donne de belles solutions rouges est donc un solvant de choix. Par comparaison avec  $\text{CS}_2$  (5), sa non-linéarité réelle positive (signe testé par Z-Scan) [86, 120] vaut :

$$\chi_{xyxy}^{(3)} \text{DCB} = + 3,2 \cdot 10^{-14} \text{ u.e.s. } (4,4 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2) \quad (17)$$

Pour des concentrations allant de 0 à 20 g/l de 4 BCMU dans DCB, le module de  $\chi_{xyxy}^{(3)}(I)$  à  $t = 0$  est représenté sur la figure 12 en fonction de l'intensité de pompe  $I_1$ , avec  $I_2 = 50 \text{ MW cm}^{-2}$  et  $I_3 = 100 \text{ MW cm}^{-2}$ . Pour guider l'oeil, on a tracé une droite de pente deux caractéristique de la non-linéarité  $\chi^{(7)}$  apparente vers  $3 \text{ GW cm}^{-2}$ . Ces gels et solutions rouges de 4 BCMU sont très résistants : contrairement aux couches minces, ils

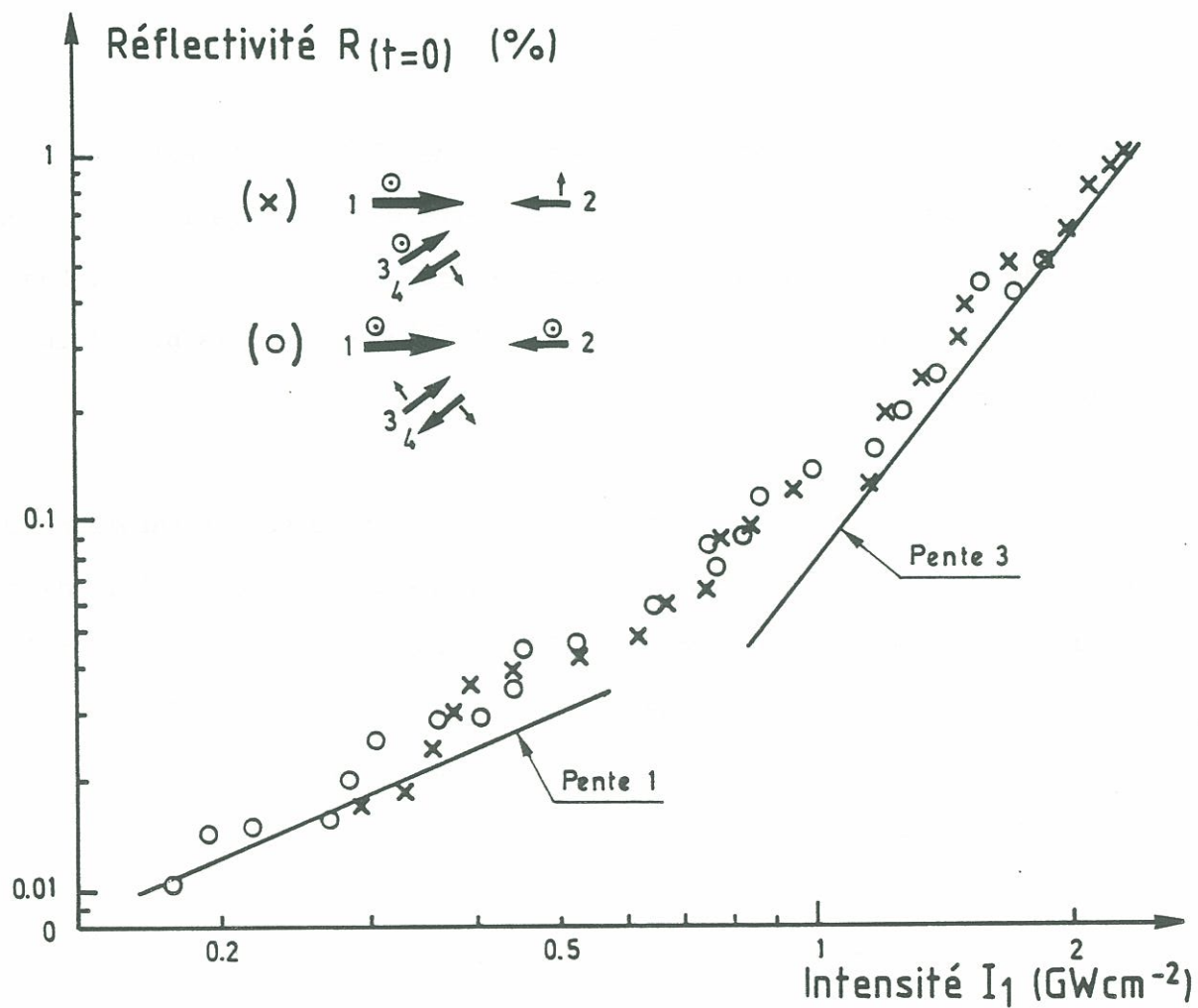


Figure 11 : Réflectivité conjuguée d'un gel rouge à 50 g/l dans la N,N dimethylaniline (DMA) en fonction de  $I_1$  ( $I_2 = 150$  et  $I_3 = 200 \text{ MWcm}^{-2}$ ) : configurations xyxy (X) et xyyx (O).



supportent sans dommage des flux de  $5 \text{ GW cm}^{-2}$  à  $1064 \text{ nm}$  pendant de longues périodes de temps. Les courbes de la figure 12 sont réalisées en plusieurs passages sur un total de 1000 tirs pour chacune, sans qu'aucun hystérésis ne se manifeste, comme c'est le cas lors d'une illumination résonnante à haute intensité dans le visible [150] ou dans l'ultraviolet [151]. Pour toute la figure 12, la réflectivité reste inférieure à 1 %, on peut donc en extraire la phase  $\varphi$  de :  $\chi_R^{(3)}(I) = \chi_{Rr}^{(3)}(I) + \chi_{Ri}^{(3)}(I)$ , sachant que le signal conjugué vérifie (II.A.14) :

$$\left(\chi_{\text{solution}}^{(3)}(I)^2\right) = \left(\chi_{\text{DCB}}^{(3)} + c \cdot \chi_{Rr}^{(3)}(I)\right)^2 + \left(c \cdot \chi_{Ri}^{(3)}(I)\right)^2 \quad (18)$$

La fraction volumique occupée par le polymère est  $c$  et pour les petites concentrations, on réalise une faible erreur (%) en l'identifiant à la concentration en  $\text{g/cm}^3$  de la solution. Comme  $\chi_{Rr}^{(3)} \gg \chi_{\text{DCB}}^{(3)}$ , nous pouvons négliger le facteur  $1-c$  affecté en toute rigueur à  $\chi_{\text{DCB}}^{(3)}$ . Nous avons constaté que ces solutions se figeaient à plus de  $5 \text{ g/l}$  (§ III.A.3), il en résulte une évolution du signal anormale au vu de (18) pour les concentrations supérieures (fig. 12). La détermination de  $\chi_R^{(3)}$  doit donc être effectuée avec  $c \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  pour limiter les erreurs de solvatochromisme. On peut toujours résoudre (18) directement à chaque intensité  $I_1$ . Néanmoins les fluctuations sont telles que seule une méthode graphique d'addition vectorielle donnera  $\chi_R^{(3)}(I)$  sans ambiguïté. On a ainsi pour une concentration de  $1 \text{ g/l}$  :

$$\left\| \chi_R^{(3)} \right\|_{0,5 \text{ GWcm}^{-2}} = 0,35 \pm 0,1 \chi_{\text{DCB}}^{(3)}, \quad \varphi = 110 \pm 20^\circ \quad (19)$$

$$\left\| \chi_R^{(3)} \right\|_{3 \text{ GWcm}^{-2}} = 1,1 \pm 0,3 \chi_{\text{DCB}}^{(3)}, \quad \varphi = 60 \pm 20^\circ \quad (20)$$

On remarque qu'à toutes les intensités  $I_1$ , la non-linéarité du polymère n'est qu'une perturbation à la non-linéarité du solvant dans la solution

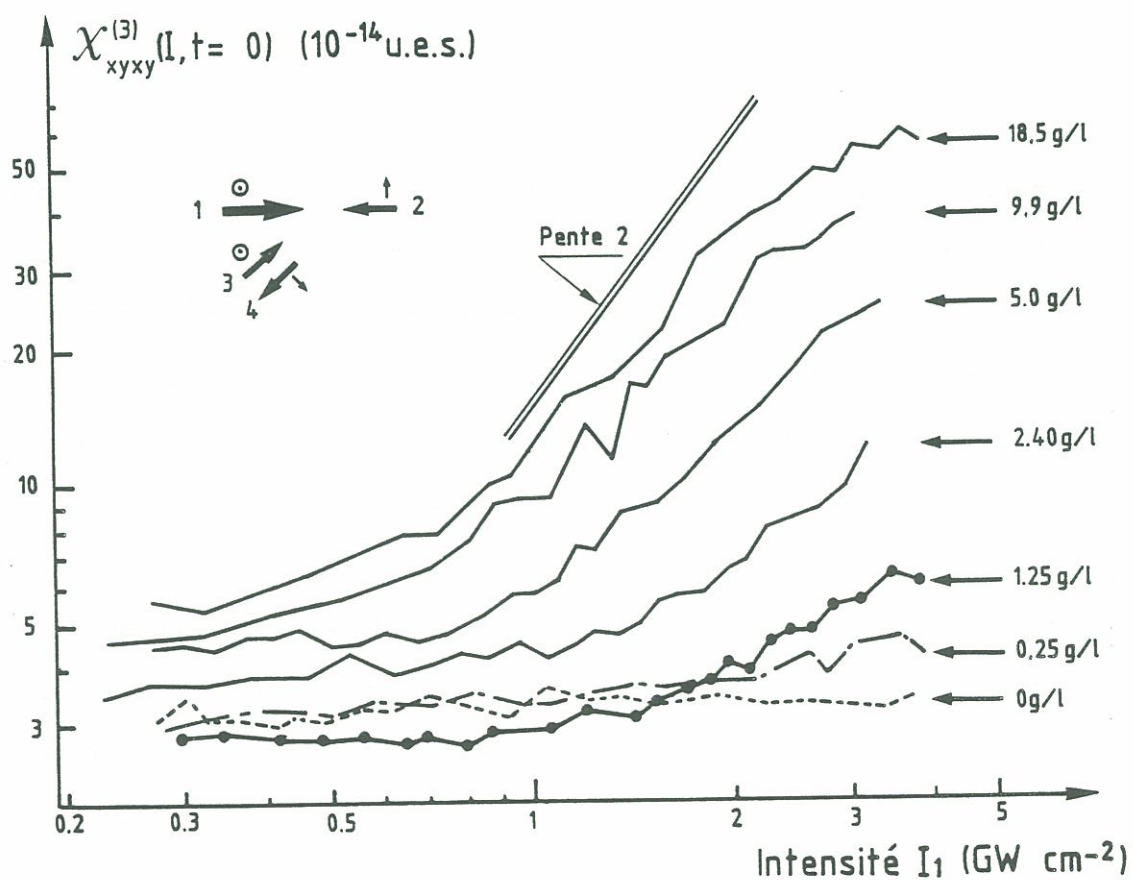


Figure 12 : Nonlinéarité des solutions rouges de 4 BCMU dans le 1,4 dichlorobutane (DCB) en fonction de  $I_1$  ( $I_2 = 50$  et  $I_3 = 100 \text{ MWcm}^{-2}$ ). Noter le croisement à basse intensité des courbes à 0,25 et 1.25 g/l avec celle du solvant pur.

diluée à 0,25 g/l et développant (18) au premier ordre en c :

$$\chi_{0,25 \text{ g/l}}^{(3)} \approx \chi_{\text{DCB}}^{(3)} + 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot \chi_{\text{Rr}}^{(3)}(I) \quad (21)$$

Avec une erreur de quelques %, on obtiendra donc directement la partie réelle de  $\chi_{\text{R}}^{(3)}(I)$  en soustrayant la courbe du 0 g/l à celle du 0,25 g/l sur la figure 12 (fig. 13a). Pour calculer la partie imaginaire  $\chi_{\text{Ri}}^{(3)}(I)$ , il n'y a plus qu'à ajuster cette partie réelle par un polynôme (courbe continue sur la figure 13a) et à résoudre (18) pour chaque point expérimental. Le résultat de l'opération effectuée pour la solution à 5 g/l est reporté sur la figure 13b. On peut difficilement répéter cette opération pour les concentrations plus petites car à cause de (21), l'incertitude relative sur la partie imaginaire devient trop importante. Elle est pratiquement infinie à 0,25 g/l. Cette procédure originale qui ne surestime pas la partie imaginaire autant que la résolution directe de (18) permet donc d'affiner les résultats (19, 20). Avec (17) on a donc :

$$\left\| \chi_{\text{xyxyR}}^{(3)} \right\|_{0,5 \text{ GW cm}^{-2}} = 1,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-14} \text{ ues(g/l)}^{-1}, \quad \varphi = 120 \pm 20^\circ \quad (22)$$

$$\left\| \chi_{\text{xyxyR}}^{(3)} \right\|_{3 \text{ GW cm}^{-2}} = 5,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-14} \text{ ues(g/l)}^{-1}, \quad \varphi = 45 \pm 10^\circ \quad (23)$$

$\chi_{\text{SI}}^{(3)} = 1,4 \cdot 10^{-8} \chi^{(3)} \text{ ues}$  et pour extrapoler ces valeurs à un empilement compact et amorphe de polymères, une première approximation consiste à les multiplier par  $10^3$ . A  $0,5 \text{ GW cm}^{-2}$ , on retrouve ainsi le même module de  $\chi^{(3)}$  que celui des gels dans le chlorobenzène (Annexe 1 :  $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ ues}$ ).

### III.B.4 - Le comportement non-linéaire de la forme rouge du polydiacétylène

La phase de  $120^\circ$  des solutions rouges à basse intensité (22) confirme que les niveaux à deux photons y sont à une énergie moyenne infé-

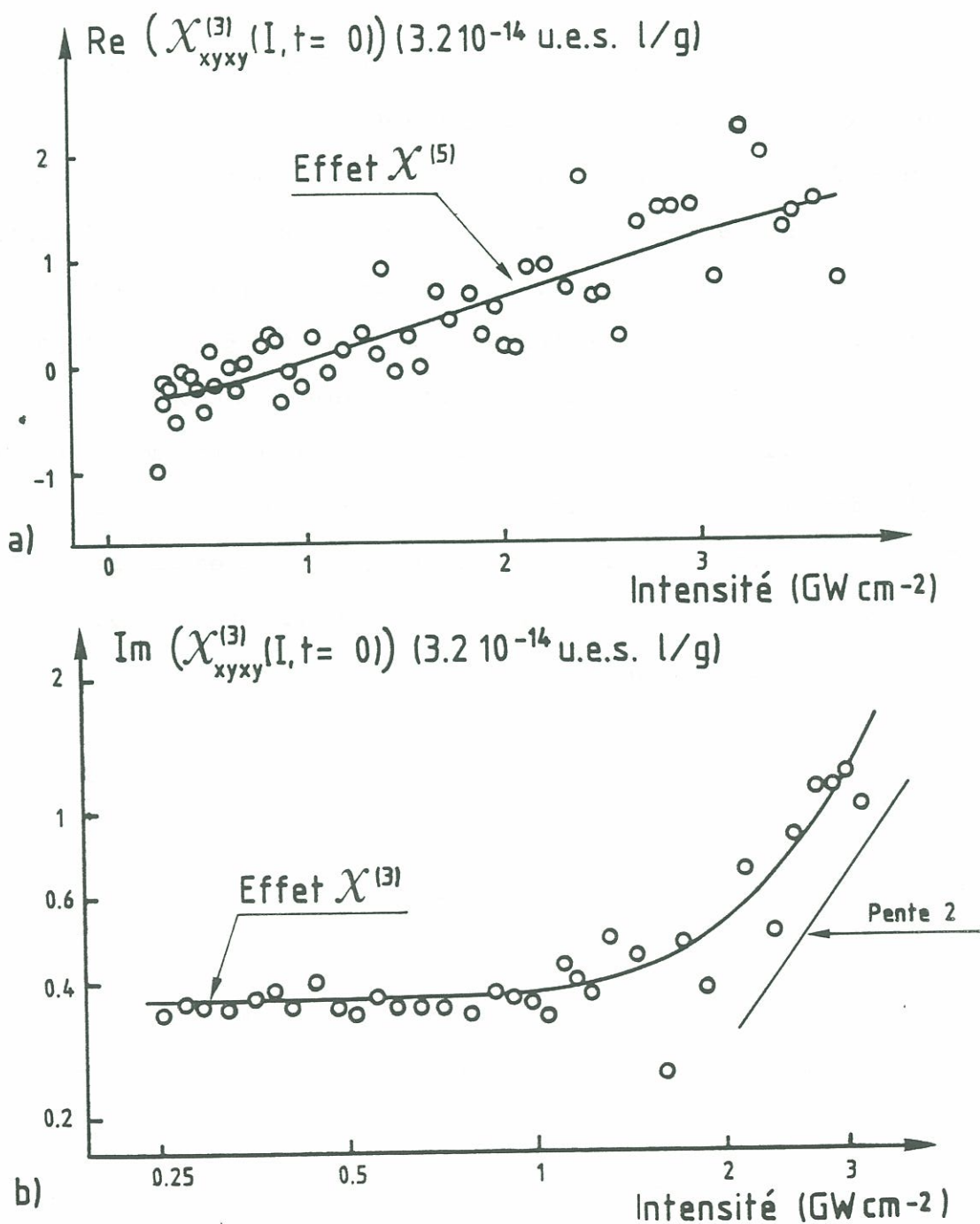


Figure 13 : Non-linéarité  $\chi_{xyxy}^{(3)}R$  déduite des équations (18) et (21) pour un polymère rouge à 1 g/l dans DCB et exprimée par rapport au solvant pur. L'effet du 5ème ordre sur la partie réelle apparaît comme une droite inclinée en échelles linéaires (a). L'effet du 7ème ordre sur la partie imaginaire apparaît comme une droite de pente 2 en échelles logarithmiques (b).



rieure à  $2\omega$  (2,34 eV) (eq. II.D.69), c'est-à-dire à peine en dessous des niveaux à un photon (fig. 5 : 2.32 eV). La non-linéarité a donc la même origine cohérente que celle du troisième harmonique, comme l'attestent les ordres de grandeur  $(\chi_{xxxx}^{(3)}(3\omega)) \approx 3 \cdot 10^{-11}$  ues à 1064 nm dans des couches minces de forme rouge [87].

A plus haute intensité, la rotation de phase négative de près d'un quart de cercle (23) va à l'encontre d'une description cohérente en termes de niveaux d'énergie rigides déplacés et peuplés virtuellement (cf. fig. II.5) (c'est aussi le cas des couches minces bleues du § III.B.2). Celà impliquerait en effet que le niveau à deux photons d'énergie inférieure à  $2\omega$  passe au-dessus de  $2\omega$  à haute intensité. Or, un tel croisement de niveaux est théoriquement impossible [52]. L'augmentation de  $\chi^{(3)}$  à résonance à deux photons s'oppose nettement à la saturation observée pour la résonance à un photon (à 2 eV,  $\text{Im } \chi^{(3)} < 0$ ) aux mêmes intensités dans des polythiophènes [152]. De plus, nos solutions étant presque transparentes à 3.5 eV (fig. 5 : 355 nm), il n'est pas possible d'attribuer la dépendance  $I_1^2$  de  $\chi_R^{(3)}$  (fig. 12,  $3 \text{ GW cm}^{-2}$ ) à une population créée par absorption directe à trois photons [37]. Remarquons que immédiatement après l'absorption, alors qu'elle est encore distribuée sur les chaînes excitées, la chaleur pourrait produire des variations d'absorption importantes et comparables à l'effet Stark que nous avons observé à haute intensité dans les gels rouges (Annexe 2). Partant du déplacement spectral que produisent les fortes pressions sur le polymère (70 meV/GPa) [153] et supposant que toute l'énergie absorbée est transformée en chaleur et reste confinée sur les chaînes, l'ordre de grandeur du déplacement du pic excitonique est de 3 nm vers le bleu à  $2 \text{ GW cm}^{-2}$ . Ce genre d'effet thermique localisé a déjà été observé dans des colorants où il relaxe en quelques dizaines de picosecondes [75]. Comme pour la description cohérente du § II.D, un tel effet devrait produire une variation d'indice négative. Il semble donc difficile

d'expliquer que ceci produise l'absorption et la variation d'indice positive que nous observons à 1064 nm. Nous verrons dans la suite (§ III.C) que ce comportement non-linéaire qui n'est pas sans rappeler les "absorbants saturables inversés" [154] (fig. 13b :  $\chi^{(7)}$  imaginaire amplifiant l'absorption) peut être expliqué en termes d'absorption à deux photons relayée par des espèces transitoires absorbant en milieu de bande [80] (formellement : absorption à quatre photons).

La non-linéarité amplifiée de la forme rouge des polydiacétylènes conduit à des composantes non-sinusoïdales dans le réseau de conjugaison de phase [50]. Nous l'avons mise à profit pour réaliser une expérience originale de conjugaison de phase avec doublage de fréquence, décrite en annexe 3 [155]. Elle permet d'isoler la composante  $\chi^{(5)}$ .

Il est notable que à 4 GW cm<sup>-2</sup>, le  $\chi^{(3)}$  effectif extrapolé pour un polymère amorphe pur atteint 10<sup>-10</sup> ues alors que le matériau est transparent au repos. Il dépasserait même 10<sup>-9</sup> ues si les chaînes étaient empilées parallèlement, ce qui est aussi important que l'effet de la résonance à un photon des cristaux [98]. Notons toutefois que, dans le gel à 50 g/l ayant servi à tester l'unidimensionnalité (fig. 11), la non-linéarité observée reste du cinquième ordre jusqu'à près de 4 GW cm<sup>-2</sup> [62]. A ce niveau d'intensité de pompe, l'absorption non-linéaire d'un faisceau test à 1064 nm dépasse 50 % [22]. La question se pose alors de savoir si une telle absorption ne réduit pas l'ordre apparent de la nonlinéarité (§ II.E). Nous reviendrons donc sur cet effet limitant au § III.D.

### III.C - ETUDE DES EFFETS DE MEMOIRE

#### III.C.1 - Introduction

Nous venons de mesurer la forte non-linéarité unidimensionnelle à haute intensité des polydiacétylènes résonnants à deux photons. Sa phase voisine de  $45^\circ$  interdit de l'attribuer aux effets Stark déplaçant virtuellement un système de trois niveaux d'énergie rigides en  $\lambda$  [52]. Cette phase implique une forte quantité de lumière absorbée. Par exemple, à 1064 nm dans une solution de 4 BCMU à 5 g/l dans DCB, l'absorption d'une sonde sous l'action d'une pompe de  $3 \text{ GW cm}^{-2}$  est voisine de 10 % [86], en bon accord avec la mesure de  $\text{Im } \chi^{(3)}$  (fig. 13 b). Il nous faut donc répondre à la question du devenir de toute cette énergie absorbée (5 % de la pompe intense d'après II.E.92 et 94), avec à la clef une meilleure compréhension du processus : excitation  $\rightarrow$  effet non-linéaire  $\rightarrow$  relaxation, et en prime une idée du taux de récurrence que pourra supporter un éventuel dispositif pratique.

Au préalable, l'analyse de la dépendance temporelle du signal près du retard nul en configuration xyxy à  $3 \text{ GW cm}^{-2}$  dans la solution rouge de 4 BCMU à 5 g/l permet d'observer un effet qui jusqu'à 1 % du maximum (à  $t = 0$ ) semble plus rapide que la durée des impulsions laser (fig. 14). Passé  $t = 100 \text{ ps}$ , il reste un "fond" de signal qui ne s'annule toujours pas après un délai  $t = 700 \text{ ps}$  à la lecture (non représenté), mais qui disparaît d'un tir sur l'autre. Avant d'attribuer ce fond à une propriété quelconque du matériau, notons qu'il peut expliquer une partie non-négligeable de la réponse picoseconde. Nous observons en effet une non-linéarité du 7ème ordre à  $3 \text{ GW cm}^{-2}$  (fig. 12). Elle produit donc un artefact cohérent qui vaut au moins 16 fois le signal du fond (eq. II.A.33). Sur la figure 14,



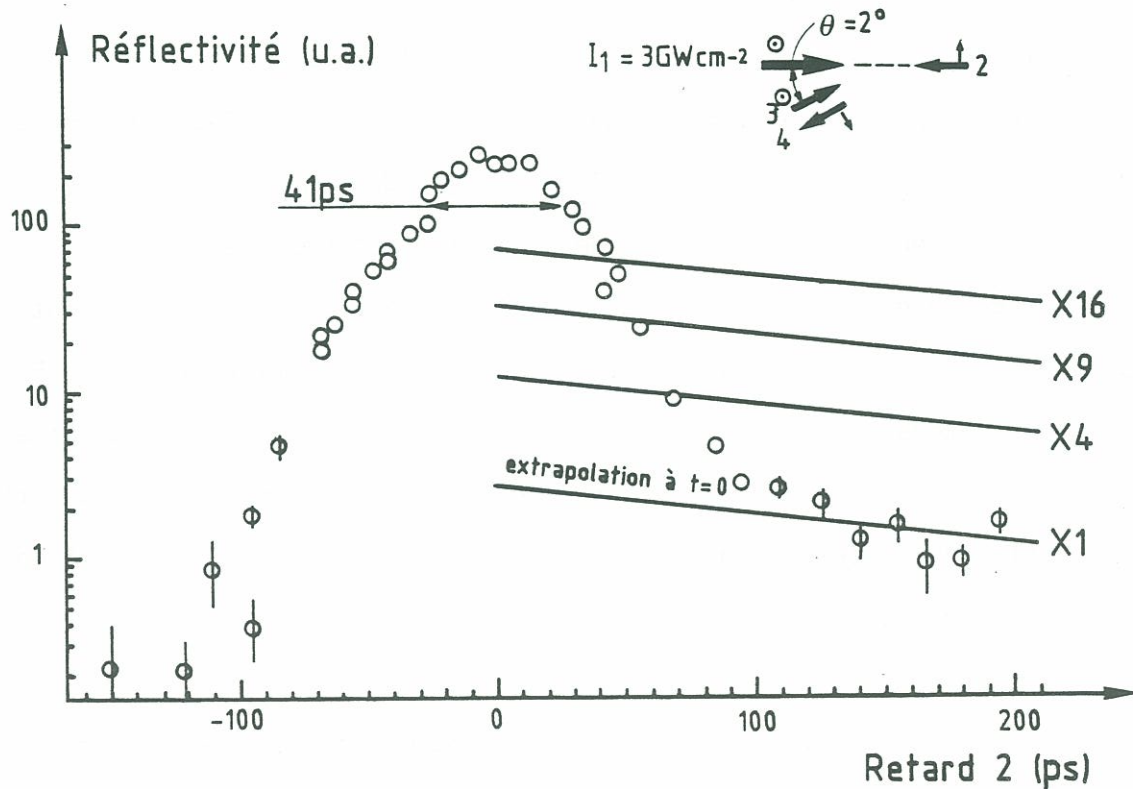


Figure 14 : Dépendance temporelle avec  $R_2$  du signal conjugué à  $3 \text{ GW cm}^{-2}$  par la solution rouge à 5 g/l de DCB. Les droites sont une extrapolation au retard nul de la contribution à durée de vie : sans artefact cohérent (X1), avec l'artefact cohérent d'un  $\chi^{(3)}$  (X4), d'un  $\chi^{(5)}$  (X9), et d'un  $\chi^{(7)}$  (X16). Noter que l'existence d'un effet à durée de vie longue a peu d'influence sur la largeur à mi-hauteur (41 ps). Les barres verticales donnent l'intervalle de confiance à 70 %.



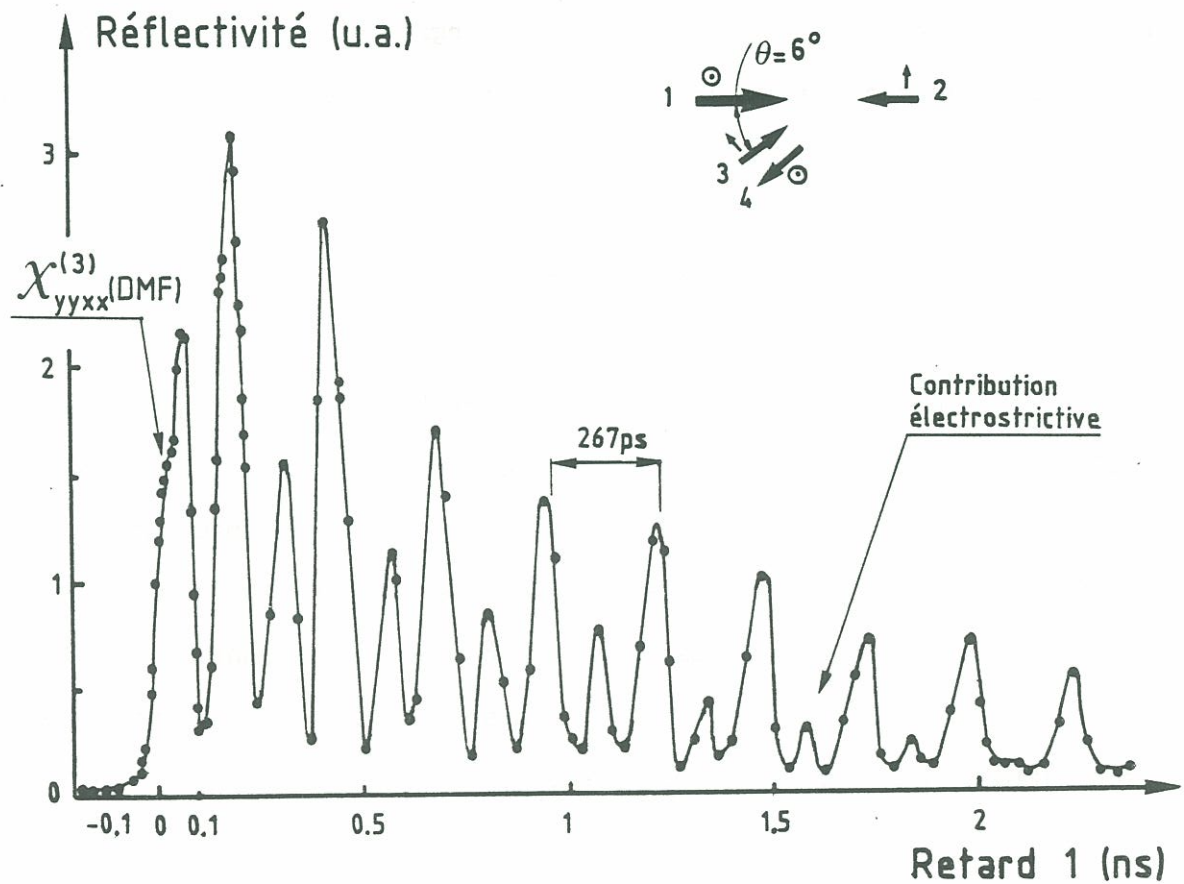
l'extrapolation à  $t = 0$  du fond multiplié par 16 représente environ un tiers du signal. On ne peut donc pas conclure avec certitude sur la durée pico ou nanoseconde de la réponse à haute intensité quand on ne sait pas par exemple avec quelle phase les effets s'additionnent à  $t = 0$  ni si la décroissance initiale du fond est brutale ou lente comme celle du  $\chi^{(5)}$  mis en évidence dans l'annexe 3.

Nous développons dans la suite trois points essentiels auxquels nous avons accès : la relaxation de l'énergie absorbée, la nature du fond de signal nanoseconde et la non-linéarité induite par excitation à deux photons.

### III.C.2 - Les oscillations acoustiques

Le phénomène de génération d'oscillations acoustiques discuté au § II.C est universel en régime picoseconde dès que l'on crée des réseaux d'intensité en configurations xyxy, yyxx ou yyyy et son observation est une question de détectivité. A l'exception des alcools et de l'eau dont les harmoniques de vibration absorbent à 1064 nm, les solvants que nous avons étudiés ( $\text{CS}_2$ , DMF,  $\phi\text{Cl}$ , DCB, DMA distillée...) produisent tous des oscillations acoustiques d'origine électrostrictive reconnaissables à leur périodicité [72] et à l'alternance de deux amplitudes en présence d'absorptions résiduelles, comme il en existe dans le DMF qui est très hygroscopique (fig. 15).

Par addition de polydiacétylène soluble, la moitié des oscillations disparaît. Le doublement de période est caractéristique d'une excitation thermique causée par l'absorption à deux photons dans les formes rouges et bleues. Il semble bien qu'il en soit de même dans les formes jaunes [38], bien que nous y ayons mesuré un  $\chi^{(3)}$  réel positif à 1064 nm



**Figure 15** : Evolution du signal (unités arbitraires) avec le retard 1 dans la N,N dimethyl-formamide (DMF) : configuration de réseau d'indice étroit ( $\Lambda = 0,35 \mu\text{m}$ ) représentée en médaillon. On voit clairement les contributions thermique et électrostrictive aux oscillations acoustiques. Leur période et leur amplitude donnent accès aux paramètres opto-élastiques du solvant, mais elles réduisent la réponse électronique à un épaulement visible à  $t = 0$ .

(Annexe 1). Dans tous les cas, la configuration de réseau d'indice étroit  $\gamma\gamma\gamma$  ( $\Lambda \approx 0,35 \mu\text{m}$ ) n'est pas adaptée à l'étude des propriétés électroniques des matériaux en régime d'impulsions picosecondes car les oscillations démarrent dans le pied de la réponse cohérente (Annexe 1, fig. 2). Elles peuvent même masquer une part de celle-ci en présence d'électrostriction (fig. 15) où à longueur d'onde d'excitation plus courte [66]. De plus, elles masquent toute mémoire telle que le fond de la figure 14. La configuration de réseau d'indice étroit permet par contre l'étude des propriétés mécaniques du milieu [8, 72] et la confirmation expérimentale du modèle hydrodynamique proposé au § II.C. Par exemple, avec un gel bleu de 3 BCMU dans  $\Phi\text{Cl}$ , on distingue nettement l'atténuation des oscillations sur une dizaine de périodes laissant place au réseau de dilatation permanente, on voit aussi apparaître un deuxième mode acoustique (peut être un mode de vibration du gel) dont la période et l'atténuation diffèrent du mode caractéristique du chlorobenzène  $\Phi\text{Cl}$  [26].

Nous avons donc privilégié la configuration de réseau large  $\gamma\gamma\gamma$  ( $\Lambda \geq 6 \mu\text{m}$ ) pour l'étude des propriétés électroniques de nos polymères. Le signal acoustique thermique évoluant comme :

$$S(t) = \sin^4 \frac{\pi v t}{\Lambda} \quad (24)$$

où  $v$  est la vitesse du son dans le solvant ( $v = 1550 \text{ m/s}$  dans DMA) [156], on peut suivre l'évolution de la réponse cohérente et celle de la réponse lente pendant quelques centaines de picosecondes sur la figure 16. Remarquons qu'à cette intensité  $I_1 \simeq 2 \text{ GW cm}^{-2}$ , le fond observé est 100 fois moins intense que l'effet initial, mais 100 fois plus intense que le bruit visible à  $t < 0$  ou que le résidu d'oscillation (courbe en trait plein). On peut espérer suivre l'évolution de ce fond sur une plus grande plage de temps en réduisant l'angle  $\theta$  entre pompe 1 et sonde 3 (Fig. 14). On se

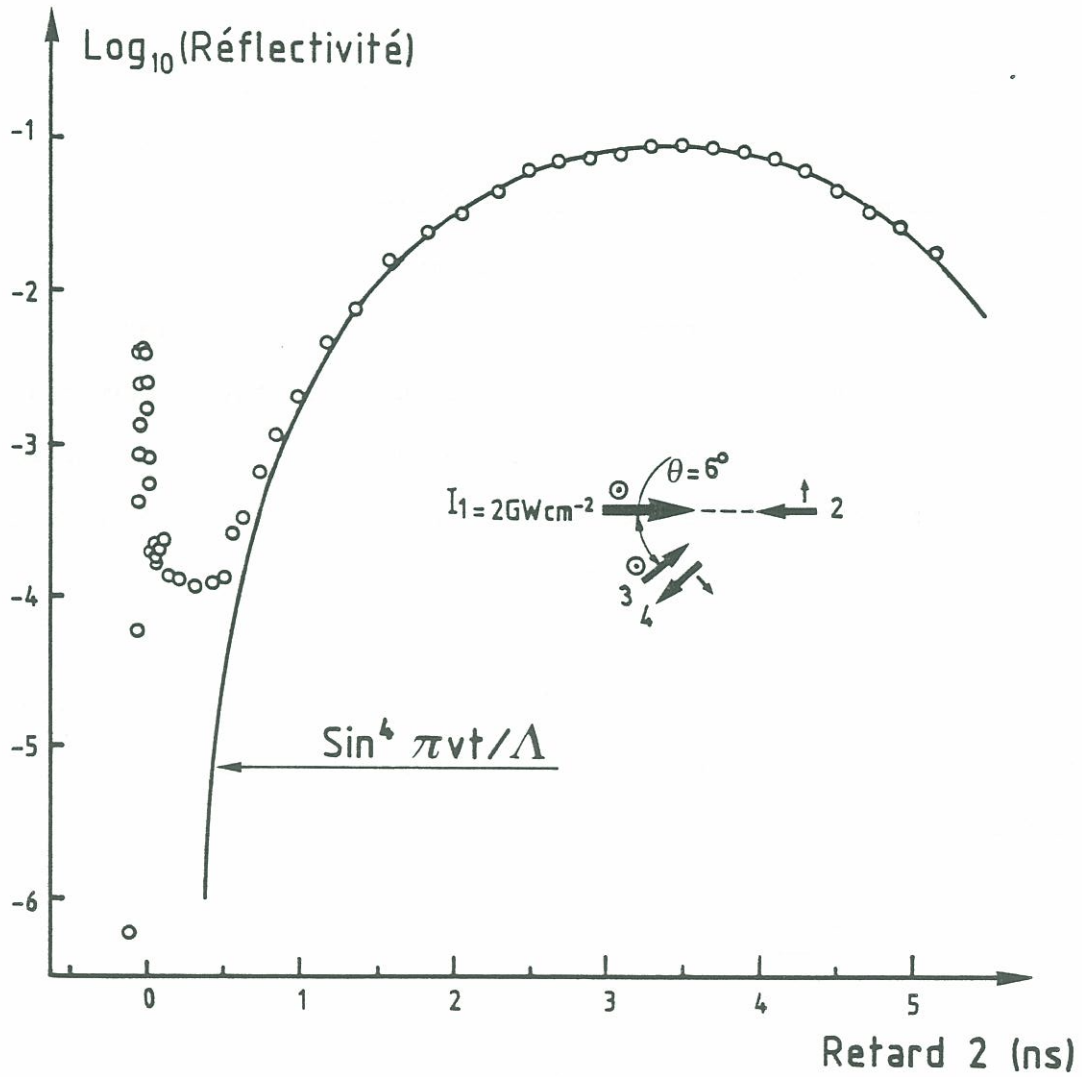


Figure 16 : Evolution de la réflectivité ( $I_4/I_3$ ) avec le retard 2 dans le gel à 50 g/l de DMA : configuration de réseau d'indice large ( $\Lambda = 10 \mu\text{m}$ ) représentée en médaillon. Le fit en trait plein de l'oscillation acoustique révèle la présence d'une mémoire à décroissance lente à  $t < 500 \text{ ps}$ . Noter la dynamique de signal nécessaire à l'observation de cet effet (5 décades).



heurte dans ce cas à une réduction importante de la cadence de répétition maximum de l'expérience car les temps de relaxation acoustique  $\tau_A$  et thermique  $\tau_D$  sont proportionnels au carré du pas  $\Lambda$  du réseau induit (equ. II.C.54 et 55), c'est-à-dire à l'inverse du carré de l'angle  $\theta$ . Par exemple, si  $\theta = 0,1^\circ$  on a  $\lambda \approx 600 \mu\text{m}$  et  $\tau_D \approx 0,1 \text{ s}$ , une cadence supérieure à 1 Hz produit alors l'accumulation du réseau thermique d'un tir sur l'autre, ce qui peut être source de désaccords quantitatifs importants ( $10^3$ ) entre deux expériences par ailleurs très semblables [157].

Les oscillations thermiques sont une signature de la relaxation non radiative de l'énergie absorbée. Les polydiacétylènes fluorescent très peu [158] et d'après la figure 14, l'essentiel de l'énergie absorbée par le polymère est dissipé dans le solvant en quelques centaines de picosecondes, ce que confirment la conjugaison de phase sur le réseau harmonique (fig. 1, Annexe 3) et le retard à la génération de l'oscillation de la figure 16 que le fit trouve inférieur à 200 ps (eq. II.C.60). En supposant le temps de relaxation indépendant de l'intensité de pompe  $I_1$ , l'amplitude de l'oscillation fournit donc une mesure relative de l'absorption du milieu (eq. II.C.64). La figure 17 représente la dépendance en intensité  $I_1$  du  $\chi^{(3)}$  effectif ( $\sqrt{R/I_1}$  au maximum de l'oscillation acoustique ( $t \approx 3 \text{ ns}$ )) de la solution à 5 g/l de 4 BCMU dans DCB. Pour la comparaison, on a représenté le  $\chi^{(3)}$  effectif des oscillations du méthanol : c'est une droite horizontale caractéristique d'une absorption à un photon. La pente 1 à basse intensité dans le polymère exprime son absorption à deux photons (eq. 22 :  $\text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)} > 0$  à  $t = 0$ ) et la pente 3 à haute intensité correspond formellement à une absorption à 4 photons. D'après (II.D.86) cette pente reflète une non-linéarité rapide  $\chi_{xxxx}^{(7)}$  à partie imaginaire positive. En exploitant (II.C.64), il est possible d'utiliser la dépendance en intensité du signal acoustique pour déterminer la phase de  $\chi^{(3)}(I, t=0)$  [36], avec un bon accord par rapport à la détermination du § III.B.C (fig. 13). Ceci

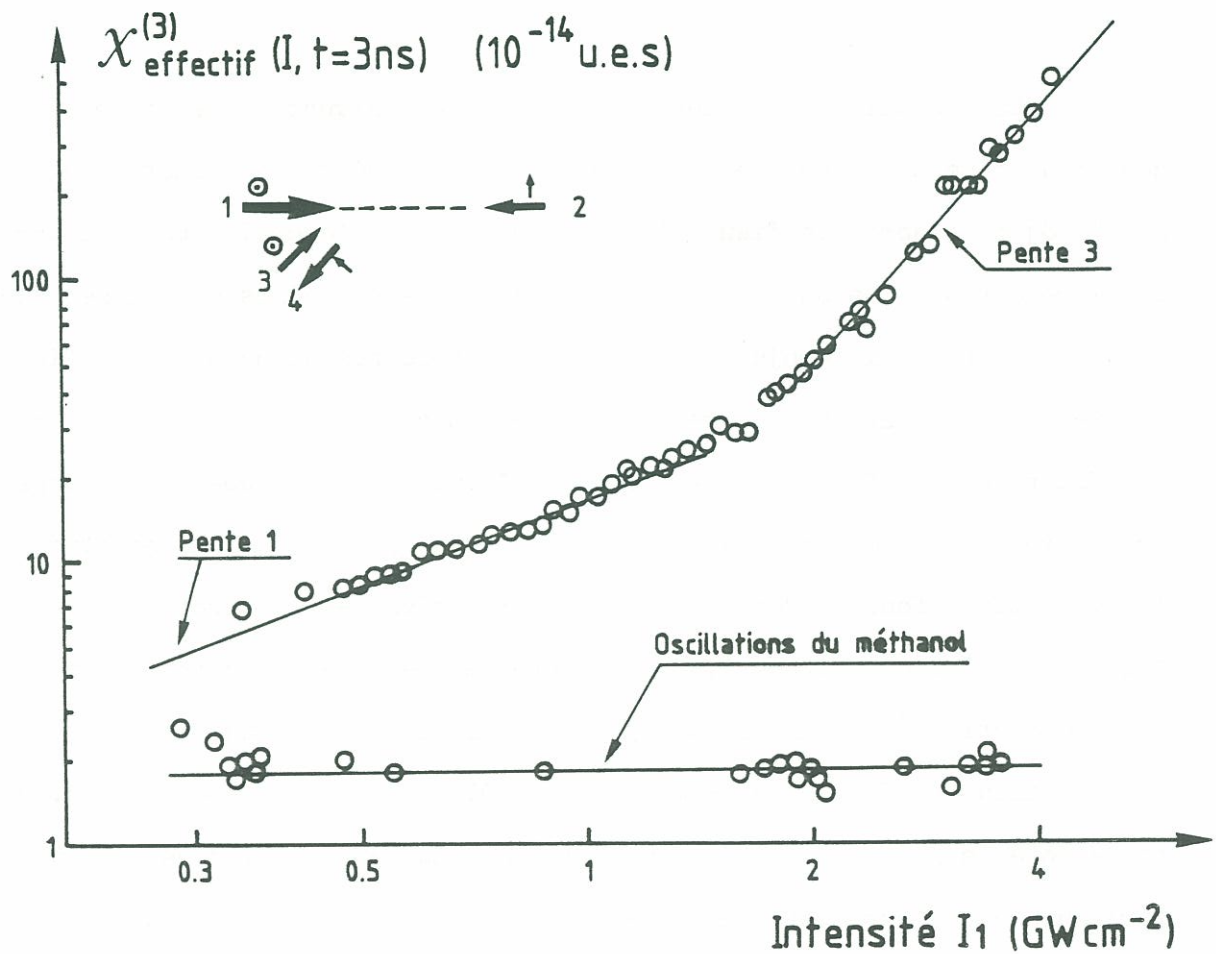


Figure 17 : Dépendance en intensité  $I_1$  du  $\chi^{(3)}$  effectif ( $\propto \sqrt{I_4/I_3 \cdot I_1}$ ) au maximum ( $t \approx 3$  ns) de la première oscillation acoustique de la solution rouge à 5 g/l de DCB. Les unités sont attribuées par comparaison avec la réponse du solvant à  $t=0$ . La droite pour le méthanol montre l'effet d'une absorption linéaire (sa position sur l'échelle verticale est arbitraire).

montre indirectement que le temps de relaxation de l'excitation à deux photons amplifiée augmente peu avec l'intensité de pompe  $I_1$  et l'ordre de non-linéarité, contrairement à ce que produit l'excitation résonnante à 532 nm dans les mêmes polymères rouges dilués dans une matrice solide de PMMA [150]. Du point de vue des opérations optiques, il est enfin intéressant de constater qu'avec la figure 17, une excursion d'une décade sur l'intensité de pompe produit une excursion de 5 décades sur le signal conjugué en phase (effet très brutal).

On peut utiliser l'existence d'oscillations acoustiques thermiques pour mesurer la phase de la réponse lente visible entre 100 et 500 ps sur la figure 16. On sait que la dilatation thermique du solvant s'accompagne d'une variation d'indice réelle négative :  $\delta n < 0$  (eq. II.C.50). Par rapport à la sonde 3 (fig. 18a) la face de sortie de la cellule contenant le polymère est une lame couverte d' $\text{In}_2\text{O}_3$ . Elle réfléchit environ 10 % de la sonde 3. Cette réflexion A revient interférer dans l'échantillon avec la pompe intense 1 pour créer un réseau acoustique oscillant rapidement (pas étroit  $\Lambda = 0,35 \text{ m}$ ) et 10 fois moins modulé que le réseau acoustique principal de pas large testé sur la figure 16. Le réseau de pas étroit est lu par la pompe 2 et le signal conjugué B produit est à son tour réfléchi par la lame 10 % pour créer le faisceau de référence C dont la phase est connue. La référence conjuguée C a une direction et une polarisation identiques au signal conjugué 4 dont on cherche la phase et par suite des réflexions multiples, elle a une amplitude voisine de celle du fond de la figure 16. Le signal résultant de l'interférence avec le fond est représenté sur la figure 18b entre 100 et 500 ps. Le fit en trait continu donne la phase de la réponse lente :

$$\varphi = 110 \pm 10^\circ \quad (25)$$



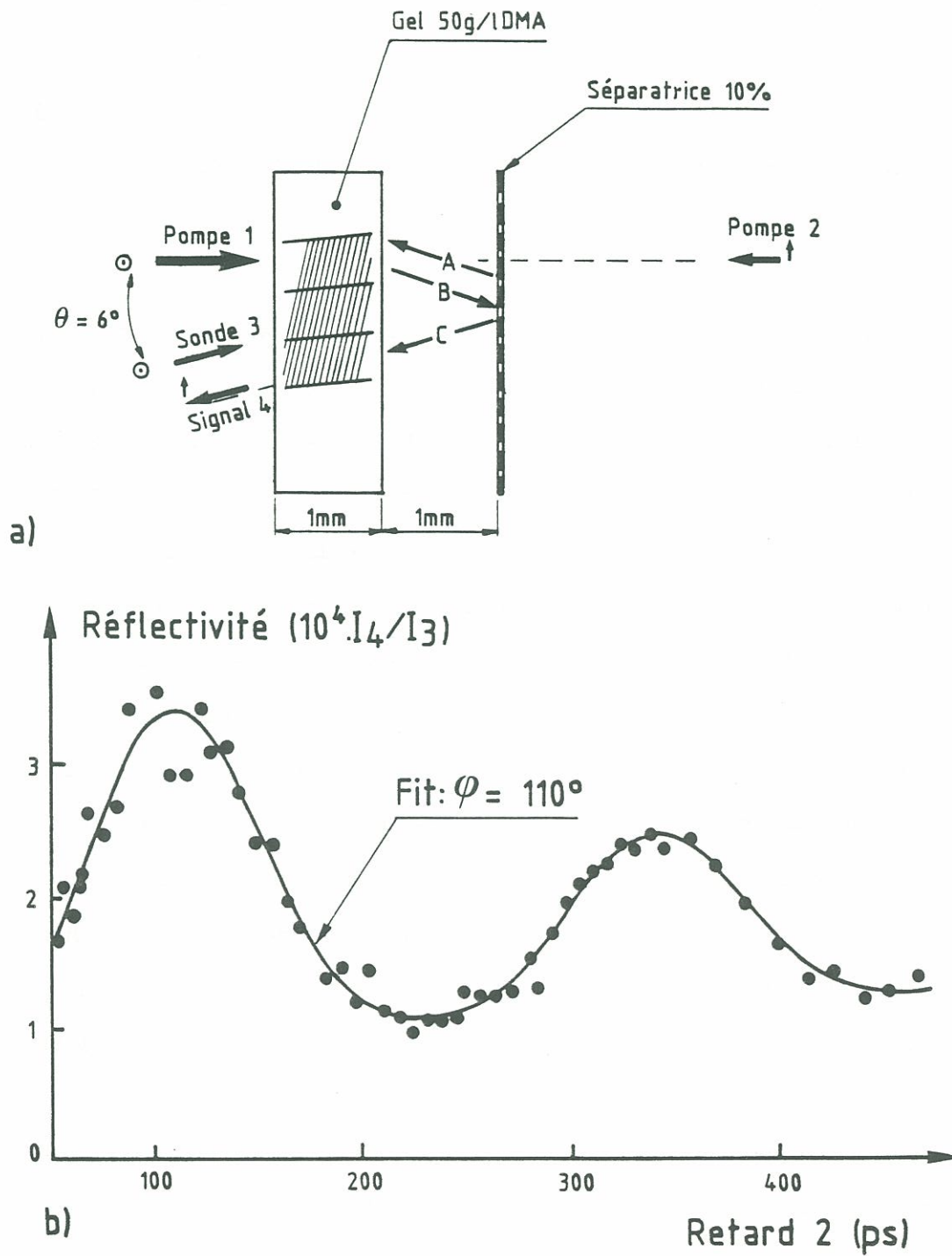


Figure 18 : Utilisation des oscillations acoustiques à la mesure de la phase de la réponse lente : dispositif interférentiel (a) et sa manifestation expérimentale (b). La fonction test du fit est du type :  $[1 - c^2 \sin^2 (at+b)] + \text{tg}^2 \varphi$ .



L'angle  $\theta = 6^\circ$  entre 1 et 3 rend la condition d'accord de phase (II.A.9) peu critique. Avec la bonne cohérence de nos impulsions (§ III.A.1) [104], la principale source d'erreur sur  $\varphi$  vient des fluctuations du signal qui ont toujours tendance à réhausser les minima [86]. Pour cette addition avec une référence réelle ( $\delta n < 0$ ), la partie imaginaire fittée est donc surdimensionnée par rapport à la partie réelle.

### III.C.3 - La mémoire de polarisation

En mélange à quatre ondes dégénéré, on évite les oscillations acoustiques et autres effets isotropes du solvant en croisant les polarisations à l'excitation afin de ne pas générer de réseau d'indice (fig. II.B.3). On isole ainsi la mémoire de polarisation qui autorise le suivi temporel des excitations unidimensionnelles [64]. Entre 100 et 500 ps après l'excitation, on voit sur la figure 19 que la réponse lente du réseau d'indice de la figure 16, mesurée avec le même échantillon aux mêmes intensités ( $I_1 \simeq 2 \text{ GW cm}^{-2}$ ), à la même amplitude que celle du réseau de polarisation, ce qui nous conduit à identifier les deux effets. Ainsi se manifeste l'unidimensionnalité de la mémoire : elle est liée aux chaînes initialement excitées et entre 100 et 500 ps,  $\chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{xyyx}^{(3)}$  (eq. II.B.35).

On constate (fig. 19) que la décroissance du signal est multiexponentielle (ça n'est pas une droite en échelle semi-log) avec un taux compatible avec celui du réseau harmonique étudié aux délais  $t < 300$  ps en annexe 3. Il correspond à une durée de vie  $\tau \simeq 300 \pm 100$  ps. Les causes possibles de décroissance de la mémoire de polarisation sont multiples et voici les trois principales :

- Une diminution du nombre d'espèces excitées contribuant au signal, par recombinaison ou piégeage sur des défauts profonds.
- Une perte de l'orientation initiale des excitations résultant de

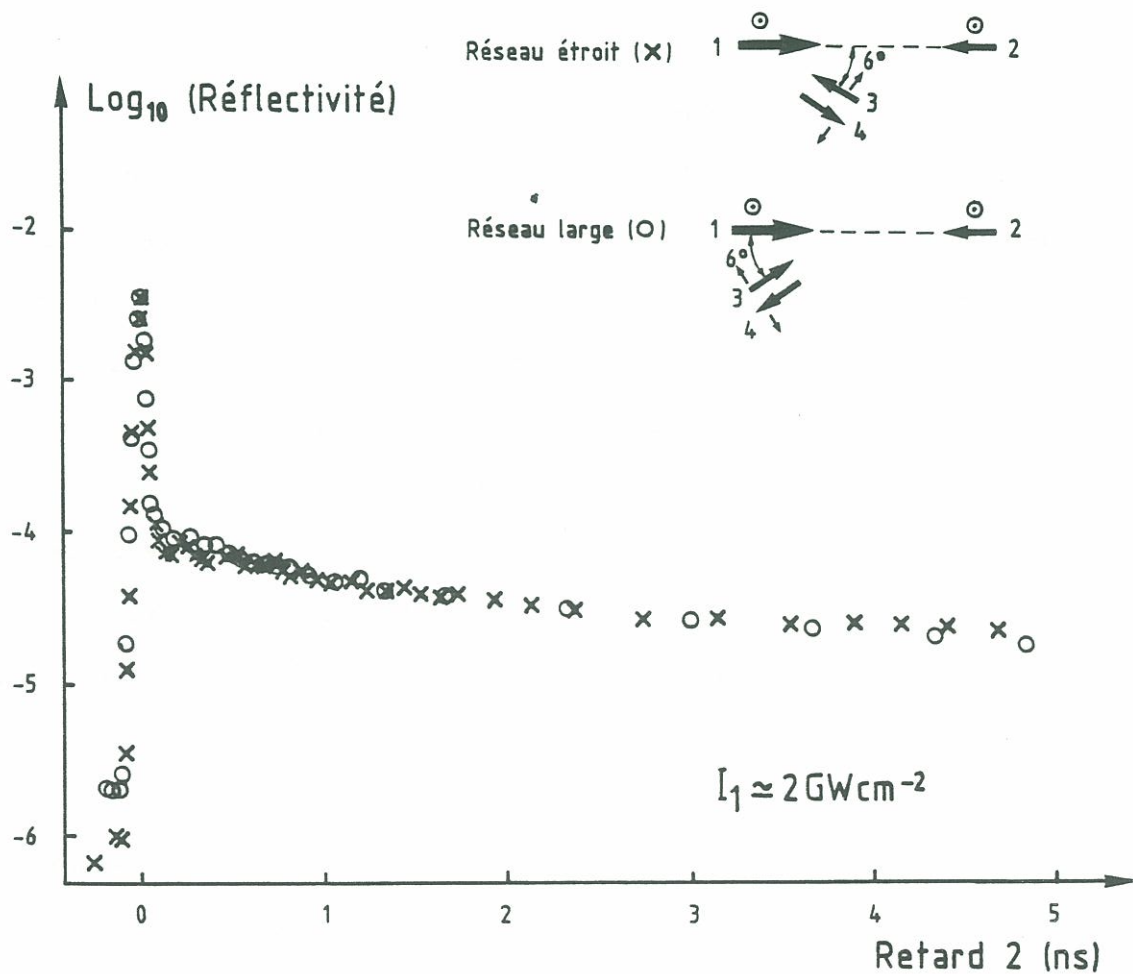


Figure 19 : Observation de la mémoire de polarisation liée à l'unidimensionnalité des excitations du polymère : configuration xyxx de lecture d'un réseau étroit ( $\Lambda = 0,35 \mu\text{m}$ ) et de lecture d'un réseau large ( $\Lambda = 10 \mu\text{m}$ ). Les angles sont toujours mesurés à l'extérieur de l'échantillon. Noter la décroissance multi-exponentielle du signal. L'échantillon est le gel à 50 g/l de DMA.

sauts entre chaînes ou de la migration le long de chaînes coudées, vers des régions d'orientation différentes.

- L'effacement de la modulation périodique de polarisation du réseau consécutif à la diffusion des excitations le long de l'espace interfrange, selon un processus identique à celui de la diffusion thermique (eq. II.C.54).

Cette troisième cause est écartée par l'expérience de la figure 19 car on constate qu'entre 0,1 et 5 ns, la décroissance n'est pas affectée par le changement de pas  $\Lambda$  du réseau de 0,35 à 10  $\mu\text{m}$ . Profitons-en pour fixer une borne supérieure au coefficient de diffusion  $D$  des espèces excitées le long des chaînes. La constante d'atténuation du signal par diffusion vaut (II.C.54) :

$$\tau_s = \Lambda^2 / 8\pi^2 D \quad (26)$$

et on voit que  $\tau_s > 10$  ns. Les chaînes étant distribuées de façon isotrope, le pas du réseau projeté sur une chaîne faisant un angle  $\psi$  avec la direction des interférences est :

$$\Lambda' = \Lambda / \cos \psi \quad (27)$$

La moyenne de la constante de décroissance  $\bar{\tau}_s$  prise pour un effet du cinquième ordre résultant de l'absorption à deux photons vaut donc d'après (II.C.39) :

$$\bar{\tau}_s = 9 \Lambda^2 / 40 \pi^2 D \quad (28)$$

Avec  $\Lambda = 0,35 \mu\text{m}$ , on trouve :

$$D < 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (29)$$

C'est une diffusion très lente et par comparaison : le coefficient de diffusion thermique d'un métal est typiquement de  $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ , celui d'un solvant organique  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  [69] et celui des solitons dans les trans-polyacétylènes est estimé à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$  [159].

La décroissance d'une mémoire de polarisation par perte de l'orientation des espèces liées aux chaînes a déjà été évoquée pour des polyacétylènes ( $\text{CH}_x$ ) [159]. Trois raisons nous conduisent à la rejeter pour l'expérience de la figure 19.

- L'expérience sur le réseau d'indice de la figure 16 est insensible aux problèmes d'orientation et entre 100 et 500 ps, on y voit que la mémoire polarisée produit le même effet.

- Des expériences de diffusion de la lumière montrent que dans les gels rouges, la longueur moyenne des bâtonnets rectilignes de polymère est voisine de  $0,5 \mu\text{m}$  [160], ce qui est comparable au pas effectif moyen  $\bar{\Lambda}$  du réseau sur une chaîne :

$$\bar{\Lambda} = \sqrt{\frac{9}{5}} \cdot \Lambda = 0,47 \mu\text{m} \quad (30)$$

Distance sur laquelle les excitations n'ont pas eu le temps de diffusion en 10 ns (29).

- Les polymères sont suffisamment dilués (5 %) et le squelette suffisamment isolé de l'environnement par ses 90 % de groupes latéraux (eq. 8) pour que les sauts d'excitation entre chaînes soient rares. Ce qui se manifeste aussi par la forte anisotropie de conduction des empilements compacts [122,136].



La décroissance de la mémoire polarisée est donc gouvernée par une diminution du nombre d'espèces excitées à deux photons et un complément d'expériences permettra de clarifier le processus. A part le piégeage sur des défauts, deux types de recombinaison sont en effet envisageables dans les systèmes quasi-illimités que sont les macro-molécules et les semi-conducteurs :

- La recombinaison mono-moléculaire pour laquelle l'excitation retourne spontanément à l'état de base.

- La recombinaison bi-moléculaire pour laquelle l'excitation disparaît, suite à la collision avec une autre excitation du même type [161].

Le deuxième processus intervient à fort taux d'excitation. Or nous vérifions expérimentalement (fig. 22, paragraphe suivant) que la dépendance en intensité du signal de la mémoire de polarisation à 600 ps est identique à celle des oscillations acoustiques et à celle de la réponse rapide à haute intensité (effet du cinquième ordre). Le taux d'excitation ne sature donc pas et il reste toujours caractéristique d'un processus à deux photons dont la relaxation est indépendante de l'intensité entre 1 et 3 GW cm<sup>-2</sup>.

Néanmoins, si la durée de vie des espèces excitées est supérieure à la durée des impulsions (33 ps) et si le rendement quantique d'excitation du fond vaut un, l'absorption à deux photons de 30 % de la pompe à 3 GW cm<sup>-2</sup> dans un gel à 5 % représente une excitation pour 75 monomères au total, mais une pour 15 monomères (~ 75 Å de polymère) en tenant compte de l'isotropie du gel (eq. II.B.34). Avec un tel taux d'excitation, voisin de un par chromophore, le polymère serait donc proche de la saturation si les espèces ne relaxaient pas plus rapidement. La décroissance multiexponentielle de la figure 19 suit en effet assez bien une recombinaison en :

$$t^{-\alpha} \quad \text{avec} \quad \alpha = 0,3 \pm 0,1 \quad (31)$$

où l'erreur provient du choix de l'origine des temps [62]. Ces lois de puissance se manifestent dans d'autres circonstances pour le retour à l'équilibre des excitations dans les polymères conjugués, depuis les échelles femtosecondes [162] jusqu'aux échelles microsecondes [144, 163]. Elles sont caractéristiques des processus de diffusion à une dimension [164] et semblent devoir s'expliquer en termes de marches aléatoires en présence de désordre [165]. Ces lois représentent une distribution continue de temps de relaxation exponentiels  $\tau$  tels que [88] :

$$t^{-\alpha} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{\infty} \frac{e^{-t/\tau}}{\tau^{\alpha+1}} d\tau \quad (32)$$

avec  $\Gamma(\alpha) \approx 3$  pour  $\alpha = 0,3$ . Il est donc vraisemblable que le temps de décroissance initial des espèces excitées soit nettement plus court que la durée de nos impulsions. L'étude femtoseconde de la durée de vie des excitations à un photon dans différents polydiacétylènes met ainsi en évidence des temps de relaxation de l'ordre de la picoseconde [91, 166, 167]. Compte tenu du filtrage temporel qu'opère une durée d'impulsion finie (cf. II.D.86), c'est tout à fait compatible avec la loi de décroissance (31, 32) que nous observons (cf. Annexe 3).

Le paragraphe suivant lève le doute quant à la part que prennent relaxation mono-moléculaire et piégeage dans le processus observé sur la figure 19.

#### III.C.4 - Effet d'un champ statique

Nous avons pu montrer (§ III.A.4) que les gels rouges de 4 BCMU sont photoconducteurs par absorption de deux photons à 1.17 eV, avec un

rendement  $r$  de collection des charges voisin de  $10^{-4}$  par photon absorbé (11) sous une polarisation de  $3 \cdot 10^4$  V/cm. Avec l'anisotropie de conduction ( $> 100$ ) [136] qui contraint les charges à migrer le long de chaînes dont la longueur ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) [116] est courte devant la distance inter-électrodes ( $150 \mu\text{m}$ ), on a donc vraisemblablement affaire à un fort rendement quantique de création des charges.

Nous avons donc étudié l'effet d'un champ électrique continu  $E_{cc}$  en conjugaison de phase. Le polymère, un gel de 4 BCMU à 100 g/l dans DMA (pour améliorer le rapport signal sur bruit) est contenu dans une cellule de  $150 \mu\text{m}$  à faces d' $\text{In}_2\text{O}_3$  identique à celle des mesures de photoconductivité (fig. 6a). Une tension pulsée de 4500 volts est déclenchée par une chaîne de transistors à avalanche (alimentation de Q-switch Quantel) et synchronisée avec une impulsion laser sur deux. On enregistre le signal successivement avec et sans champ appliqué sur l'échantillon. Le créneau de haute tension de  $10 \mu\text{s}$  est déclenché  $1 \mu\text{s}$  avant le tir laser afin d'éviter la détection des parasites électriques géants émis par la décharge. Dans un premier temps, la cellule est presque perpendiculaire aux directions de propagation des impulsions laser, si bien que le champ  $E_{cc} \approx 3 \cdot 10^5$  V/cm est aussi perpendiculaire aux polarisations lumineuses.

La figure 20 montre l'effet de  $E_{cc}$  à travers la lecture du réseau d'indice de pas large en configuration xyxy (fig. 20a) identique à celle de la figure 16 et en configuration yyyy (fig. 20b) où toutes les polarisations sauf celle de  $E_{cc}$  sont parallèles. Le champ  $E_{cc}$  induit une augmentation générale du signal de 20 à 30 % pour la réponse cohérente (retard 0) et pour la réponse acoustique (retard 3 ns). Il n'y a aucun effet avec une cellule remplie du solvant seul et dans le gel, nous constatons une augmentation de 10 % de l'absorption non-linéaire de la pompe 1 sous l'action de  $E_{cc}$  [62]. La variation générale du signal de la



figure 20 est donc simplement liée à l'augmentation d'absorption à deux photons provoquée par le mélange des états pairs et impairs déjà observé lors d'expériences d'électro-réflectance dans les cristaux [168]. Le facteur deux en conjugaison de phase est lié à la mesure de  $\delta n^2$  (II.A.19). L'effet d'ensemble de  $E_{c_c}$  est plus grand sur la figure 20b (yyyy) que sur la figure 20a (xyxy) à cause de l'unidimensionnalité des chaînes qui impose, le champ agissant formellement à travers une  $\chi^{(5)}$  effectif (§ II.B) :

$$\chi_{yyyyzz}^{(5)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega, 0, 0) = 3 \chi_{xyxyzz}^{(5)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega, 0, 0) \quad (33)$$

La réponse lente à 100 ps est plus que triplée par le champ électrique (fig. 2). Cela peut a priori refléter plusieurs processus :

- En configuration de porte Kerr où nous inclinons la cellule à  $45^\circ$  de la direction de propagation d'un faisceau test  $E_t$  entre polariseurs croisés, afin que  $E_{c_c}$  ait une composante polarisée à  $45^\circ$  de  $E_t$ , le champ  $E_{c_c}$  induit une rotation de la polarisation de  $E_t$  inférieure à  $10^{-2}$  rd correspondant à une non-linéarité Kerr  $\chi_{\omega=0}^{(3)} \simeq 10^{-11}$  ues [169]. La dépolarisation induite par  $E_{c_c}$  ne peut donc avoir d'action particulière sur le fond observé et en effet, le temps caractéristique de rotation des pelottes de 4 BCMU en solution est voisin de 0,1 s ( $\gg 1 \mu\text{s}$ ). [170]

- Le couplage électro-calorique [68] est une source à l'équation de Navier-Stokes (II.C.45) en :

$$\frac{\varepsilon_0 E^2}{2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_e \Delta T \quad (34)$$

$E_{c_c}$  induit donc un effet qui en considérant que tout le fond de signal observé est dû à un échauffement confiné le long des chaînes (possibilité déjà évoquée lors de la discussion sur la non-linéarité de la forme rouge au § III.B.4) demeure  $10^5$  fois plus faible que celui que nous observons



(figure 20).

- Le champ  $E_{cc}$  met donc en évidence la nature chargée des excitations unidimensionnelles créées par absorption à deux photons et testées aux temps longs en conjugaison de phase [54, 62, 64]. Il s'agit vraisemblablement de paires électron-trous ou plutôt, puisqu'on a affaire à des polymères conjugués, de polarons-anti-polarons [121] qui produisent le photo-courant mis en évidence § III.A.4.

Pour calibrer les deux expériences de la figure 20 ensemble, nous avons utilisé la propriété de symétrie sphérique du réseau d'oscillations acoustiques (II.B.40) qui leur fait oublier la polarisation de l'excitation en dehors de l'artefact cohérent au maximum de signal vers 3 ns :

$$\chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} \quad (t \neq 0) \quad (35)$$

On remarque ainsi l'accroissement de signal d'un facteur  $\sim 30$  pour la réponse rapide et  $\sim 15$  pour la réponse des espèces chargées en passant de la configuration  $xyxy$  à  $yyyy$ . Il est dû à l'unidimensionnalité de l'effet lié aux chaînes qui pour un effet  $\chi^{(5)}$  prédit un facteur théorique de 25 (III.B.37).

Pour la mémoire de polarisation (fig. 21) l'augmentation relative de signal par le champ  $E_{cc}$  est uniforme sur toute la gamme de temps étudiée dans les deux configurations de réseaux larges de polarisation possibles :  $yyxx$  et  $xyyx$ . On observe un doublement du signal entre 0,1 et 5 ns. On en déduit que le champ électrique  $E_{cc}$  augmente la quantité de charges initialement créées d'un facteur  $\sim \sqrt{2}$  et qu'il n'a ensuite plus d'effet notable sur leur durée de vie, bien qu'il en ait toujours sur la photoconductivité résolue en temps [138, 143, 144].

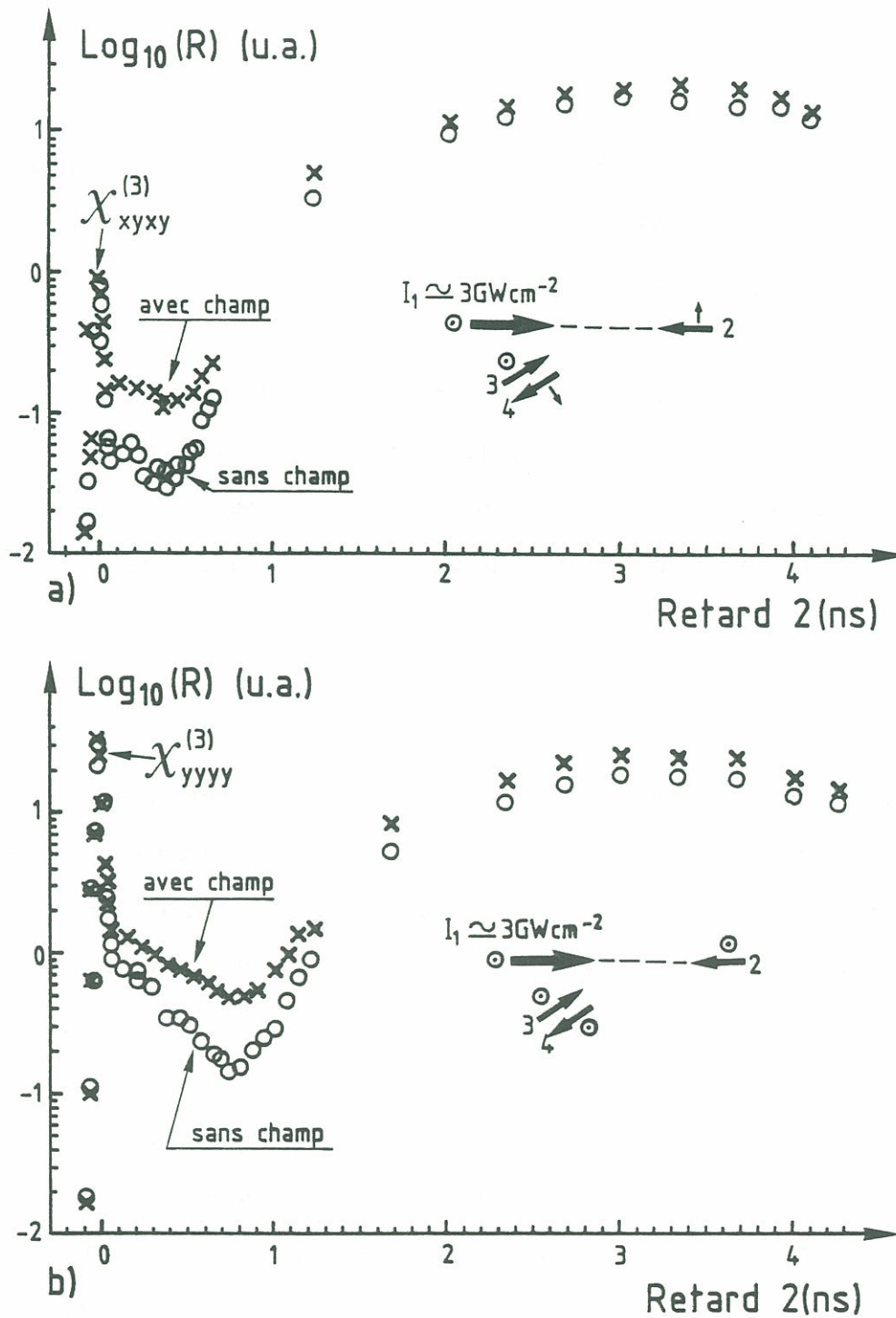


Figure 20 : Effet d'un champ de  $3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$  ( $\neq z$ ) sur la lecture du réseau d'indice large : configuration  $xyxy$  (a) et  $yyyy$  (b). Le signal est mesuré alternativement avec champ (X) et sans champ (O). L'échantillon est un gel à 100 g/l de DMA dans une cuve de  $150 \mu\text{m}$  à faces d' $\text{In}_2\text{O}_3$  (cf. fig. 6a). Les échelles verticales sont calibrées l'une sur l'autre avec l'oscillation acoustique insensible à la polarisation de lecture du réseau.

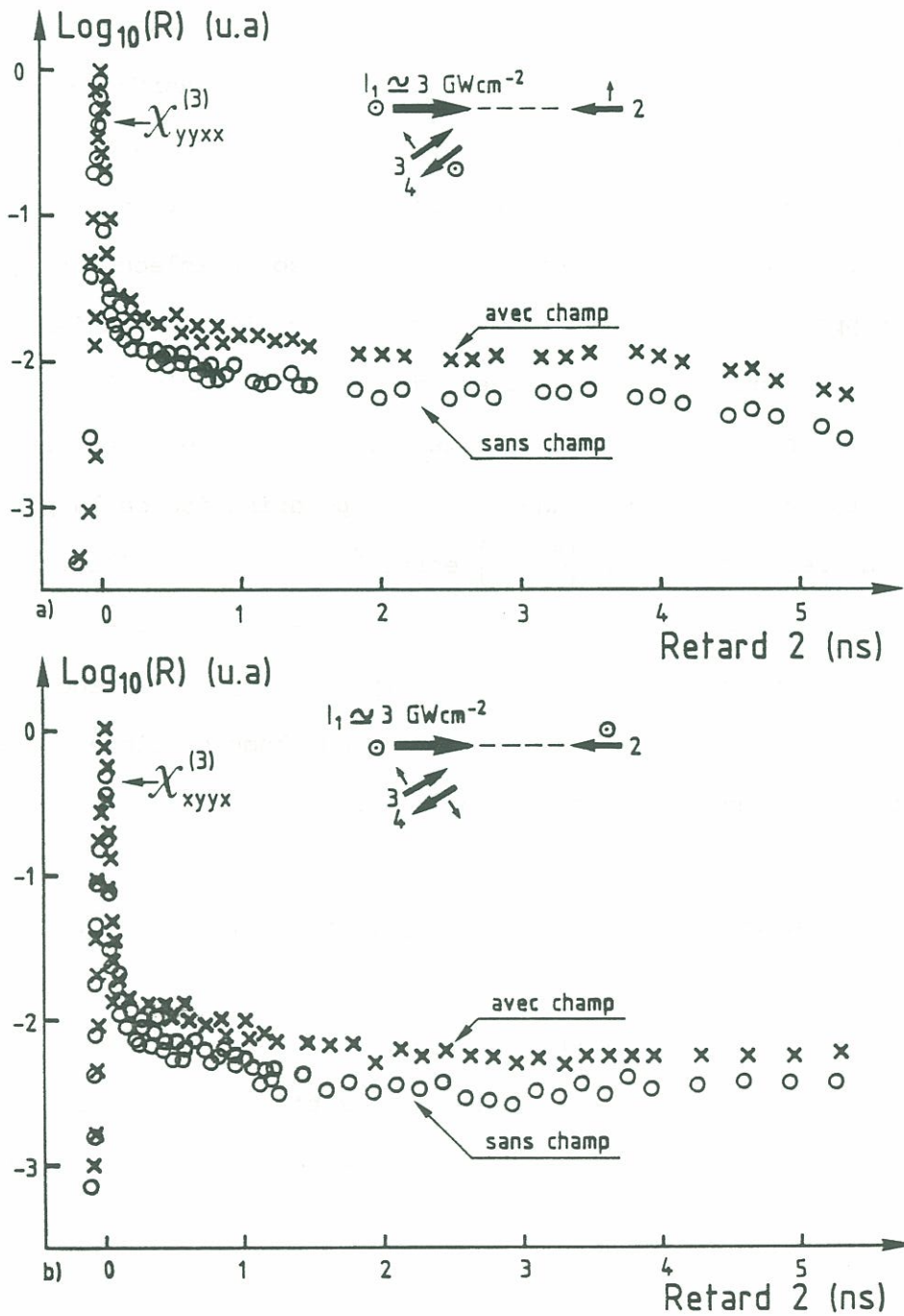


Figure 21 : Effet du champ sur la lecture du réseau large de polarisation en configuration  $yyyx$  (a) et  $xyyx$  (b). La similitude des figures est encore le reflet de l'unidimensionnalité. La photodiode  $PD_2$  corrigeant les effets géométriques du retard  $R_2$  (fig. 2) n'a pas été utilisée.



En comparant la dépendance en intensité  $I_1$  du signal des espèces chargées à 600 ps et du signal cohérent à  $t = 0$  dans la configuration  $xyyx$  (fig. 22), on constate qu'à toutes les intensités accessibles, c'est essentiellement sur la mémoire de polarisation que se manifeste  $E_{cc}$ . De plus, l'effet du champ sur les espèces chargées est indépendant de l'amplitude du signal, donc de leur nombre, ce qui prouve aussi que le chauffage électrocalorique (34) et la recombinaison bimoléculaire (§ 3) n'ont aucun rapport avec cette expérience. Avec l'alimentation haute tension pulsée dont nous disposons, il est difficile de varier l'amplitude du champ  $E_{cc}$ . Nous avons donc incliné la cellule d'un angle  $\theta$  dans le plan vertical constitué du vecteur d'onde et de la polarisation de la pompe 1 intense, afin de réduire l'angle  $\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$  entre  $\vec{E}_1$  ( $\not\parallel y$ ) et  $\vec{E}_{cc}$  ( $\not\parallel z$ ). Pour  $\theta = 30^\circ$ , l'effet de  $E_{cc}$  sur le fond de la figure 20 a est multiplié par 3 par rapport à  $\theta = 0$ . Pour  $\theta = 45^\circ$ , il est multiplié par 5. C'est encore une manifestation de l'unidimensionnalité de l'effet du champ statique qui agit formellement à travers un  $\chi^{(7)}$  effectif vérifiant :

$$\chi_{xyyyxyyy}^{(7)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega, \omega, -\omega, 0, 0) = 5 \chi_{xyyyxyzz}^{(7)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega, \omega, -\omega, 0, 0) \quad (36)$$

Augmenter l'angle  $\theta$  revient à augmenter l'amplitude de  $E_{cc}$  projetée sur les chaînes excitées par  $E_1$ . Comme l'ont déjà constaté d'autres auteurs, un champ de  $5 \cdot 10^4$  V/cm ne produit aucun effet sur les variations d'indice [80,159].

L'expérience prouve que le champ statique agit pendant l'étape initiale de création des charges (non résolue avec nos impulsions), en s'opposant à la recombinaison spontanée. On parle de recombinaison géminée lorsqu'il s'agit de paires chargées [144] : le champ  $E_{cc}$  les stabilise en s'opposant à l'attraction coulombienne qui les lie toujours immédiatement après excitation. Nous pouvons tester à ce propos les prédictions du modèle



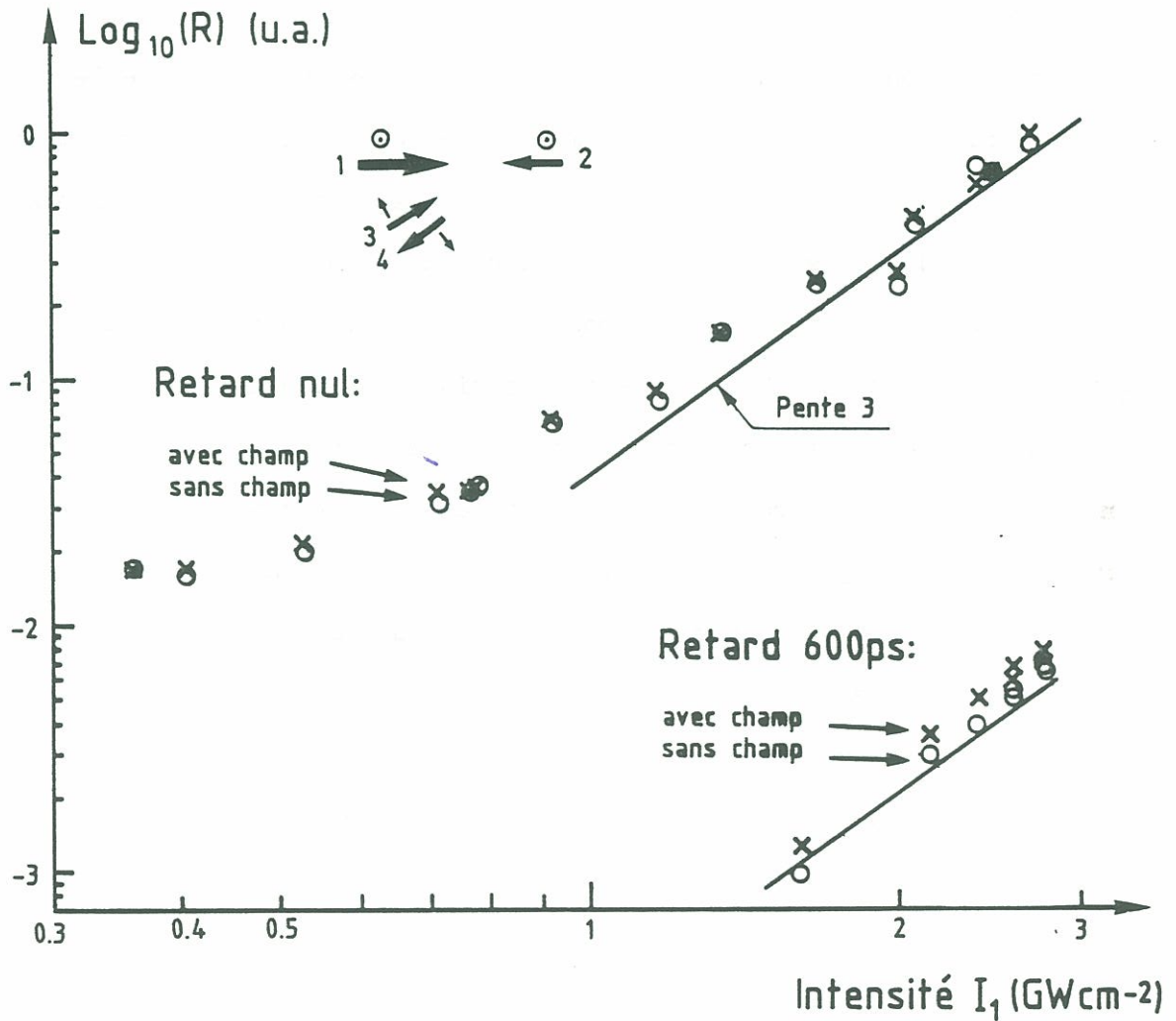


Figure 22 : Comparaison des dépendances en intensité du signal conjugué en configuration xyxx à  $t = 0$  et 600 ps : avec champ (X) et sans champ (O). Les deux droites de pente 3 en échelles logarithmiques indiquent un effet du 5ème ordre.

de recombinaison géminée de Onsager tel qu'il a pu être appliqué dans sa version 3-dimensions à champ nul et dans sa version 1-dimension à champ fort, pour interpréter les résultats de photoconductivité dans les cristaux de PTS [171] : ce modèle statistique suppose que les paires dont l'énergie cinétique (agitation thermique) est supérieure à l'énergie de liaison coulombienne échappent à la recombinaison géminée [172]. Il exprime le rendement de photo-crédation comme une fonction exponentielle de leur séparation initiale  $d$  et de la température. En reprenant les résultats de Siddiqui [171] on voit qu'à 300 K, une augmentation du rendement de création de  $\sqrt{2}$  (fig. 21) sous l'action d'un champ de  $2 \cdot 10^5$  V/cm (projeté sur les chaînes excitées), correspond à une séparation initiale des charges  $d \approx 40 \pm 20$  Å et à un rendement quantique de création  $r = 10^{-2} \pm 50$  %. Cette séparation initiale (5 à 10 monomères) est voisine de la taille de la fonction d'onde électronique de l'état excité estimée par des calculs de chimie quantique [61,97], ce qui révèle que l'exciton une fois séparé est stable. A partir du simple modèle de Drude de polarisabilité des charges libres exposé en annexe 1, on estime que le signal à 100 ps correspond à la diffraction par quelques  $2 \cdot 10^{16}$  paires/cm<sup>3</sup>. Avec les  $2 \cdot 10^{18}$  photons absorbés par cm<sup>3</sup> à chaque tir laser, on a donc un ordre de grandeur du rendement de création des paires :

$$r \approx 2 \cdot 10^{-2} \tag{37}$$

Il est en remarquable accord avec le modèle de Onsager "modifié", [171] bien que ce dernier soit l'objet de nombreuses controverses [143-145].

Revenant à l'analyse du processus de décroissance du signal (figure 19, § III.C.3), on sait à présent que la recombinaison mono-moléculaire géminée ne se produit que pendant le temps d'excitation. Après 100 ps, elle est donc vraisemblablement contrôlée par le piégeage des

espèces chargées sur des défauts profonds. Les charges dans les polymères semi-conducteurs sont en général associées à des déformations majeures du squelette carboné, consécutives à la rupture des liaisons  $\pi$  provoquée par l'excitation (polarons) [173]. On conçoit donc que tout défaut de structure du polymère puisse les immobiliser et leur faire perdre la polarisabilité ( $\delta n$ ) qui permet de les détecter en conjugaison de phase (II.D.86).

La borne supérieure que nous avons donnée au coefficient de diffusion  $D$  (29) permet d'estimer la mobilité  $\mu$  des charges le long des chaînes de 4 BCMU. A partir de la relation d'Einstein : [172]

$$D = \mu kT/e \quad (38)$$

$$\text{on a : } \mu \leq 0,1 \text{ cm}^2/\text{V/s} \quad (39)$$

(les charges atteignent à peine 300 m/s sous le champ  $E_{c_c}$ ).

Elle est d'un ordre de grandeur plus faible que la mobilité déduite d mesures de temps de vol des photo-courants dans les cristaux de PTS ( $5 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ ) [143]. Il semble que la cause soit à rechercher dans la moins bonne conjugaison de la forme rouge et dans le désordre de structure régnant dans les gels, comme l'indiquent la dynamique de relaxation contrôlée par piégeage que nos expériences mettent en évidence et la phase  $\varphi \simeq 110^\circ$  de la polarisabilité des paires (25) dans le cadre d'un modèle d'électrons libres [8].

Alors qu'en conjugaison de phase il faut un champ de  $3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$  pour doubler le signal, la conductivité photo-induite est doublée par un champ de  $3 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$  (fig. 8, § III.A.4). D'après nous, le premier effet est associé à une augmentation du rendement  $r$  de photocréation (37), le



deuxième effet est donc associé à une augmentation de l'aptitude des charges créées à être collectées aux électrodes, ce qui répond à la question soulevée par l'observation de la figure 8 (fin du § III.A.4). C'est là un des apports principaux de notre expérience : elle fournit une information locale et instantanée sur la présence effective des charges le long des chaînes (c'est une grandeur intrinsèque), alors que pour créer des photo-courants, les charges doivent vivre longtemps et parcourir de longues distances à travers de nombreux pièges et barrières de potentiel dépendant de l'échantillon étudié. De plus, en appliquant une haute tension pulsée un tir laser sur deux, nous garantissons la présence du champ  $E_c$  dans la région sondée en conjugaison de phase. Il est clair que ça n'est pas le cas autrement, à cause des charges qui en migrant, créent des polarisations internes négatives comme on le voit à l'occasion d'expériences de génération d'harmonique deux sous champ [26, 141].

### III.C.5 - La non-linéarité induite

Il est temps à présent de revenir à l'origine de la non-linéarité rapide d'ordre élevé que nous observons en conjugaison de phase picoseconde (§ III.B). En réponse à la question soulevée en introduction par l'analyse de la figure 14 (§ III.C.1), la présence du fond chargé ne peut pas expliquer l'effet picoseconde par la seule prise en compte de l'artefact cohérent qu'il produit à délai nul, en effet :

- Nous avons mesuré une non-linéarité rapide à partie réelle positive (23) à haute intensité au § III.B.3, alors que celle du fond, mesurée au § III.C.2 est négative (25). On ne voit pas d'interférences en passant de l'une à l'autre [40] (fig. 14 et 19) car d'une part, les deux effets ont une partie imaginaire positive importante et d'autre part, la partie réelle de  $\chi^{(3)}$  à basse intensité est aussi négative (22).

- Le champ électrique  $E_c$  exalte sélectivement le signal du fond



(fig. 20).

- La non-linéarité rapide de la figure 14 est d'ordre élevé ( $\geq 7$ ) alors que la lecture de la mémoire à 160 ps de délai est linéaire en  $I_2$  de 0,1 à 1 GW cm<sup>-2</sup> (non représenté). De même, en mesurant l'absorption induite par une pompe à 1064 nm de 3,5 GW cm<sup>-2</sup> dans le gel à 50 g/l dans DMA en fonction du délai pompe-sonde, nous constatons aussi que la partie imaginaire de la réponse lente est positive (eq. 25 :  $\varphi \approx 110^\circ$ ), induisant une absorption de 10 % sur la sonde, mais qu'elle reste linéaire par rapport à l'intensité de sonde entre 0,1 et 1.5 GW cm<sup>-2</sup>, alors que celle-ci a déjà une intensité suffisante pour être auto-absorbée de 10 % environ [86].

Ainsi, les espèces chargées créées par absorption à deux photons produisent bien une variation d'indice imaginaire, mais elles répondent linéairement et ne parviennent donc pas à justifier une non-linéarité d'ordre supérieur à 5. Afin de vérifier ce point en conditions réelles de conjugaison de phase, nous proposons une expérience de type pompe-sonde du  $\chi_{eff}^{(3)}(I)$  (fig. 23a), destinée à l'étude de la dynamique d'une non-linéarité  $\chi^{(7)}$  induite (§ III.B.4). La sonde teste la conjugaison de phase en polarisations parallèles (yyyy) à basse intensité (0,3 GW cm<sup>-2</sup>) de la solution à 5 g/l dans DCB. La pompe ( $I_0 = 2.5$  GW cm<sup>-2</sup>, //y) excite le polymère dans ses états de haute intensité (supposés conduire au  $\chi^{(7)}$  étudié) à différents délais par rapport à la sonde (fig. 23b). Au délai nul, la pompe extérieure  $I_0$  accroît le signal conjugué d'un facteur 20, l'effet est donc présent. Par contre, lorsque la pompe est avancée de plus de 60 ps, elle n'induit aucun effet visible (< 20 %). L'artefact cohérent vaut 18 dans la configuration étudiée :

$$\chi^{(7)} E_0 E_0 E_0^* E_0^* E_1 E_2 E_3^* \quad (40)$$

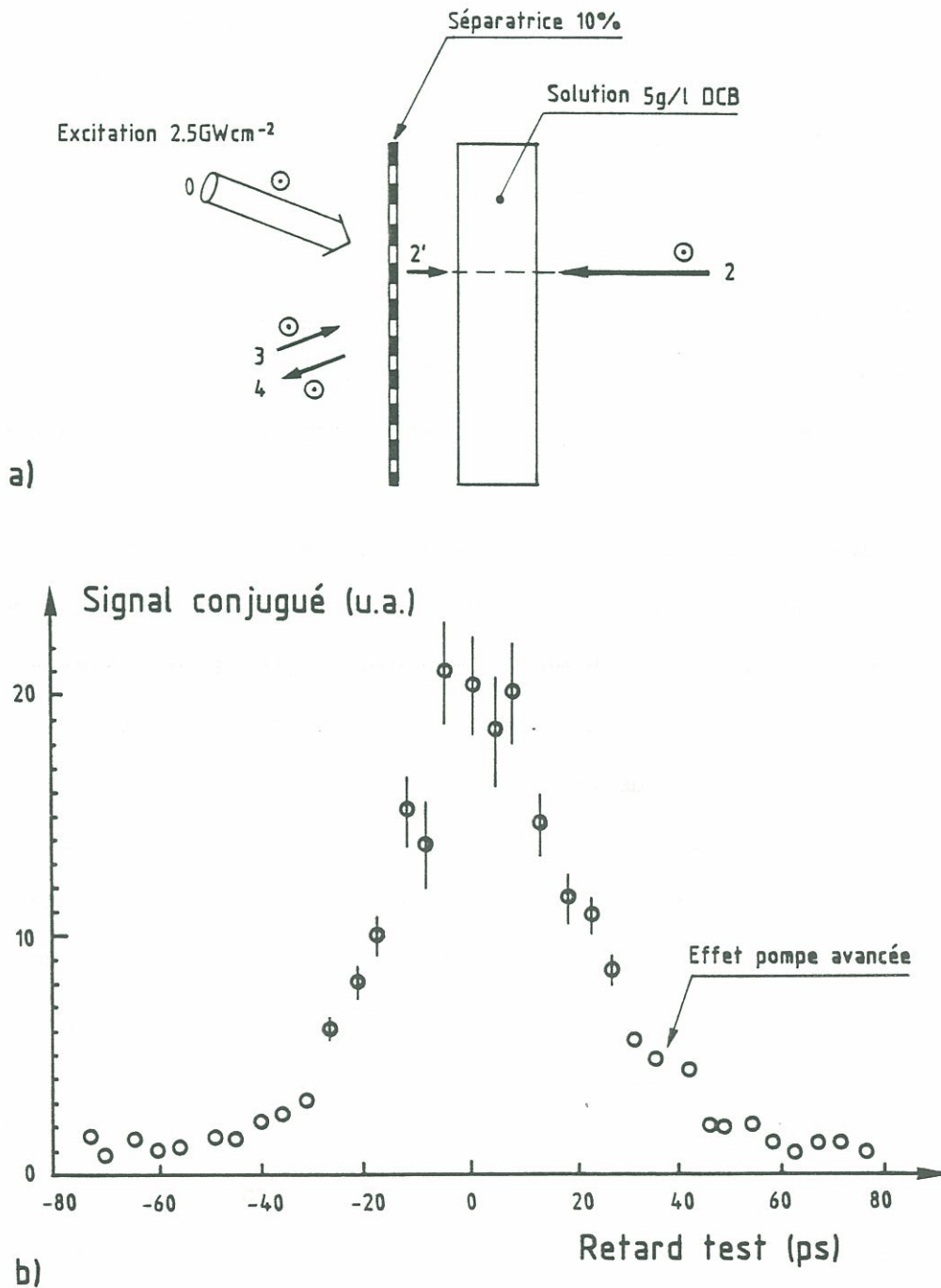


Figure 23 : Conjugaison de phase sous excitation par une pompe externe  $I_0 = 2,5 \text{ GWcm}^{-2}$ . Le dispositif de test du  $\chi^{(3)}$  induit ( $I_2 + I_3 \approx 0,3 \text{ GWcm}^{-2}$ ) utilise la réflexion de 10 % de la pompe 2 sur une lame couverte d' $\text{In}_2\text{O}_3$  pour créer la pompe 2' (a). La mémoire de non-linéarité se manifeste par une dissymétrie de la réponse à 40 ps (b). Les barres verticales donnent l'intervalle de confiance à 70 %.

Si les espèces vivant plus de 100 ps induisaient l'effet (40), le signal serait accru d'environ 50 % lorsque la pompe est avancée, il n'en est donc rien. La dissymétrie de la réponse laisse néanmoins présager qu'il existe un état peuplé par l'excitation à deux photons qui amplifie la non-linéarité et dont la durée de vie vaut :

$$\tau \simeq 50 \pm 40 \text{ ps} \quad (41)$$

Il est vraisemblable qu'après 100 ps, ce même état ait relaxé vers les espèces chargées du § III.C.4, relaxation durant laquelle il est sensible à l'action d'un champ électrique statique.

L'existence d'un tel état "intermédiaire" amplifiant l'absorption à deux photons en créant un  $\chi^{(7)}$  imaginaire répond à notre problème et de plus :

- En étudiant spectralement l'absorption à deux photons de cristaux de PTS, Lequime et Hermann [80] conclurent à l'existence d'une absorption induite en milieu de bande servant d'étape relais à l'absorption à deux photons devenue doublement résonante (ou à une double absorption à un photon).

- Par la méthode pompe/sonde d'ellipsométrie non-linéaire présentée en annexe 4 [86], nous observons des absorptions qui s'étendent vers l'infrarouge au-delà de 900 nm et dont le spectre se structure autour de 820 nm aux délais supérieurs à 100 ps, leur indice devenant comparable à celui du fond.

- On peut se convaincre que de telles espèces justifient la phase de  $\chi^{(3)}$  à  $3 \text{ GW cm}^{-2}$  (23) simplement en remplaçant le paramètre  $\Delta_1$  d'écart à la résonance à un photon dans (II.D.69) par le terme imaginaire correspondant à une absorption de milieu de bande.

Le point qui demeure obscur dans la non-linéarité induite mise en évidence est le passage de l'étape intermédiaire vivant moins de 100 ps (41) à l'étape relaxée photo-conductrice. Un tel type d'effet a déjà été discuté par Flytzanis [27] et il semble que la réorganisation du réseau d'atomes de carbone consécutive aux photo-excitations des polymères soit à l'origine de la différence entre le comportement aux temps courts et aux temps longs testé avec nos impulsions de 33 ps. La cinétique est sans doute liée au temps que met l'excitation pour se localiser sur la chaîne ou temps de création d'un défaut de structure tel que (II.D.85) [174]. Un tel phénomène ne variant pas la force d'oscillateur (Annexe 4) a l'avantage d'expliquer la cinétique observée en ne mettant en jeu qu'un seul type d'excitations [175]. D'autres groupes envisagent par ailleurs d'attribuer toute la non-linéarité des polymères aux défauts de conjugaison [176].



### III.D - ETUDE D'UN MILIEU DENSE : LES CRISTAUX DE PTS

#### III.D.1 - Introduction

L'étude de la conjugaison de phase dans les cristaux de PTS nous permettra de tester plus en détail les effets liés à l'absorption à deux photons. Le PTS permet de faire croître des mono-cristaux de grandes tailles constitués d'un empilement compact de chaînes parallèles (§ III.A.3). De plus, la conformation plane obtenue donne accès pratiquement aux chaînes de polydiacétylène les mieux conjuguées, ce qui en fait un des matériaux organiques ayant les plus forts coefficients  $\chi^{(3)}$  [21, 56, 98]. Nous avons d'autre part mis en évidence (§ III.B) la particularité remarquable qu'en régime picoseconde d'absorption à deux photons, la non-linéarité de mélange à quatre ondes dégénéré des formes rouges et des formes bleues (spectralement analogues au PTS) s'accroît de près d'un ordre de grandeur avec l'intensité lumineuse excitatrice. Comme les cristaux de PTS supportent des flux lumineux supérieurs à  $10 \text{ GW cm}^{-2}$  en régime picoseconde dans le proche infrarouge [80], alors que ça n'est pas le cas des couches minces bleues et qu'il est difficile (voir impossible) de dépasser une concentration de 10 % avec les gels de BCMU (et on perd  $1/5$  sur l'isotropie 3D de  $\chi^{(3)}$ ), le PTS représente une ouverture séduisante vers l'obtention d'effets géants en conjugaison de phase picoseconde.

Les résultats obtenus à  $3 \text{ GW cm}^{-2}$  dans les solutions rouges (§ III.B.3) conduisent à extrapoler une non-linéarité :

$$\chi_{\text{idéal}}^{(3)}(3 \text{ GWcm}^{-2}) \simeq \chi^{(7)} I^2 \simeq 3 \cdot 10^{-9} \text{ ues} \quad (42)$$

ce qui rend l'effet équivalent à celui de la résonance à un photon ( $9 \cdot 10^{-9}$  ues à 650 nm) [98].

### III.D.2 - Réponse picoseconde

Pour une intensité de pompes  $I_1 + I_2 = 120 \text{ MW cm}^{-2}$ , la réponse du polymère apparaît pratiquement instantanée (fig. 24). Grâce à un filtrage spatial efficace, on obtient un rapport signal sur bruit de 20 bien que ces matériaux diffusent environ 80 % de la lumière. Tous les faisceaux sont ici polarisés verticalement dans une direction parallèle aux chaînes (yyyy). En tournant le cristal à  $90^\circ$ , le signal est réduit d'environ  $10^3$ , ce qui atteste qualitativement de l'anisotropie des chaînes (résultat sans doute limité par la dépolarisation des faisceaux [21]). La réflectivité  $\mathcal{R} \simeq 1\%$  est obtenue sur la figure 24 pour un cristal d'épaisseur  $L \simeq 300 \mu\text{m}$ . Elle est 15 fois plus grande que celle de la cuve de 1 mm de  $\text{CS}_2$ . Compte tenu des pertes ( $\alpha \simeq 100 \text{ cm}^{-1}$ ), la non-linéarité vaut donc (II.E.87) :

$$\chi_{yyyy}^{(3)} = 4 \pm 2.10^{-10} \text{ ues } (5.10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2) \quad (43)$$

Ce chiffre est compatible avec l'absorption à deux photons mesurée par Lequime et Hermann ( $\text{Im } \chi_{yyyy}^{(3)} \simeq 2.10^{-10} \text{ ues}$ ) [80], ainsi qu'avec la génération d'harmonique 3 à  $1.9 \mu\text{m}$  de Sauteret et Coll. [21] pour laquelle les résonances sont différentes ( $\chi_{(3\omega)}^{(3)} \simeq 10^{-9} \text{ ues}$ ) ou encore avec les mesures réalisées par Carter et Coll. [98] en mélange à quatre ondes dégénéré à  $700 \text{ nm}$  ( $\chi^{(3)} \simeq 5.10^{-10} \text{ ues}$ ).

Pour étudier la dépendance en intensité du signal conjugué, pompe 2 et sonde 3 sont maintenues à  $I_2 \simeq I_3 \simeq 70 \text{ MW cm}^{-2}$ . La pompe 1 varie de 50 à  $5000 \text{ MW cm}^{-2}$  par rotation de la lame  $\lambda/2$  précédant le polariseur de Glan (fig. 2). On garantit une distribution homogène d'intensité dans la zone testée en utilisant un diamètre de sonde 3 ( $0,5 \text{ mm}$ ) moitié moins grand que celui des pompes 1 et 2 et un angle  $\theta$  entre 1 et 3 voisin de  $10^\circ$  (fig.

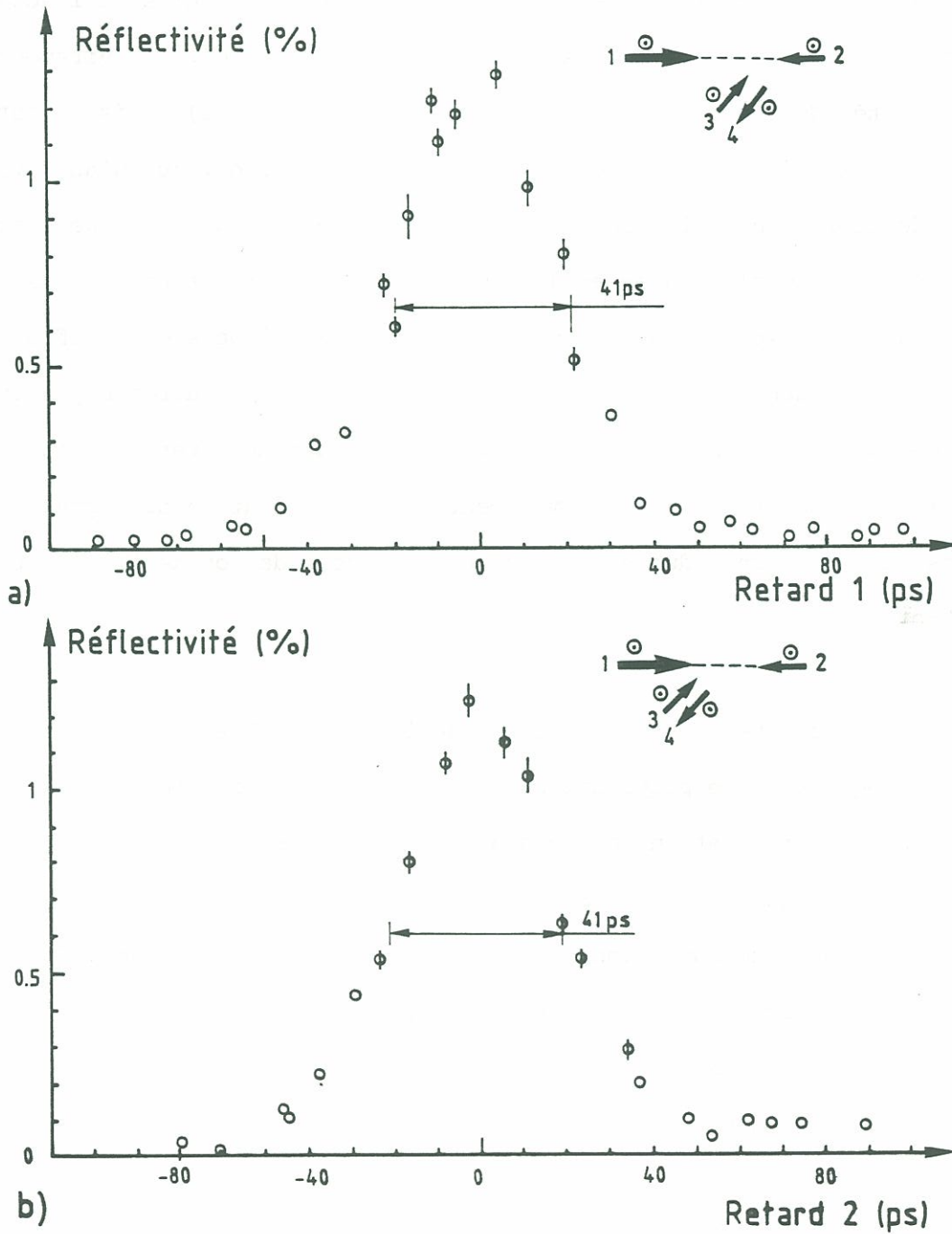


Figure 24 : Dépendance temporelle à basse intensité de pompes de la réflectivité conjuguée en configuration yyyy parallèle aux chaînes d'un cristal de PTS : avec le retard 1 (a) et avec le retard 2 (b).



II.6a). Nous travaillons au foyer d'une lentille de 2 m avec des pompes légèrement convergentes ( $10^{-3}$  rd) afin d'éviter les problèmes liés aux retours dans la cavité laser (§ III.A.2) sans trop nuire à l'accord de phase (II.A.9). Sur la figure 25, le signal s'accroît linéairement avec l'intensité de pompe jusqu'à  $I_1 \simeq 0,2 \text{ GW cm}^{-2}$  (pente 1), puis il sature à 5 % de réflectivité autour de  $0,35 \text{ GW cm}^{-2}$  et il décroît jusqu'au niveau du bruit de diffusion de la pompe vers  $I_1 \simeq 4 \text{ GW cm}^{-2}$  (pente -1). Ce tracé est réalisé sur 1200 tirs laser en 4 balayages d'intensité et nous avons reproduit la même expérience dans plusieurs cristaux d'épaisseurs différentes, les uns noyés dans la colle optique (§ III.A.3) et les autres noyés dans un liquide d'indice ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) ou à l'air libre. La grande reproductibilité du résultat et sa réversibilité montrent que la diminution du signal à haute intensité n'est pas due à une quelconque dégradation de la structure de l'échantillon.

La courbe en traits pleins de la figure 25 est obtenue en résolvant les équations de propagation en conditions d'absorption à deux photons pour notre configuration expérimentale (cf. II.E.95 et fig. II.E.6). La remontée du signal à  $4 \text{ GW cm}^{-2}$  tient à la prise en compte du niveau de bruit de pompe que nous avons mesuré dans les mêmes conditions. Notons que le seul paramètre ajustable est le coefficient  $\beta$ . La réflectivité maximum correspondant à  $\beta I/\alpha = 0,39$  est obtenue pour  $I_1 = 330 \text{ MW cm}^{-2}$ , ce qui fait une absorption à deux photons :

$$\beta = 0,12 \pm 0,02 \text{ cm/MW} \quad (44)$$

On pourrait chercher à envisager d'autres causes de saturation mais :

- Une transition photochromique telle qu'elle apparaît dans les couches bleues de 4 BCMU (§ III.B.2) ou dans les cristaux de TCDU [125,



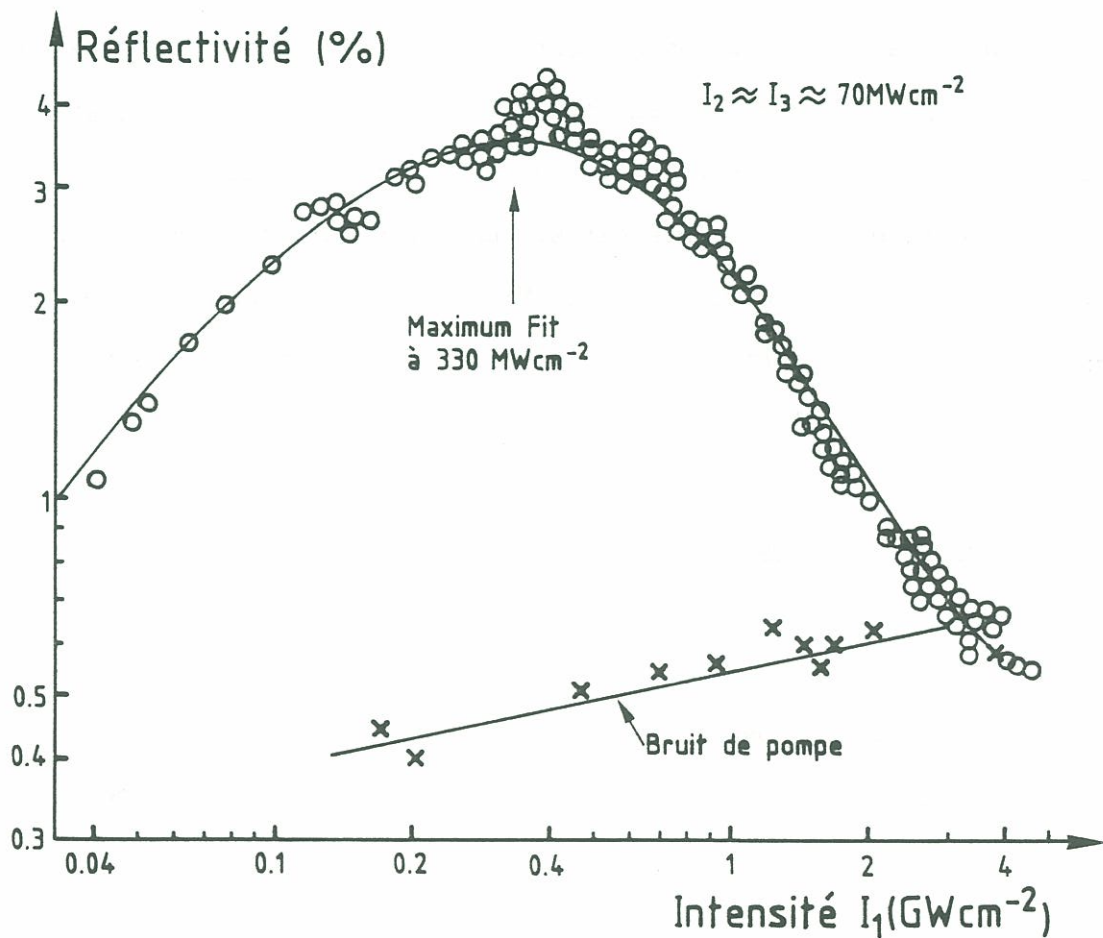


Figure 25 : Dépendance en intensité de pompe  $I_1$  de la réflectivité (0) du même cristal de PTS (fig. 24). A haute intensité, le signal rejoint le bruit induit par la diffusion de la pompe  $I_1$  (X). La courbe ajustée en trait plein tient compte du bruit de pompe. Chaque point est une moyenne sur  $\sim 10$  tirs (réalisée en fin d'expérience pour le tracé de la figure).

177] n'a jamais été observée dans le PTS que nous avons testé loin du seuil de dommage optique.

- Une saturation de la transition à deux photons telle qu'elle se produit au-delà de  $2 \text{ GW cm}^{-2}$  dans les gels rouges (Annexe 2) ou un écrantage des excitons par les charges libres tel qu'il peut se produire dans les puits quantiques [178] ne se produisent pas dans les couches minces et les gels bleus à  $0,4 \text{ GW cm}^{-2}$  (Annexe 1 et § III.B.2).

D'autre part, nous avons testé l'absorption à deux photons induite sur la sonde par la pompe  $I_1$ . La saturation du rendement de conjugaison est indiquée par une flèche sur la figure 26a et rien n'indique une saturation de non-linéarité à ces intensités. Le coefficient d'absorption à deux photons vaut ici  $\beta = 0,06 \pm 0,01 \text{ cm/MW}$  et il est identique à celui qui a été mesuré par ailleurs [80]. La figure 25 fournit un  $\beta$  deux fois plus grand (44) révélant plutôt une absorption multi-photonique.

### II.D.3 - Dépendance temporelle

En retardant la pompe de lecture 2 à haute intensité  $I_1 = 2,4 \text{ GWcm}^{-2}$ , par contraste avec les basses intensités on voit sur la figure 27a que :

- il existe une mémoire de conjugaison de phase analogue à celle des gels rouges (fig. 14),
- le signal est très dissymétrique (il ne croît plus aux retards positifs).

On en déduit que l'absorption à deux photons saturante a une durée de vie supérieure ou égale à 40 ps.

On a observé que la dépendance en intensité d'excitation  $I_1$  de la réponse lente à 100 ps était linéaire. Compte tenu de la forte absorption à

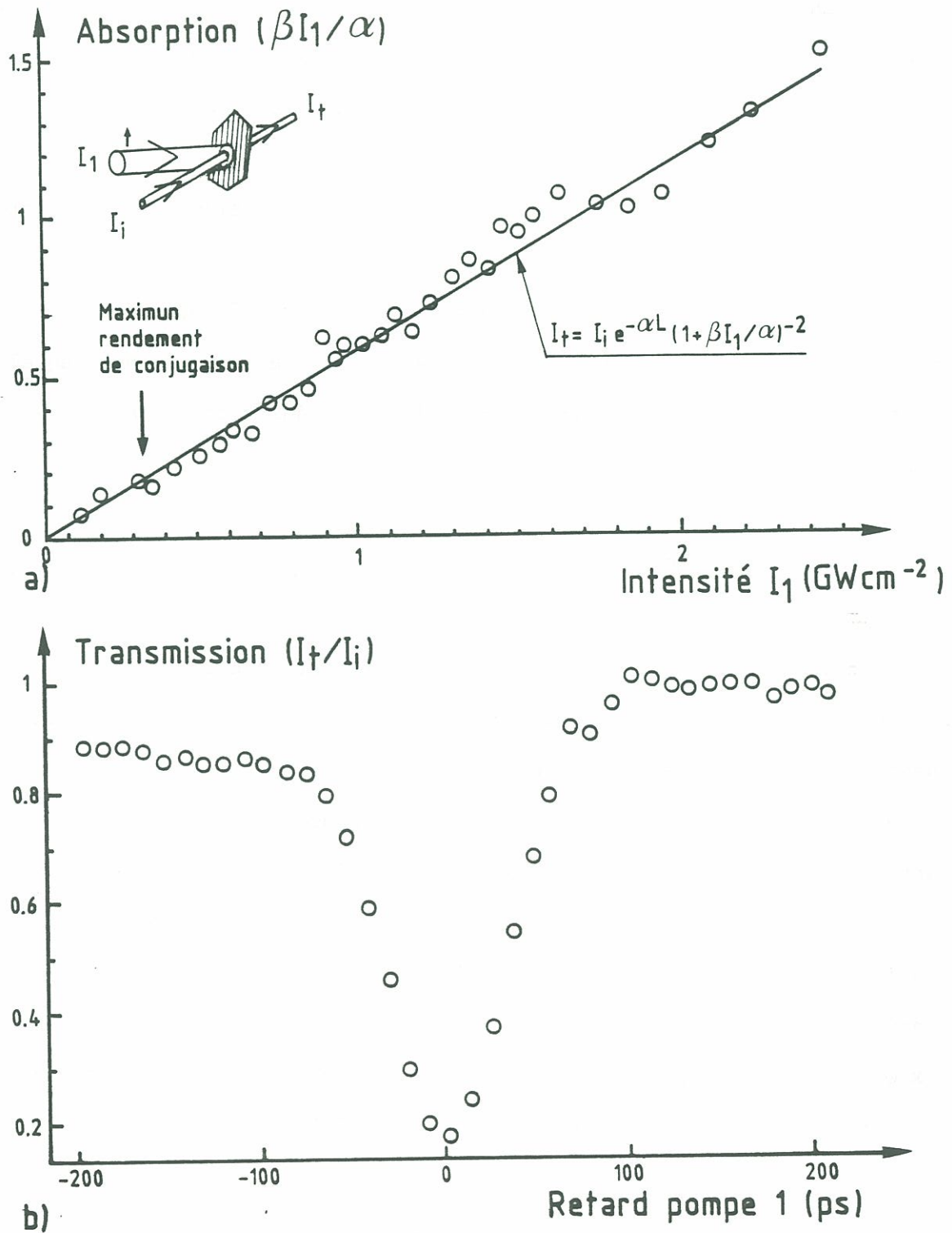


Figure 26 : Absorption induite à deux photons dans le cristal de PTS. Evolution de l'absorption normalisée avec l'intensité (a). Influence du retard à l'excitation ( $I_1 = 2.2 \text{ GWcm}^{-2}$ ) sur la transmission de la sonde ( $24 \text{ MWcm}^{-2}$ ) (b).

deux photons, on pourrait s'attendre à ce que cette dépendance soit cubique ( $\chi^{(5)}$ ). La résolution des équations de propagation (II.E.90) confirme cependant que lorsque la pompe intense n'est plus active ( $t > 30$  ps), la dépendance en intensité d'un effet à deux photons est linéaire.

Aux temps longs (ns), cette mémoire de conjugaison de phase est en partie noyée dans les oscillations acoustiques qu'il est impossible de supprimer dans les cristaux anisotropes (figure 27 b). Le minimum des oscillations est néanmoins clairement superposé à ce fond pour lequel on estime donc une durée de vie  $\tau$  (le signal produit décroissant deux fois plus vite) :

$$\tau_{\text{fond}} = 200 \pm 50 \text{ ps} \quad (45)$$

Elle est comparable à la durée de vie de l'excitation à deux photons isolée en annexe 3 lors de l'étude du réseau harmonique des gels rouges. On voit aussi qu'elle interfère constructivement avec l'oscillation acoustique et comme dans le cas des gels (figure 18b), on en déduit qu'elle introduit une partie réelle négative. Nous avons aussi mesuré l'atténuation de la sonde 3 en fonction du délai à l'excitation (figure 26 b). Nous observons alors une mémoire d'absorption (10 % entre 100 et 200 ps) révélant que la partie imaginaire de l'indice du fond est positive. La mémoire que nous attribuons aux espèces photo-conductrices en conjugaison de phase dans les gels rouges présente des caractéristiques identiques (§ III.C.4) [62].

La période des oscillations acoustiques  $T = 1300 \pm 100$  ps pour un angle pompe-sonde  $\theta = 13^\circ$  donne accès à la vitesse de propagation du son :

$$v_s = 3600 \pm 300 \text{ m/s} \quad (46)$$



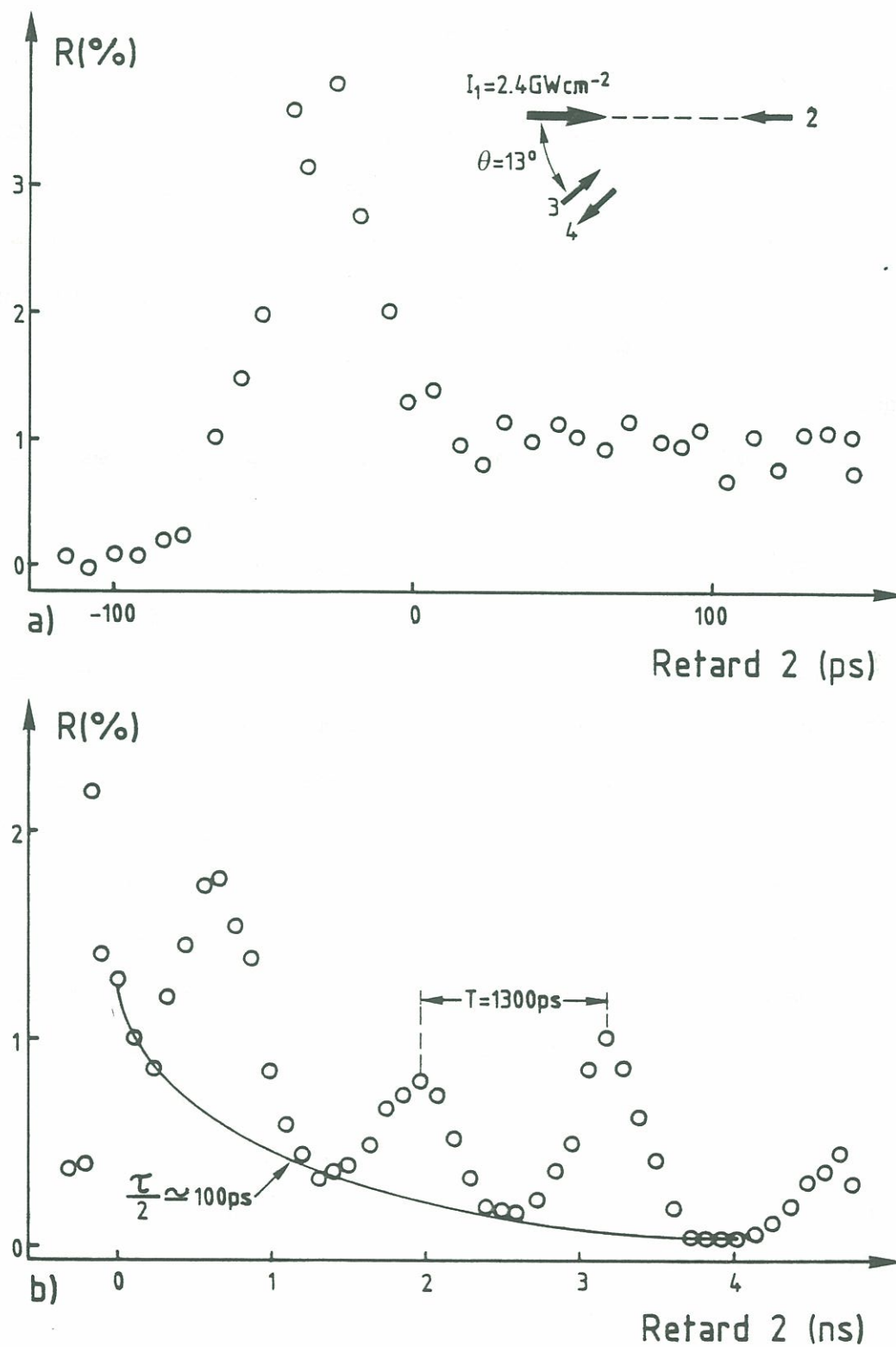


Figure 27 : Evolution de la réflectivité avec le retard 2 à haute intensité de pompe  $I_1 = 2,4 \text{ GWcm}^{-2}$  : effet aux temps courts (a) et aux temps longs (b).

mesurée le long de l'axe  $c$  du cristal, perpendiculaire aux chaînes et dans leur plan qui est la face d'entrée de nos cristaux [131]. Elle est comparable à celle qui a déjà pu être mesurée par diffusion Brillouin le long de l'autre axe  $a^*$ , perpendiculaire au plan des chaînes :  $v \simeq 3000$  m/s [179]. On accroît la fréquence et le nombre des oscillations acoustiques en portant l'angle  $\theta$  à  $23^\circ$ . On n'observe cependant pas d'atténuation de leur amplitude pendant les 5 ns testées (fig. 27b), alors que leur taux de décroissance devrait théoriquement être triplé puisqu'il s'agit d'effet thermique (II.C.55). Le fond de la figure 27 n'est donc pas directement lié à ces effets thermiques, contrairement à celui qui apparaît après 1 ns dans les gels bleus de 3 BCMU [26].

L'examen de la dépendance du signal de la figure 28a avec le retard de la pompe intense  $I_1 = 2,4$  GW cm<sup>-2</sup> révèle une dissymétrie plus flagrante que celle de la figure 27a. La saturation induite par  $I_1$  sur le signal conjugué présente une efficacité maximum lorsque la pompe est avancée de 20 ps. En fonction de l'intensité de pompe  $I_1$ , la dissymétrie temporelle de l'excitation se manifeste déjà sur la courbe tracée à  $I_1 = 0,56$  GW cm<sup>-2</sup> (fig. 28b), ce qui confirme notre interprétation en termes de propagation de la saturation du signal. En faisant l'hypothèse d'une mémoire d'absorption à deux photons activée par  $I_1$  et décroissant exponentiellement, l'étude de la convolution d'impulsions conduisant à la figure 28a montre que le délai correspondant au minimum de signal est une borne inférieure de la persistance de la mémoire non-linéaire : elle vit donc plus de 20 ps [180]. Il n'apparaît pas d'oscillations acoustiques sur la figure 28a et leur période théorique vaut  $T \approx 100$  ps. Nous y voyons deux raisons :

- l'échauffement induit par l'absorption à deux photons des faisceaux 2 et 3 (70 MW cm<sup>-2</sup> chacun) est relativement insignifiant,
- la période des oscillations "rapides" est assez petite pour que leur excitation impulsionnelle n'ait pas lieu, pour peu que la thermalisa-

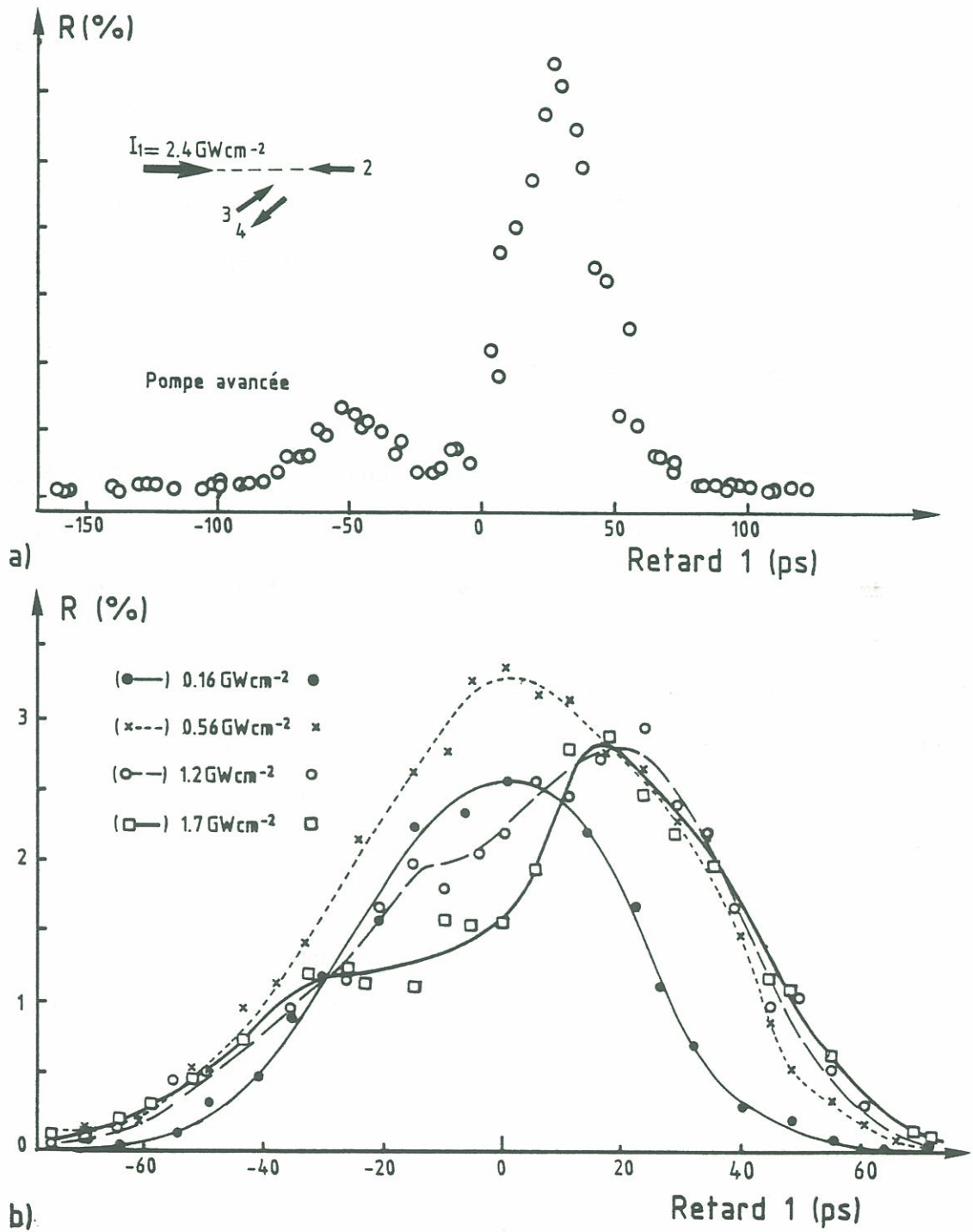


Figure 28 : Evolution de la réflectivité avec le retard 1 : à haute intensité  $I_1 = 2,4 \text{ GWcm}^{-2}$  (a) et à différentes intensités autour de l'effet de saturation (b).

tion de l'excitation soit assez lente (II.C.59,  $\tau_R \gtrsim 100$  ps).

Cette expérience montre que la mémoire d'absorption à deux photons est plus facile à identifier en conditions de saturation que lorsqu'elle exalte le signal des gels et solutions rouges. Mais elle montre aussi que la non-linéarité imaginaire positive d'ordre élevé observée dans les milieux minces au § III.B s'ajoute à l'absorption à deux photons ordinaire pour limiter le signal dans les milieux optiquement épais.

#### III.D.4 - La non-linéarité induite

Fortement absorbée (à deux photons) dans les milieux épais, la pompe intense induit une mémoire qui amplifie cette absorption. Le signal saturant dès qu'elle excède 40 % (fig. 25), nous avons là un moyen original d'investigation de la dynamique temporelle d'amplification de l'absorption à deux photons. C'est une expérience sans artefact cohérent car la saturation est due à un effet non-local de propagation (§ II.E : les faisceaux se propageant dans le même sens et en sens inverse de la sonde 3 n'ont pas des rôles équivalents).

Immédiatement après le maximum de rendement, le signal conjugué en phase  $S_0$  décroît en  $I_1^{-1}$  sur la figure 25. En accord avec (II.E.95), nous l'écrivons formellement :

$$S_0 = KI_1 / (\beta_0 I_1)^2 \quad (47)$$

En présence d'une pompe intense externe  $I_p$  stimulant l'absorption à deux photons  $\beta$  à un temps  $t$  précédant le test, on fait l'hypothèse que :

$$\beta_p = \beta_0 + \gamma I_p^2 e^{-t/\tau} \quad (48)$$



où  $\tau$  est la durée de vie (supposée) de la mémoire d'absorption. Le signal conjugué sous excitation devient :

$$S_p = S_o / \left( 1 + \frac{\gamma I_p^2}{\beta_o} e^{-t/\tau} \right)^2 \quad (49)$$

Nous avons donc reproduit dans un cristal de PTS l'expérience de conjugaison de phase sous excitation externe de la figure 23. La sonde explore la non-linéarité dans des conditions où le signal est indépendant de l'intensité des faisceaux test : pompe intense  $I_2 = 0,6 \text{ GW cm}^{-2}$  et sonde  $I_3 = 0,2 \text{ GW cm}^{-2}$  en sens inverse. Le signal conjugué est mesuré alternativement avec et sans excitation  $I_p$  en utilisant un obturateur mécanique, afin de minimiser l'influence des fluctuations du laser. En fonction du retard pompe-sonde, le pourcentage  $P$  d'atténuation induit par  $I_p$  est représenté sur la figure 29a :

$$P = 100 \cdot (S_o - S_p) / S_o \quad (50)$$

Le zéro correspond au signal non perturbé (pompe retardée). A haute intensité  $I_p = 1.8 \text{ GW cm}^{-2}$ , le signal est tellement ré-absorbé par la pome qu'on ne mesure plus que le bruit de diffusion qui parvient à traverser le filtre spatial ( $P$  limité à 90 %). On identifie néanmoins clairement la mémoire d'absorption à deux photons induite dont l'effet croît non-linéairement avec  $I_p$ . Aux temps supérieurs à 200 ps, la mémoire d'absorption linéaire correspondant à l'absorption induite sur la figure 26b est visible sur la courbe à  $1.8 \text{ GW cm}^{-2}$ . Son excitation à deux photons explique qu'on ne la voit qu'à haute intensité.

L'analyse de l'amplitude d'atténuation (50) en fonction de (49) permet d'estimer  $(\beta_p - \beta_o) / \beta_o$ . La transformation réalisée pour la courbe à

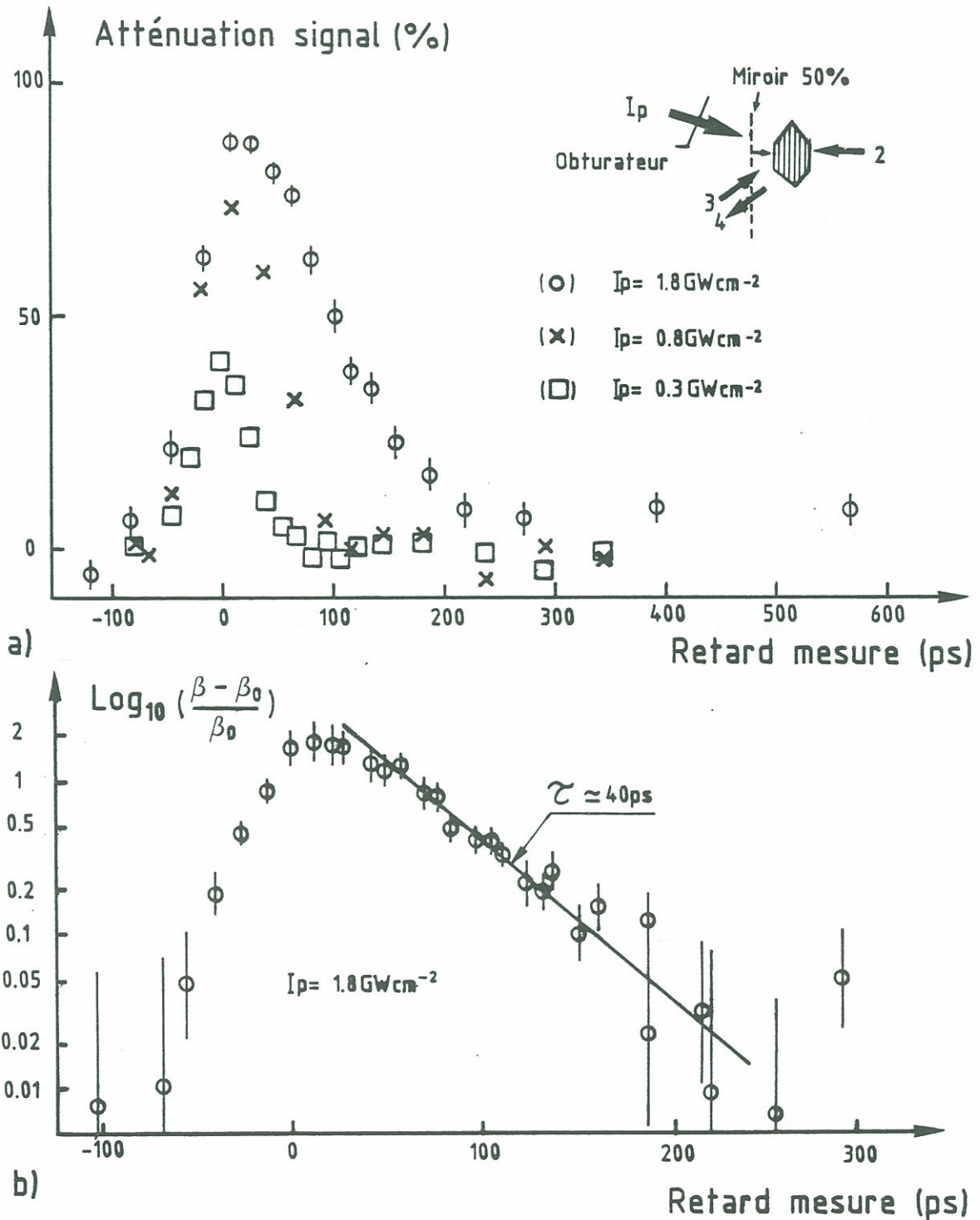


Figure 29 : Conjugaison de phase sous excitation par une pompe externe  $I_p$  : le dispositif de test est représenté en médaillon ( $I_2 = 0,6$  et  $I_3 = 0,2 \text{ GW cm}^{-2}$ ). Atténuation  $P$  du signal en fonction du retard de la mesure par rapport à la pompe pour différentes intensités  $I_p$  (a). En (b), les résultats correspondant à l'excitation à  $1.8 \text{ GW cm}^{-2}$  sont transformés afin d'isoler la durée de vie  $\tau$  de l'absorption à deux photons induite (equ. 49). Les barres verticales donnent l'intervalle de confiance à 70 %.

$1.8 \text{ GW cm}^{-2}$  est reproduite en échelle semi-log sur la figure 29b. On en déduit que l'absorption à deux photons effective a plus que doublé au délai nul et on distingue nettement la durée de vie exponentielle de la mémoire d'absorption non-linéaire :

$$\tau = 40 \pm 20 \text{ ps} \quad (51)$$

Pour la dépendance en intensité  $I_p$  de l'absorption  $\beta_p$  (48), on trouve une puissance comprise entre 1 et 2 (limitée par la diffusion de la pompe intense sur le cristal). Cependant, le signal du "fond" étant généré à deux photons, il est tentant de supposer que comme pour les gels rouges, c'est le cas de la non-linéarité induite du PTS.

Afin d'illustrer l'effet de l'excitation sur l'atténuation du signal, sa variation à un délai pompe-mesure fixé à 80 ps est représentée sur la figure 30 en fonction de l'intensité de la pompe externe  $I_p$ . Le signal conjugué est constant jusqu'à  $0,2 \text{ GW cm}^{-2}$ , puis il subit une augmentation de 20 % que nous attribuons à la même non-linéarité  $\chi^{(5)}$  réelle que celle des couches minces bleues (III.B.15). Passée l'intensité critique de saturation  $I_p \approx 0,3 \text{ GW cm}^{-2}$  (fig. 25), il chute très brutalement jusqu'au niveau du bruit. La chute est pratiquement quadratique avec  $I_p$  et confirme le modèle (48) : on a affaire formellement à un  $\chi^{(7)}$  imaginaire analogue à celui des gels rouges.

### III.D.5 - Discussion sur les effets induits

De même qu'avec les formes rouges de polydiacétylène, nous retrouvons l'absorption à deux photons relayée et amplifiée par les espèces photo-induites absorbant en milieu de bande autour de 1 eV qu'ont identifiée Lequime et Hermann [80].

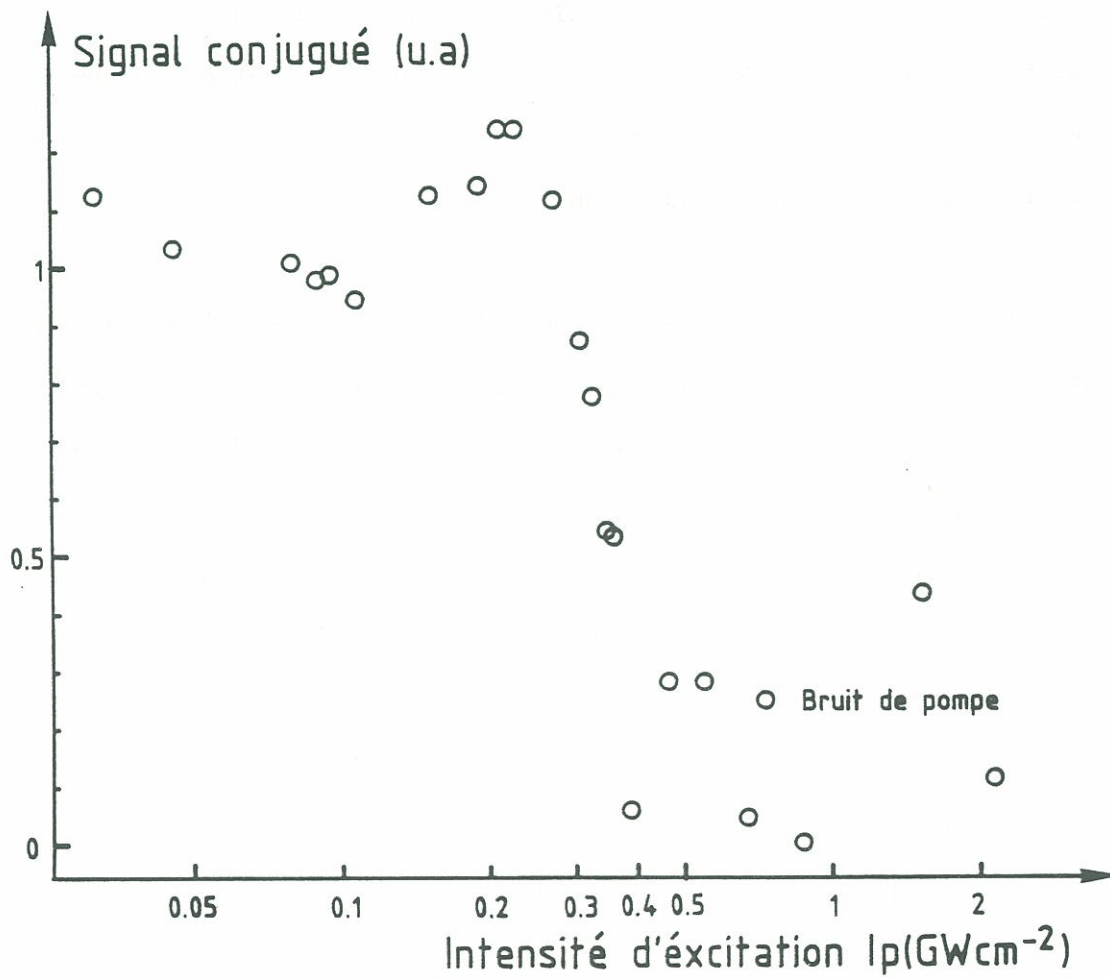


Figure 30 : Effet de l'intensité de pompe d'excitation avancée de 80 ps sur la mesure de la réflectivité conjuguée. La mémoire d'absorption non-linéaire apparaît comme un effet à seuil.



Des absorptions induites en milieu de bande ont été clairement observées par plusieurs groupes dans les cristaux de PTS excités à haute énergie ( $> 2$  eV) dans la bande d'absorption [123, 124, 181]. Elles apparaissent dès les premières picosecondes après l'excitation [182] et leur spectre s'étend du visible à l'infrarouge, jusqu'à des longueurs d'onde supérieures à  $10 \mu\text{m}$  [175, 183]. Nous avons nous-mêmes constaté dans les solutions rouges que les excitations produites par absorption à un (2.33 eV) et à deux photons (1.17) avaient des caractéristiques spectrales identiques entre 700 et 900 nm (annexe 4) et identifiables à celles observées lors des autres études réalisées dans les cristaux ainsi que dans les polydiacétylènes amorphes [163, 167]. Compte tenu du taux d'excitation à deux photons atteint dans nos expériences de conjugaison de phase (à  $2 \text{ GW cm}^{-2}$ , on a environ une excitation pour 100 unités de répétition dans le PTS et une pour 70 dans les gels rouges), ces absorptions de milieu de bande apparaissent en nombre suffisant pour modifier les conditions de la résonance à deux photons.

La particularité essentielle de l'absorption à deux photons que nous avons étudiée est son aptitude à s'auto-amplifier (l'effet  $\chi^{(7)}$  imaginaire positif). Cela montre que l'état excité dont la durée de vie est voisine de 40 ps est plus non-linéaire à 1064 nm que l'état de base.

Comment de telles excitations se couplent-elles avec des zones de polymère non-excitées pour en accroître l'absorption à deux photons ? C'est là une inconnue qui peut avoir pour origine la grande portée du couplage électron-phonon dans les polymères (un polaron s'étend sur une dizaine d'atomes de carbone) [174].

Par quel mécanisme les excitations à un comme à deux photons réalisées à différentes énergies et à différents niveaux d'intensités relaxent toutes vers les mêmes espèces photoconductrices absorbant autour de 800 nm ? Le couplage électron-phonon peut encore en être la cause car il semble que la relaxation passe par une réorganisation des noyaux pour lesquels n'existe qu'un nombre discret de structures stables (polarons, bi-polarons...) [173].

Nous avons déjà abordé les questions concernant la durée de vie des espèces aux temps supérieurs à 50 ps (41 et 51) à propos de l'étude de la forme rouge (conclusion des § C.III.3 et C.III.5). Nos conclusions soulèvent cependant un paradoxe. En étudiant leur comportement sous l'action d'un champ magnétique, il a été démontré que ces espèces à longue durée de vie absorbant en milieu de bande des polydiacétylènes sont associées à des états triplets du polymère [163, 181, 184]. Nous avons néanmoins montré que ces espèces étaient photoconductrices, et les polarons chargés ont en principe un spin 1/2, les bi-polarons qui se manifestent à fort taux de dopage [185] ont un spin nul. Nous n'avons pas travaillé dans des conditions propices à la création de bi-polarons (§ III.C.3) et encore moins à la création de "bi-polarons inter-chaînes" [175] (dans un cristal de PTS, la distance inter-chaînes est supérieure à 10 Å). Cependant il a été démontré que des défauts de spin 1/2 activés thermiquement sont présents en grand nombre ( $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  à 300 K) dans le PTS [186] et dans le 4 BCMU [187]. Il serait donc intéressant d'étudier comment ceux-ci peuvent se coupler à nos photo-excitations conductrices pour leur donner un spin 1, ce qui aurait en plus l'avantage de justifier qu'après 50 ps, les absorptions de milieu de bande ne soient plus couplées à la résonance à deux photons, sans parler de l'apport pour la connaissance des états conducteurs des polymères conjugués [121].

## IV - CONCLUSIONS

### IV.A - LES RESULTATS

Cette étude de la non-linéarité picoseconde des polydiacétylènes en conjugaison de phase met en évidence le couplage étroit entre la configuration expérimentale choisie et les différents types de réponse du polymère. La conjugaison de phase apparaît en cela comme une méthode d'investigation extrêmement puissante :

- Sa détectivité tient au filtrage spatial du bruit qui utilise une propriété inhérente au processus.

- La précision de la mesure permet de déterminer la phase de la non-linéarité.

- La liberté du choix de la polarisation des faisceaux permet d'analyser la symétrie microscopique des propriétés étudiées.

- L'indépendance des faisceaux excitateurs permet l'étude de la réponse en intensité et donne accès aux non-linéarités d'ordre élevé apparaissant à résonance.

- L'utilisation d'impulsions picosecondes permet de séparer les effets thermiques des effets électroniques.

- La nature holographique de l'expérience donne l'accès aux interactions locales gérant la dynamique des réseaux induits.

Nous avons pu comparer la non-linéarité de mélange à quatre ondes dégénéré de différents polydiacétylènes résonnants à deux photons à 1064 nm. Les coefficients  $\chi_{xyxy}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ , extrapolés pour un polymère idéalement pur dans le cas des gels et des solutions, sont regroupés sur le tableau ci-dessous :



POLYMERE	BASSE INTENSITE		HAUTE INTENSITE			
	Module ( $10^{-11}$ ues)	Phase (degrés)	Intensité ( $\text{GW cm}^{-2}$ )	Module ( $10^{-11}$ ues)	Phase (degrés)	Temps de réponse (ps)
Couche mince bleue de 4BCMU (1)	$2 \pm 0,1$	$80 \pm 20$	1	$3 \pm 0,3$	$50 \pm 10$	
Gel bleu de 3 BCMU (2)	$0,9 \pm 0,2$	$\text{Im}\chi^{(3)} > 0$	$\sim 1$	amplification		
Gel rouge de 4 BCMU (2)	$1,3 \pm 0,2$	$\text{Im}\chi^{(3)} > 0$	$\sim 1$	amplification		
Solution rouge de 4 BCMU (3)	$1,4 \pm 0,2$	$120 \pm 20$	3	$5,4 \pm 0,5$	$45 \pm 10$	$50 \pm 40$
Cristaux de PTS (4)	$40 \pm 20$	$\text{Im}\chi^{(3)} > 0$	$> 0,5$	$\text{Im}\chi^{(7)} > 0$		$40 \pm 20$
Solutions jaunes de 4 BCMU (2)(3)	$0,14 \pm 0,01$	0	2	inchangé à haute intensité		

Tableau récapitulatif des  $\chi_{eff}^{(3)}$  mesurés par comparaison avec  $\text{CS}_2$  (1 ues =  $7,2 \cdot 10^7 \text{ V}^2/\text{m}^2$ ), les temps de réponse se rapportent à la non-linéarité induite.

- (1) phase obtenue par interférence avec le substrat
- (2) décrit dans l'annexe 1
- (3) phase obtenue par interférences avec le solvant
- (4) composante yyyy parallèle aux chaînes.



A basse intensité ( $\text{MW cm}^{-2}$ ) les résultats sont compatibles avec ceux de la génération de troisième harmonique [26] : le polymère répond de façon cohérente avec le champ électrique et un système de trois niveaux peuplés virtuellement rend compte de ses propriétés [87]. A haute intensité ( $\text{GW cm}^{-2}$ ) la non-linéarité résonnante à deux photons est amplifiée et sa description révèle un comportement du septième ordre ( $\chi^{(7)}$ ) dans les solutions rouges et dans les cristaux de PTS. L'artefact cohérent toujours présent en mélange à quatre ondes dégénéré s'accroît avec l'ordre de non-linéarité et rend donc difficile, voire impossible l'étude directe de la réponse temporelle de l'effet. En analysant la phase de la réponse à haute intensité, nous constatons néanmoins que sa partie imaginaire est trop importante pour se satisfaire d'une description en termes de système à trois niveaux déplacés virtuellement par effet Stark [82]. La non-linéarité induite par une pompe externe se manifeste différemment dans les solutions rouges et dans les cristaux denses de PTS. Son étude donne environ 50 ps pour la durée de vie de l'effet du septième ordre. Nous attribuons cette non-linéarité imaginaire positive à un effet de cascade : l'absorption à deux photons crée des espèces excitées qui absorbent en milieu de bande et servent d'étape relais amplifiant la même absorption à deux photons [80]. La partie réelle du cinquième ordre est simplement associée à la polarisabilité des espèces excitées qui est différente de celle de l'état de base [22].

Les polymères sont transparents à 1064 nm et la non-linéarité induite par la résonance à deux photons à haute intensité produit des effets comparables à ceux de la résonance à un photon [66]. Théoriquement cela les rend performants pour nombre de fonctions optiques de l'ordinateur [7]. Dans la pratique, l'absorption à deux photons dont l'effet est renforcé en conjugaison de phase, ré-absorbe complètement le signal à haute intensité dans les milieux optiquement épais (PTS) [54]. Nous mettons à

profit cette originalité pour accéder à la durée de vie de la non-linéarité induite.

Aux temps longs, l'absorption induite finit par échauffer l'échantillon. Nous travaillons dans la région de transparence du polymère : ainsi l'effet se manifeste clairement par des oscillations acoustiques périodiques (GHz) caractéristiques du réseau induit. Nous les mettons à profit pour calibrer l'absorption multi-photonique [36] et pour déterminer la phase de la réponse aux temps longs par interférences [62]. Elles permettent en outre de caractériser l'interaction [34, 155] et donnent en retombée la vitesse du son dans une direction cristalline du PTS difficile d'accès autrement.

Toute l'énergie absorbée n'est pas immédiatement thermalisée. Les polydiacétylènes sont photoconducteurs à 1064 nm et nous identifions les espèces chargées vivant plusieurs nanosecondes par le réseau de diffraction qu'elles induisent [64]. Nous avons donc l'accès aux phénomènes de transport des charges électriques à l'échelle microscopique d'une chaîne de polymère. Nous montrons entre autres choses que les champs nécessaires au doublement du rendement de photo-crédation sont de l'ordre de  $10^5$  V/cm et non de  $10^4$  V/cm comme le laissaient présager les mesures de photo-courants. Cela permet de tester les modèles de recombinaison initiale des paires électron-trou avec de nouvelles données [171], en étant certain d'accéder aux premières étapes de leur vie. La relaxation de ces espèces est régie par des processus multi-exponentiels caractéristiques du mouvement dans les structures désordonnées.

Pour toutes ces investigations de la dynamique des excitations, les conditions d'absorption à deux photons sont essentielles. Elles autorisent l'étude d'effets de volume au caractère universel. C'est un gain



appréciable par rapport aux excitations à un photon qui soit ont lieu en surface, soit exigent des taux d'excitation plus importants pour obtenir des signaux comparables à partir d'échantillons minces [22,66].

#### IV.B - LES PERSPECTIVES

Dans un dispositif pratique de conjugaison de phase, il est a priori tentant d'exploiter ces effets thermiques qui produisent des réponses géantes. Ceux-ci ne sont cependant pas spécifiques aux polymères [8] et ils interdisent en plus de dépasser une cadence de 1 MHz, où ils entrent en concurrence avec les matériaux photoréfractifs [33]. Nous avons aussi montré que les problèmes de cohérence spatiale limitent l'épaisseur maximale des matériaux utilisés pour les effets de volume (reconstruction d'images à trois dimensions). Il y a donc tout intérêt à utiliser des matériaux optiquement denses. A haute intensité, les polydiacétylènes se comportent en limiteurs de puissance optique [101, 154]. Les cristaux de PTS préparés dans les meilleures conditions sont cependant transparents à 1064 nm ( $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ ) [133] et fortement non-linéaires à basse intensité lumineuse. On peut donc envisager leurs performances dans un dispositif de conjugaison de phase à haute cadence reposant sur une source laser à l'état solide d'utilisation courante. Prenons un laser à YAG continu à modes couplés activement de 20 W répartis en impulsions de 50 ps délivrées à 50 MHz (8 kW par impulsions). En concentrant l'énergie sur 0,7 mm<sup>2</sup>, on dispose de 0,5 MW cm<sup>-2</sup> par pompe. Avec des cristaux de 1 mm d'épaisseur, on peut donc atteindre une réflectivité conjuguée voisine de  $4 \cdot 10^{-4}$ , c'est-à-dire typiquement  $10^8$  photons (20 pJ) conjugués en phase par tir laser qu'une photodiode détectera sans peine. Dans ces conditions, la limitation de cadence tient au type de laser choisi.

Les polymères offrent d'autres perspectives plus audacieuses en ce qui concerne la conjugaison de phase. C'est ainsi que grâce à la proximité des résonances à un et à deux photons, la conjugaison de phase avec doublage de fréquence permet de reconstruire dans le visible, où les détecteurs sont plus efficaces, des images traitées dans l'infrarouge [155]. D'autre part, en exploitant leurs propriétés photo-conductrices, il est théoriquement envisageable de réaliser des dispositifs électro-optiques à caractère photoréfractif en polymère [188].

De nombreux problèmes restent posés quant à la nature des mécanismes non-linéaires que nous avons mis en évidence. Ainsi, la solution aux problèmes de couplage électron-phonon à résonance [27] nécessite-t-elle encore de nombreux efforts et les techniques femtosecondes disponibles à l'heure actuelle [95] permettent d'espérer des éléments de réponse à court terme. Des études en dehors des résonances à un et à deux photons devraient aussi aider à mieux apprécier leur poids dans la non-linéarité induite à haute intensité.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. FRANÇON : "Thèmes actuels en optique", Masson, Paris, 1986.
- [2] "Optical Bistability IV", meeting tenu à Aussois du 23 au 25 mars 88 : J. Physique, 49, Colloque C2, 1988, édité par W. FIRTH, N. PEYGHAMBARIAN et A. TALLET.
- [3] "Photorefractive Materials, Effects and Devices II", meeting tenu à Aussois du 17 au 19 janvier 90 : à paraître dans J. Opt. Soc. Am. B., numéro spécial, édité par J.P. HUIGNARD et G. ROOSEN
- [4] D. PEPPER : "Les applications de la conjugaison de phase", Pour la Science, 101, 44, Mars 1986.  
A. FISCHETTI : "Le miroir à remonter le temps", Sciences et Avenir, 496, 20, Mai 1988.
- [5] R.A. FISHER : "Optical Phase Conjugation", Academic Press, 1983.
- [6] C. FLYTZANIS : "Impact of Dimensionality in the Optical Nonlinearities", page 1, référence 18.
- [7] "Fonctions optiques dans l'ordinateur", Rev. Physique Appliquée, 22, n° 10, 1987, numéro spécial édité par P. CHAVEL, S. LAVAL et J. TABOURY.
- [8] J.M. NUNZI : "Conjugaison de phase et nouvelle méthode d'excitation d'ondes de surface", Thèse, Paris, 1984.
- [9] D. RICARD, F. HACHE, P. ROUSSIGNOL : "Propriétés optiques non-linéaires de colloïdes métalliques et de verres de semiconducteurs" Images de la Physique, Supplément au courrier du CNRS, 74, 92, 1989.
- [10] C. WEISBUCH : "Les hétérostructures semi-conductrices de basse dimensionnalité", Bulletin de la S.F.P., 75, 8, 1990.
- [11] C. COJAN, G.P. AGRAWAL et C. FLYTZANIS : "Optical Properties of One-Dimensional Semiconductors and Conjugated Polymers", Phys. Rev. B., 15, 909, 1977.

- [12] G.T. BOYD : "Applications Requirements for Nonlinear-Optical Devices and the Status of Organic Materials", J. Opt. Soc. Am, B6, 685, 1989.
- [13] D. S. CHEMLA et J. ZYSS : "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Vol. 1 et 2, Academic Press, 1987.
- [14] N. BLOEMBERGEN : "Nonlinear Spectroscopy", Ecole d'été "Enrico Fermi", North Holland, 1977.
- [15] P.G. HARPER et B.S. WHERRETT : "Nonlinear Optics", Ecole d'Eté OTAN, Academic Press, 1977.
- [16] D.J. WILLIAMS : "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials", American Chemical Society, Symposium series 233, 1983.
- [17] A.J. HEEGER, J. ORENSTEIN et D.R. ULRICH : "Nonlinear Optical Properties of Polymers", Materials Research Society, Symposium Proceedings 109, 1988.
- [18] J. MESSIER, F. KAJZAR, P.N. PRASAD et D.R. ULRICH : Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers, NATO ASI Series, Kluwer, 1989.
- [19] D.R. ULRICH : "Overview-Nonlinear Optical Organics and Devices", page 299, référence 18.
- [20] P.N. PRASAD : "Ultrafast Third-Order Nonlinear Optical Processes in Polymeric Films", page 351, référence 18.
- [21] C. SAUTERET, J.P. HERMANN, R. FREY, F. PRADERE, J. DUCUING, R.H. BAUGHMANN et R.R. CHANCE : "Optical Nonlinearities in One-Dimensional-Conjugated Polymer Crystals", Phys. Rev. Lett, 36, 956, 1976.
- [22] J.M. NUNZI et D. GREC : "Picosecond Phase Conjugation in Polydiacetylene Gels", J. Appl. Phys., 62, 2198, 1987.
- [23] D. BLOOR et R.R. CHANCE : "Polydiacetylenes", NATO ASI Series, Martinus Nijhoff, 1985.

- [24] W. M. DENNIS et W. BLAU : "Soluble Polydiacetylenes for Picosecond Nonlinear Optical Phase Conjugation", I.E.E. Proceedings, 133, 91, 1986.
- [25] G.I. STEGEMAN, R. ZANONI, R. ROCHFORD et C.T. SEATON : "Third-order Nonlinear Guided-Wave Devices", page 257, référence 18. Et en complément, mêmes auteurs, page 58, table II, référence 17.
- [26] P.A. CHOLLET, F. KAJZAR, J. MESSIER, J.M. NUNZI et D. GREC : "Propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre des milieux organiques", page 1221, référence 7.
- [27] C. FLYTZANIS : "Optical Nonlinearities and Photoinduced Solitons in Conjugated Polymer Crystals", page 167, référence 16.
- [28] B.Y. ZELDOVICH, N.F. PILIPETSKY, V.V. SHKUNOV : "Principles of Phase Conjugation", Springer Verlag, 1985.
- [29] Y.R. SHEN : "The Principles of Nonlinear Optics", Wiley-Interscience, 1984.
- [30] V.I. KOVALEV : "Phase Conjugation of Mid-IR Radiation", Europhys. News, 21, 11, 1990.
- [31] A. YARIV : "Phase Conjugate Optics and Real-Time Holography", IEEE J. Quant. Electr., QE 14, 650, 1978.
- [32] H.J. EICHLER, P. GUNTER, D.W. POHL: "Laser-Induced Dynamic Gratings", Springer Verlag, 1986.
- [33] J.P. HUIGNARD et G. ROOSEN : "Photorefractive Materials for Optical Processing", dans "Nonlinear Optics : Materials and Devices", édité par C. FLYTZANIS et J.L. OUDAR, Springer Verlag, 1986.
- [34] J.M. NUNZI et D. RICARD : "Optical Phase Conjugation and Related Experiments With Surface Plasma Waves", Appl. Phys. B, 35, 209, 1984.
- [35] T. YAJIMA : "Non-linear Optical Spectroscopy of an Inhomogeneously Broadened Resonant Transition by Means of Three-wave Mixing", Opt. Com. 14, 378 (75).



- [36] F. CHARRA et J.M. NUNZI : "Strong Field Nonlinear Optical Properties of Polydiacetylenes", SPIE Proceedings N° 1127, page 173, 1989.
- [37] H.J. BYRNE, W. BLAU et K.Y. JEN : "Three-Photon Enhanced Optical Nonlinearity of Poly (3-Butylthiophene), Synth. Metals, 32, 229, 1989.
- [38] H.J. BYRNE et W. BLAU : "Multiphoton Nonlinear Interactions in Conjugated Organic Polymers" Synth. Metals, 37, 231, 1990.
- [39] A. BORSHCH, M. BRODIN, V. VOLKOV et N. KUKHTAREV : "Phase Conjugation by the Degenerate Six-photon Mixing in Semiconductors (ZnSe)", Opt. Com., 35, 287, 1980.
- [40] D.S. CHEMLA, A. MARUANI et F. BONNOUVRIER : "Interference Between Four-Wave and Six-Wave Mixing in Resonant Coherent Scattering From Biexcitons in CuCl", Phys. Rev. A, 26, 3026, 1982.
- [41] B. KIPPELEN, R. LEVY, B. HONERLAGE et J.B. GRUN : "Transient Grating Spectroscopy in CuCl", SPIE Proceedings N° 1127, page 49, 1989.
- [42] T.Y. FU et M. SARGENT III : "Theory of two-photon phase conjugation", Opt. Lett., 5, 433, 1980.
- [43] G.P. AGRAWAL : "Saturation effects in Degenerate Four-wave Mixing on Homogeneously Broadened Coupled Transitions", Phys. Rev. A, 28, 2296, 1983.
- [44] M. DUCLOY et D. BLOCH : "Resonant Phase Conjugation as a Saturated Absorption Process Induced by a Spatially Modulated Pump Beam. Application to Strong Field Lineshape Studies", Opt. Com., 47, 351, 1983.
- [45] M. PINARD, B. KLEINMANN et G. GRYNBERG : "Theory of Degenerate Four-wave Mixing in Three-Level Atoms", Opt. Com., 51, 281, 1984.
- [46] S. LE BOITEUX, P. SIMONEAU, D. BLOCH, F.A.M. DE OLIVEIRA et M. DUCLOY : "Saturation Behaviour of Resonant Degenerate Four-Wave and Multiwave Mixing in the Doppler-Broadened Regime : Experimental Analysis on a Low-Pressure Ne Discharge", IEEE J. Quant. Electr., QE 22, 1229, 1986.



- [47] M. KAURANEN, D.I. GAUTHIER, M.S. MALCUIT et R.W. BOYD : "Polarization Properties of Optical Phase Conjugation by Two Photon Resonant Degenerate Four Wave Mixing", Phys. Rev. A, 40, 1908, 1989.
- [48] A.A. BORSHCH, M.S. BRODIN, V.I. VOLKOV et N.V. KUKTAREV : "Optical Bistability and Hysteresis in a Reversed Wave in the Course of Degenerate Six-Photon Interaction in Cadmium Sulfide". Sov. J. Quant. Electr., 11, 777, 1981.
- [49] B.J. ORR et J.F. WARD : "Perturbation Theory of the Non-Linear Optical Polarization of an Isolated System", Mol. Phys. 20, 513, 1971.
- [50] F. CHARRA et J.M. NUNZI : "Nondegenerate Multiwave Mixing in Polydiacetylene : Phase Conjugation with Frequency Doubling", à paraître dans J. Opt. Soc. Am. B.
- [51] N.B. DELONE et V.P. KRAINOV : "Atoms in Strong Light Fields", Springer Verlag, 1985.
- [52] F. CHARRA et J.M. NUNZI : "Strong Field Theory of Degenerate Multiwave Mixing : Application to Polydiacetylenes"; dans "Organic Materials for Non-Linear Optics", édité par R.A. HANN et D. BLOOR, Royal Society of Chemistry, page 40, 1989.
- [53] R.L. ABRAMS et R.C. LIND : "Degenerate Four-Wave Mixing in Absorbing Media : errata", Opt. Lett., 3, 205, 1978.
- [54] J.M. NUNZI et F. CHARRA : "Phase Conjugation in Polydiacetylenes : Dynamic Effects", CLEO'89, O.S.A. Technical digest series, Vol. 11, papier Th B5, 1989.
- [55] C. FLYTZANIS : "Theory of Nonlinear Optical Susceptibilities", dans "Quantum Electronics : a treatise", édité par H. RABIN et C.L. TANG, Vol. I, part A, Academic Press, page 9, 1975.
- [56] G.P. AGRAWAL, C. COJAN et C. FLYTZANIS : "Nonlinear Optical Properties of One-Dimensional Semiconductors and Conjugated Polymers", Phys. Rev. B, 17, 776, 1978.

- [57] S. TOMARU, K. KUBODERA, T. KURIHARA et S. ZEMBUTSU : "Optical Third-Harmonic Generation From Highly Oriented Polydiacetylene thin Films Deposited by Vacuum Deposition", Jap. J. Appl. Phys., 26, L1657, 1987.
- [58] R.R. CHANCE, M.L. SHAND, C. HOGG et R. SILBEY : "Three-wave Mixing in Conjugated Polymer Solutions : Two-photon Absorption in Polydiacetylenes", Phys. Rev. B, 22, 3540, 1980.
- [59] M.L. SHAND et R.R. CHANCE : "Nonlinear Optical Properties of Polydiacetylenes", page 187, référence 16.
- [60] J.R. HEFLIN, K.Y. WONG, O. ZAMANI-KHAMIRI et A.F. GARITO : "Nonlinear Optical Properties of Linear Chains and Electron-Correlation Effects", Phys. Rev. B, 38, 1573, 1988.
- [61] F. CHARRA et J. MESSIER : "Third Order Hyperpolarizability of Polythiophene and Thiophene Oligomers", dans "Conjugated Polymeric Materials : Opportunities in Electronics, Optoelectronics, and Molecular Electronics, édité par J.L. BREDAS et R.R. CHANCE, Kluwer, page 409, 1990.
- [62] J.M. NUNZI et F. CHARRA : "Free Carrier Contribution to Picosecond Phase Conjugation in a Polydiacetylene gel", page 301, reference 52.
- [63] C. MALONEY et W. BLAU : "Resonant Third-Order Hyperpolarizabilities of Large Organic Molecules", J. Opt. Soc. Am, B4, 1034, 1987.
- [64] J.M. NUNZI et F. CHARRA : "Réseaux dynamiques de porteurs de charges dans les polymères semiconducteurs", à paraître dans Images de la Physique, 1990.
- [65] R.W. HELLWARTH : "Third Order Susceptibilities of Liquids and Solids", Prog. Quant. Electr., 5, 1, 1977.
- [66] J.M. NUNZI, J.L. FERRIER et R. CHEVALIER : "Picosecond Phase Conjugation in Yellow Polydiacetylene Solutions", page 369, référence 18.

- [67] A. MOKHTARI et J. CHESNOY : "Resonant Impulsive Stimulated Raman Scattering", Europhys. Lett., 5, 523, 1988.
- [68] W. KAISER et M. MAIER : "Stimulated Rayleigh, Brillouin and Raman Spectroscopy", dans "Laser Handbook", édité par F.T. ARECCHI et E.O. SCHULZ-DUBOIS, Vol. 2, North Holland, page 1077, 1972.
- [69] "Handbook of Chemistry and Physics", 44e édition, Chemical Rubber, 1962.
- [70] "American institute of physics handbook", 3e édition, Mc Graw-Hill, page 5-120, 1972.
- [71] R.M. HERMAN et M.A. GRAY : "Theoretical Prediction of the Stimulated Thermal Rayleigh Scattering in Liquids", Phys. Rev. Lett., 19, 824, 1967.
- [72] R.J.D. MILLER, R. CASALEGNO, K.A. NELSON et M.D. FAYER : "Laser-Induced Ultrasonics : a Dynamic Holographic Approach to the Measurement of Weak Absorptions, Optoelastic Constants and Acoustic Attenuation", Chem. Phys., 72, 371, 1982.
- [73] S.V. BONDARENKO, E.V. IVAKIN, A.S. RUBANOV, V.I. KABELKA et A.V. MIKHAILOV : "Acoustic Wave Excitation by Degenerate Four-Wave Mixing of Picosecond Pulses in a Dye Solution", Opt. Com., 61, 155, 1987.
- [74] J.S. OBHI, "Nonlinear Optical Studies of Polydiacetylenes", Thèse, Londres, 1987.
- [75] W. WILD, A. SEILMEIER, N.H. GOTTFRIED et W. KAISER : "Ultrafast Investigations of Vibrationally Hot Molecules After Internal Conversion in Solution". Chem. Phys. Lett., 119, 259, 1985.
- [76] C.K. WU, P. AGOSTINI, G. PETITE et F. FABRE : "Time Character of Phase-Conjugate Reconstructed Waves", Opt. Lett., 8, 67, 1983.
- [77] W.M. DENNIS, W. BLAU et D.J. BRADLEY : "Picosecond Degenerate Four-Wave Mixing in Soluble Polydiacetylenes", Appl. Phys. Lett., 47, 200, 1985.



- [78] W.M. DENNIS et W. BLAU : "Thermal Effects in Picosecond Optical Phase Conjugation in Soluble Polydiacetylene", *Opt. Com.*, 57, 371, 1986.
- [79] W. BLAU : "Low-power Optical Bistability and Phase Conjugation in Polydiacetylene", *Opt. Com.*, 64, 85, 1987.
- [80] M. LEQUIME et J.P. HERMANN : "Reversible Creation of Defects by Light in one Dimensional Conjugated Polymers", *Chem. Phys.*, 26, 431, 1977.
- [81] B.I. GREENE, J. ORENSTEIN, R.R. MILLARD et L.R. WILLIAMS : "Nonlinear Optical Response of Excitons Confined to One Dimension", *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2750, 1987.
- [82] J.M. NUNZI et F. CHARRA : "Picosecond Studies of Optical Stark Effect in Polydiacetylenes", *Opt. Com.*, 73, 357, 1989.
- [83] M.R. PHILPOTT : "Excitons in Polymerized Diacetylenes", *Chem. Phys. Lett.*, 50, 18, 1977.
- [84] B.E. KOHLER, C. SPANGLER et C. WESTERFIELD : "The  $2^1$  Ag State in the Linear Polyene 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 - Octadecaoctaene", *J. Chem. Phys.*, 89, 5422, 1988.
- [85] T. HATTORI et T. KOBAYASHI : "Femtosecond Dephasing in a Polydiacetylene Film Observed by Degenerate Four-Wave Mixing With an Incoherent Nanosecond Laser", *J. Lumin.*, 38, 326, 1987.
- [86] F. CHARRA : "Effet des hautes intensités lumineuses sur la non-linéarité Kerr optique des polymères semi-conducteurs", Thèse, Orsay, 1990.
- [87] J. MESSIER : "Third Order Nonlinear Susceptibility in Semiconducting Polymers", page 47, référence 18.
- [88] "Table of Integrals, Series, and Products", édité par I.S. GRADSHTEYN et I.M. RYZHIK, Academic Press, 1980.
- [89] T. YOSHIMURA : "Estimation of Enhancement in Third-Order Nonlinear Susceptibility Induced by a Sharpening Absorption Band", *Opt. Com.*, 70, 535, 1989.



- [90] F.C. SPANO et S. MUKAMEL : "Nonlinear Susceptibilities of Molecular Aggregates : Enhancement of  $\chi^{(3)}$  by Size", Phys. Rev. A, 49, 5783, 1989.
- [91] B.I. GREENE, J. ORENSTEIN, R.R. MILLARD et L.R. WILLIAMS" : "Picosecond Relaxation Dynamics in Polydiacetylene-pTS" : Chem. Phys. Lett., 139, 381, 1987.
- [92] C. KOLLMAR et H. SIXL : "Theory of  $\pi$ -Electron States in Polydiacetylene Molecules", J. Chem. Phys., 88, 1343, 1988.
- [93] B.I. GREENE, J.F. MUELLER, J. ORENSTEIN, D.H. RAPKINE, S. SCHMITT-RINK et M. THAKUR : "Phonon-Mediated Optical Nonlinearity in Polydiacetylene" : Phys. Rev. Lett., 61, 325, 1988.
- [94] D.N. BATCHELDER : "The Study of Electronic Excitations of Polydiacetylenes and Resonance Raman Spectroscopy", page 187, reference 23.
- [95] C.V. SHANK, R.L. FORK, C.H. BRITO-CRUZ et W. KNOX : "Investigation of Nonthermal Population Distributions with 10-fs Optical Pulses", dans "Ultrafast Phenomena V", édité par G.R. FLEMING et A.E. SIEGMAN, Springer, page 179, 1986.
- [96] T. KOBAYASHI, M. YOSHIZAWA, K. ICHIMURA et M. TAIJI : "Femtosecond to Microsecond Dynamics of Photoexcitations in a Polydiacetylene Film", dans "Ultrafast Phenomena VI", édité par T. YAJIMA, K. YOSHIHARA, C.B. HARRIS et S. SHIONOYA, Springer, page 277, 1988.
- [97] S. SUHAI : "Theoretical Exciton and Polariton Spectra of Polydiacetylenes", page 105, reference 23.
- [98] G.M. CARTER, M.K. THAKUR, Y.J. CHEN et J.V. HRYNIEWICZ : "Time and Wavelength Resolved Nonlinear Optical Spectroscopy of a Polydiacetylene in the Solid State Using Picosecond dye Laser Pulses", Appl. Phys. Lett., 47, 457, 1985.
- [99] A. MARUANI : "Propagation Analysis of Forward Degenerate Four-Wave Mixing", I.E.E.E. J. Quant. Electr., QE16, 558, 1980.

- [100] N.G. BASOV, V.I. KOVALEV, M.A. MUSAEV et F.S. FAYZULLOV : "Phase Conjugation of Pulsed CO<sub>2</sub> Laser Emission", dans "Phase Conjugation of Laser Emission", édité par N. BASOV, Nova Science, page 147, 1988.
- [101] P.D. TOWNSEND, J.L. JACKEL, G.L. BAKER, J.A. SHELBURNE III et S. ETEMAD : "Observation of Nonlinear Optical Transmission and Switching Phenomena in Polydiacetylene-Based Directional Couplers", Appl. Phys. Lett., 55, 1829, 1989.
- [102] W. KOECHNER : "Solid State Laser Engineering", Springer, 1976.
- [103] H.J. EICHLER, U. KLEIN et D. LANGHANS : "Coherence Time Measurement of Picosecond Pulses by a Light-Induced Grating Method", Appl. Phys. 21, 215, 1980.
- [104] F. HACHE, P. ROUSSIGNOL, D. RICARD et C. FLYTZANIS : "Measuring the phase of Slow Kerr-Type Nonlinearities : The Role of Phase Modulation", Opt. Com., 64, 200, 1987.
- [105] X.F. CAO, J.P. JIANG, D.P. BLOCH, R.W. HELLWARTH, L.P. YU et L. DALTON : "Picosecond Nonlinear Optical Response of Three Rugged Polyquinoxaline-Based Aromatic Conjugated Ladder-Polymer Thin Films", J. Appl. Phys., 65, 5012, 1989.
- [106] N. PHU XUAN, J.L. FERRIER, J. GAZENGEL et G. RIVOIRE : "Picosecond Measurements of the Third Order Susceptibility Tensor in Liquids", Opt. Com., 51, 433, 1984.
- [107] G.A. VINOGRADOV : "The Mechanism and Kinetics of the Polymerisation of Conjugated Diacetylenes. The Physical Properties of Polydiacetylenes", Russ. Chem. Rev., 53, 1, 1984.
- [108] G. WEGNER : "Topochemical Polymerization of Monomers with Conjugated Triple Bonds", Makromol. Chem., 145, 85, 1971.
- [109] M. BERTAULT, J. CANCEILL, A. COLLET et L. TOUPET : "Synthesis and Solid State Polymerization Properties of Symmetrical and Unsymmetrical Diacetylene Derivatives Containing a "Polymerogenic" Side Group", J. Chem. Soc.: Chem. Com., 1988, 163, 1988.

- [110] D. BLOOR : "Experimental Studies of Polydiacetylene : Model Conjugated Polymer", dans : "Recent Advances in the Quantum Theory of Polymers", édité par J.M. ANDRE, J.L. BREDAS, J. DELHALLE, J. LADIK, G. LEROY et C. MOSER, Springer, page 14, 1980.
- [111] G.N. PATEL : "Soluble Polydiacetylenes : I. Synthesis and Properties", Polymer Preprints A.C.S., 19, 154, 1978.
- [112] G.N. PATEL, R.R. CHANCE et J.D. WITT : "Soluble Polydiacetylenes: II. A visual conformational transition in a Polymer Solution", Polymer Preprints A.C.S., 19, 160, 1978.
- [113] G.N. PATEL, J.D. WITT et Y.P. KHANNA : "Thermochromism in Polydiacetylene Solutions", J. Pol. Sci. : Pol. Phys. Ed. 18, 1383, 1980.
- [114] M. RAWISO, J.P. AIME, J.L. FAVE, M. SCHOTT, M.A. MÜLLER, M. SCHMIDT, H. BAUMGARTL et G. WEGNER : "Solutions of Polydiacetylenes in Good and Poor Solvents : a Light and Neutron Scattering Study", J. Physique, 49, 861, 1988.
- [115] J.P. AIME, F. BARGAIN, J.L. FAVE, M. RAWISO et M. SCHOTT : "Evidence for Increased Chain Stiffness of Polydiacetylene in Solution", J. Chem. Phys., 89, 6477, 1988.
- [116] G.N. PATEL, R.R. CHANCE et J.D. WITT : "A Planar-Nonplanar Conformational Transition in Conjugated Polymer Solutions", J. Chem. Phys., 70, 4387, 1979.
- [117] M. SINCLAIR, K.C. LIM et A.J. HEEGER : "Gelation of Rodlike Macromolecules", Phys. Rev. Lett., 51, 1768, 1983.
- [118] J.P. AIME, J.L. FAVE et M. SCHOTT : "Conjugated Polymer Chains in Solution : a New Phase Transition of Poly-4BCMU", Europhys. Lett., 1, 505, 1986.
- [119] M.A. MÜLLER et G. WEGNER : "Photoinitiated Degradation of Poly(diacetylene)s in Solution by Random Chain Scission" Makromol. Chem., 185, 1727, 1984.



- [120] M. SHEIK-BAHAE, A.A. SAID et E.W. VAN STRYLAND : "High-Sensitivity, Single-Beam  $n_2$  Measurements", Opt. Lett., 14, 955, 1989.
- [121] "Handbook of Conducting Polymers", édité par T.A. SKOTHEIM, Vols. 1 et 2, Marcel Dekker, 1986.
- [122] H. OHNUMA, K. HASEGAWA, K. SE et T. KOTAKA : "Anisotropic Electrical Conductivity of Oriented Poly(diacetylene) Films", Macromol., 18, 2339, 1955.
- [123] J. ORENSTEIN, S. ETEMAD et G.L. BAKER : "Photoinduced Absorption in a Polydiacetylene", J. Phys. C. : Sol. State Phys., 17, L297, 1984.
- [124] T. HATTORI, W. HAYES et D. BLOOR : "Photoinduced Absorption and Luminescence in Polydiacetylenes", J. Phys. C. : Sol. State Phys., 17, L881, 1984.
- [125] T. KANETAKE, Y. TOKURA, T. KODA : "Photo- and Thermo-Chromism in Vacuum-Deposited Polydiacetylene Films", Sol. State Com., 56, 803, 1985.
- [126] T. KANETAKE, K. ISHIKAWA, T. KODA, Y. TOKURA, K. TAKEDA : "Highly Oriented Polydiacetylene Films by Vacuum Deposition", Appl. Phys. Lett., 51, 1957, 1987.
- [127] P.D. TOWNSEND, G.L. BAKER, N.E. SCHLOTTER, C.F. KLAUSNER et S. ETEMAD : "Waveguiding in Spun Films of Soluble Polydiacetylenes", Appl. Phys. Lett., 53, 1782, 1988.
- [128] Y. TOKURA, K. ISHIKAWA, T. KANETAKE et T. KODA : "Photochromism and Photoinduced Bond-Structure Change in the Conjugated Polymer Polydiacetylene", Phys. Rev. B, 36, 2913, 1987.
- [129] "The Supercontinuum Laser Source", édité par R.R. ALFANO, Springer, 1989.
- [130] P. ROBIN : "Etude par diffusion de rayons X du mécanisme de polymérisation et des transitions de phase du diacétylène:bis (p-toluene sulfonate) de 2,4 hexadiyne 1,6 diol", Thèse, Orsay, 1980.



- [131] C. SAUTERET : "Non-linéarités optiques des polymères organiques conjugués", Thèse, Orsay, 1977.
- [132] M. LEQUIME : "Processus optiques du troisième ordre en régime picoseconde", Thèse, Orsay, 1977.
- [133] M. THAKUR, R.C. FRYE et B.I. GREENE : "Nonresonant Absorption Coefficient of Single-Crystal Films of Polydiacetylene Measured by Photothermal Deflection Spectroscopy", Appl. Phys. Lett., 56, 1187, 1990.
- [134] M. THAKUR et S. MEYLER : "Growth of Large-Area Thin-Film Single Crystals of Poly(diacetylenes)", Macromolecules, 18, 2341, 1985.
- [135] M. DUDLEY, J.N. SHERWOOD, D. BLOOR et D. ANDO : "A Comparison of the Dislocation Substructure of PTS Monomer and Polymer", J. Mat. Sci. Lett., 1, 479, 1982.
- [136] K. LOCHNER, B. REIMER et H. BÄSSLER : "Anisotropy of Electrical Properties of a Polydiacetylene Single Crystal", Chem. Phys. Lett., 41, 388, 1976.
- [137] K. LOCHNER, H. BÄSSLER, B. TIEKE et G. WEGNER : "Photoconduction in Polydiacetylene Multilayer Structures and Single Crystals", Phys. Stat. Sol. (b), 88, 653, 1978.
- [138] K.J. DONOVAN et E.G. WILSON : "The Observation of Electron Motion Along Individual Polydiacetylene Chains in Solution : the Molecular Wire", Synth. Metals, 28, D569, 1989.
- [139] M. SINCLAIR, M. ISOGAI et A.J. HEEGER : "Resistivity of Polydiacetylene Gels", J. Chem. Phys., 82, 4317, 1985.
- [140] B. REIMER et H. BÄSSLER : "Photoelectric Evidence for a Neutral Excited State in Fully Polymerized Polydiacetylene-p-(toluenesulfonate) Single Crystals", Chem. Phys. Lett., 55, 315, 1978.
- [141] J. OBHI, D. BLOOR, D.J. ANDO, P.A. NORMAN, P.V. KOLINSKY et B. MOVAGHAR : "Electric Field Induced Second Harmonic Generation in the Single Crystal Polydiacetylene pTS-FBS", GEC. J. Research, 4, 256, 1986.

- [142] A.L. DAWAR et J.C. JOSHI : "Semiconducting Transparent Thin Films : Their Properties and Applications", J. Mat. Sci. 19, 1, 1984.
- [143] D. MOSES et A.J. HEEGER : "Fast Transient Photoconductivity in Polydiacetylene : Carrier Photogeneration, Carrier Mobility and Carrier Recombination", J. Phys. : Condens. Matter., 1, 7395, 1989.
- [144] T. BLUM et H. BÄSSLER : "Reinvestigation of Generation and Transport of Charge Carriers in Crystalline Polydiacetylenes (PDAs)", Chem. Phys., 123, 431, 1988.
- [145] E.L. FRANKEVICH, A.A. LYMAREV et I.A. SOKOLIK : "Dependence of the Quantum Yield of Free Carriers on Recombination Rate - a New Feature of Quasi-One-Dimensional Photoconductors. Application to Polydiacetylene", Chem. Phys. Lett., 159, 113, 1989.
- [146] P. ROUSSIGNOL, D. RICARD et C. FLYTZANIS : "Nonlinear Optical Properties of Commercial Semiconductor-Doped Glasses", Appl. Phys. A, 44, 285, 1987.
- [147] S.M. SALTIEL, B. VAN WONTERGHEM et P.M. RENTZEPIS : "Measurement of  $\chi^{(3)}$  and Phase Shift of Nonlinear Media by Means of a Phase-Conjugate Interferometer", Opt. Lett., 14, 183, 1989.
- [148] F. HACHE, D. RICARD, C. FLYTZANIS et U. KREIBIG : "The Optical Kerr Effect in Small Metal Particles and Metal Colloids : the Case of Gold", Appl. Phys. A, 47, 347, 1988.
- [149] J.L. OUDAR, D.S. CHEMLA et E. BATIFOL : "Optical Nonlinearities of Various Substituted Benzene Molecules in the Liquid State, and Comparison with Solid State Nonlinear Susceptibilities", J. Chem. Phys., 67, 1626, 1977.
- [150] L. YANG, R. DORSINVILLE, P.P. HO, W.K. ZOU, N.L. YANG et R.R. ALFANO : "Intensity Dependence of Picosecond Nonlinear Response Time of Polydiacetylene", Appl. Phys. Lett., 53, 2008, 1988.

- [151] K.B. ROCHFORD, R. ZANONI, Q. GONG et G.I. STEGEMAN : "Fabrication of Integrated Optical Structures in Polydiacetylene Films by Irreversible Photoinduced Bleaching", *Appl. Phys. Lett.*, 55, 1161, 1989.
- [152] B.P. SINGH, M. SAMOC, H.S. NALWA et P.N. PRASAD : "Resonant Third-order Nonlinear Optical Properties of Poly(3-dodecylthiophene)", *J. Chem. Phys.* 92, 2756, 1990.
- [153] R.J. LACEY, D.N. BATCHELDER et G.D. PITT : "Pressure Dependence of the 2 eV Electronic Transition of a Polydiacetylene", *J. Phys. C. Sol. State Phys.*, 17, 4529, 1984.
- [154] R.C. HOFFMAN, K.A. STETYICK, R.S. POTEMBER et D.G. McLEAN : "Reverse Saturable Absorbers : Indanthrone and its Derivatives", *J. Opt. Soc. Am. B*, 6, 772, 1989.
- [155] J.M. NUNZI et F. CHARRA : "Conjugaison de phase avec doublage de fréquence dans le polydiacétylène", *Annales de Physique*, 15, (C1), 151, 1990.
- [156] V.N. PARZYAN et E.O. RABICHEV : "Acoustic Relaxation in Aniline and Certain of its Derivatives", *Vestn. Mosk. Univ. Khim.*, 16, 370, 1975.
- [157] H.J. BYRNE : "On the Origins and Nature of the Nonlinear Optical Properties of Organic Conjugated Polymers", thèse, Dublin, 1989.
- [158] T. KANETAKE, Y. TOKURA, T. KODA, T. KOTAKA et H. OHNUMA : "Absorption and Fluorescence Spectra of Polydiacetylenes (4 BCMU and 3 BCMU) in Solution", *J. Phys. Soc. Japan*, 54, 4014, 1985.
- [159] Z. VARDENY, J. STRAIT, D. MOSES, T.C. CHUNG et A.J. HEEGER : "Picosecond Photoinduced Dichroism in Trans-(CH)<sub>x</sub> : Direct Measurement of Soliton Diffusion", *Phys. Rev. Lett.*, 49, 1657, 1982.
- [160] K.C. LIM et A.J. HEEGER : "Spectroscopic and Light Scattering Studies of the Conformational (rod-to-coil) Transition of Poly(Diacetylene) in Solution", *J. Chem. Phys.*, 82, 522, 1985.



- [161] M. SAMOC et P.N. PRASAD : "Dynamics of Resonant Third-Order Optical Nonlinearities in Perylene Tetracarboxylic Dianhydride Studied by Monitoring First and Second Order Diffractions in Subpicosecond Degenerate Four Wave Mixing", J. Chem. Phys., 91, 6643, 1989.
- [162] C.V. SHANK, R. YEN, J. ORENSTEIN et G.L. BAKER : "Femtosecond Excited-State Relaxation in Polyacetylene", Phys. Rev. B, 28, 6095, 1983.
- [163] R.H. AUSTIN, G.L. BAKER, S. ETEMAD et R. THOMPSON : "Magnetic Field Effects on Triplet Exciton Fission and Fusion in a Polydiacetylene", J. Chem. Phys., 90, 6642, 1989.
- [164] S.D.D.V. RUGHOPUTH, D. BLOOR, D. PHILLIPS et B. MOVAGHAR : "One-Dimensional Exciton Diffusion in a Conjugated Polymer", Phys. Rev. B., 35, 8103, 1987.
- [165] D.L. WEIDMAN et D.B. FITCHEN : "Picosecond Relaxation of Photoexcited States in Polyacetylene", Synth. Metals, 17, 355, 1987.
- [166] G.M. CARTER, J.V. HRYNIEWICZ, M.K. THAKUR, Y.J. CHEN et S.E. MEYLER : "Nonlinear Optical Processes in a Polydiacetylene Measured with Femtosecond Duration Laser Pulses", Appl. Phys. Lett., 49, 998, 1986.
- [167] M. YOSHIZAWA, M. TAJI et T. KOBAYASHI : "Relaxation Dynamics of Photoexcitations in Polydiacetylene Films", IEEE J. Quant. Electr., 25, 2532, 1989.
- [168] L. SEBASTIAN et G. WEISER : "Electric Field Modulated Spectra of Polydiacetylene Single Crystal (PTS)", Chem. Phys. Lett., 64, 396, 1979.
- [169] A.R. OLDROYD, S. MANN et K.J. McCALLION : "Measurement of Quadratic Electro-Optic Effect in Polydiacetylene Optical Waveguide", Electron. Lett., 25, 1476, 1989.
- [170] K.C. LIM, A. KAPITULNIK, R. ZACHER et A.J. HEEGER : "Conformation of Polydiacetylene Macromolecules in Solution : Field Induced Birefringence and Rotational Diffusion Constant", J. Chem. Phys., 82, 516, 1985.



- [171] A.S. SIDDIQUI : "Photogeneration, Recombinaison and Transport of Charge-Carriers in a Quasi-one-Dimensional System", J. Phys. C. : Sol. State Phys., 17, 683, 1984.
- [172] J. SIMON et J.J. ANDRE : "Molecular Semiconductors : Photoelectrical Properties and Solar Cells", Springer, 1985.
- [173] L. YU : "Solitons and Polarons in Conducting Polymers", World Scientific, 1988.
- [174] B. MOVAGHAR et N.A. CADE : "Spontaneous Localization of Excitations in Polydiacetylenes", J. Phys. C.: Sol State Phys, 15, L807, 1982.
- [175] Y.H. KIM, M. NOWAK, Z.G. SOOS et A.J. HEEGER : "Strongly Localized Photogenerated Bipolarons in Polydiacetylenes", Synth. Metals, 28, D621, 1989.
- [176] M. SINCLAIR, D. MOSES, D. McBRANCH, A.J. HEEGER, J. YU et W.P. SU : "Nonlinear Ground State Fluctuations (Zero Point Motion) as the Source of the Nonlinear Optical Properties of Polyacetylene", Synth. Metals, 28, D655, 1989.
- [177] Y. TOKURA, Y. OOWAKI, Y. KANETO, T. KODA et T. MITANI : "Optical Spectra of Polydiacetylene (PTS, HDU, TCDU) Single Crystals Studied by Synchrotron Radiation Spectroscopy", J. Phys. Soc. Jpn., 53, 4054, 1984.
- [178] S. SCHMITT-RINK, D.S. CHEMLA et D.A.B. MILLER : "Theory of Transient Excitonic Optical Nonlinearities in Semiconductor Quantum-Well Structures", Phys. Rev. B, 32, 6601, 1985.
- [179] R.J. LEYRER, G. WEGNER et W. WETTLING : "Investigation of a Homogeneous Solid-State Polymerization by Brillouin-Scattering", Ber. Buns. Phys. Chem., 82, 697, 1978.
- [180] J.M. NUNZI, F. CHARRA et A. LORIN : "Saturation de la conjugaison de phase à 1064 mm dans les cristaux de PTS", 1er Colloque National sur les Lasers et l'Optique Quantique, Villetaneuse, 1989.
- [181] H. SIXL, R. JOST et R. WARTA : "Transient Absorption of Polydiacetylene Molecules", J. Chem. Phys., 87, 4429, 1987.

- [182] B.I. GREENE, J. ORENSTEIN, R.R. MILLARD et L.R. WILLIAMS : "Nonlinear Optical Response of One-Dimensional Excitons in Polydiacetylene", page 472, référence 95.
- [183] F.L. PRATT, K.S. WONG, W. HAYES et D. BLOOR : "Infrared Studies of Optically Excited Polydiacetylene", J. Phys. D. : Appl. Phys., 20, 1361, 1987.
- [184] L. ROBINS, J. ORENSTEIN et R. SUPERFINE : "Observation of the Triplet Excited State of a Conjugated-Polymer Crystal", Phys. Rev. Lett., 56, 1850, 1986.
- [185] M. NECHTSCHHEIN, F. DEVREUX, F. GENOUD, E. VEIL, J.M. PERNAULT et E. GENIES : "Polarons, Bipolarons and Charge Interactions in Polypyrrole : Physical and Electrochemical Approaches", Synth. Metals, 15, 59, 1986.
- [186] H. EICHELE, M. SCHWOERER, R. HUBER et D. BLOOR : "ESR of a Diacetylene Polymer Single Crystal", Chem. Phys. Lett., 42, 342, 1976.
- [187] J.A. FREITAS et S.G. GREENBAUM : "ESR Study of the Diacetylene Polymer 4 BCMU", J. Pol. Sci.: Pol. Phys. Ed., 21, 2045, 1983.
- [188] J.M. NUNZI : "Etude de matériaux organiques photoréfractifs", rapport interne CEA/D.LETI/DEIN/LPEM/89.87 et "Dispositifs photoréfractifs en films minces de polymères", rapport interne CEA/D.LETI/DEIN/LPEM/89.91.



# Picosecond phase conjugation in polydiacetylene gels

J. M. Nunzi and D. Grec

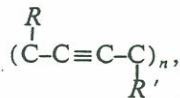
Commissariat à l'Energie Atomique, Institut de Recherche Technologique et de Développement Industriel, Division d'Electronique, de Technologie et d'Instrumentation, Département d'Electronique et d'Instrumentation Nucléaire, Laboratoire d'Etudes et de Recherches Avancées, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91191 Gif Sur Yvette Cedex, France

(Received 19 November 1986; accepted for publication 26 May 1987)

A detailed analysis of picosecond time-resolved phase conjugation at  $1.06 \mu\text{m}$ , in the transparency region of soluble polydiacetylenes is presented. Different grating contributions are isolated. It is shown that in red and blue gel forms, phase conjugation at high pump energies is driven by two-photon absorption degenerate six-wave mixing, superimposed on degenerate four-wave mixing. The third-order nonlinear susceptibility of these polymers is reported: It reaches  $10^{-11}$  esu (30 times  $\text{CS}_2$  value) for the pure blue amorphous polymer. Two-photon excited species increase phase conjugation at  $1\text{-GW cm}^{-2}$  pump power by one order of magnitude.

## I. INTRODUCTION

The application of nonlinear optical phase conjugation in the field of image and data processing has attracted considerable interest, especially for high-speed signal processing.<sup>1</sup> For this reason there is ongoing research into materials in which high nonlinear polarizations (e.g.,  $\chi^{(3)}$ ) can be induced, combined with short response and recovery times.<sup>2</sup> Theories and experiments<sup>3,4</sup> show that one-dimensional systems of conjugated  $\pi$  electrons, such as polydiacetylenes

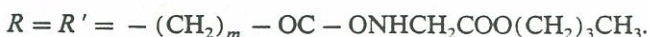


have large third-order nonlinear susceptibilities enhanced by high delocalization length and resonances.

In the present paper we report on experimental observation of picosecond optical phase conjugation (PC) by degenerate four-wave mixing (DFWM) and degenerate six-wave mixing<sup>5</sup> (DSWM) during two-photon absorption (TPA) in polydiacetylene (PDA) solutions and gels. Dennis *et al.*<sup>6</sup> have observed efficient picosecond DFWM at  $0.53 \mu\text{m}$  near the absorption edge of a soluble PDA. In order to distinguish clearly between fast electronic processes, excited-species-induced refractive index changes, and slow thermal processes, we performed experiments at  $1.06 \mu\text{m}$ , where the polymers are transparent and exhibit two-photon absorption.<sup>4,7</sup> TPA is indeed the right way to create a uniform excitation cloud in a medium, and PC is a good means to study its dynamics.

## II. MATERIALS

The PDAs studied here belong to a class of highly soluble polymers,<sup>8</sup> the so-called poly  $m$  BCMU ( $m = 3$  or  $4$ ), with side groups



Synthesis and polymerization are performed according to the Patel method.<sup>9</sup> Washed monomer-free PDA are used in the present investigation. Approximately 2 wt./vol. % (i.e., 20 g/l) fine powdery polymer crystals are dissolved in benzene chloride ( $\phi\text{Cl}$ ) by gradual heating until  $100^\circ\text{C}$  under reflux and stirring. It forms yellow solutions that turn into

solid gels upon cooling.<sup>10</sup> These gels are optically clean, with no residual birefringence, and have a good transparency in the near-infrared region ( $\alpha < 0.1 \text{ cm}^{-1}$  at  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ). At room temperature 4BCMU gel is red, with a strong absorption band ( $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) peaking at  $\lambda = 0.55 \mu\text{m}$ . 3BCMU gel is blue with absorption peaking at  $0.63 \mu\text{m}$ . Both polymers make yellow viscous solutions at room temperature in formamide  $N,N$ -dimethyl (DMF),<sup>11</sup> and their absorption band peaks at  $0.47 \mu\text{m}$  (monomere absorption in DMF peaks near  $0.38 \mu\text{m}$ ). At  $1.06 \mu\text{m}$  the refractive index  $n$  of these dilute solutions is close to the neat solvent.<sup>12</sup> They are referred to in the following as yellow, red, and blue.<sup>13</sup>

## III. INTENSITY-DEPENDENT ABSORPTION

The experiments are made by using 33 ps nearly Fourier-transform-limited, single 5-mJ light pulses at  $1.06 \mu\text{m}$ . The pulses are derived from an amplified, both passively and actively, mode-locked, Quantel  $\text{Nd}^{3+}$ : YAG laser. The laser is operated at 1-Hz repetition rate in  $\text{TEM}_{00}$  mode with a 3-mm beam diameter,  $2 \times 10^{-4}$  rd divergence, and horizontal polarization.

According to the Giordmaine and Howe method,<sup>14</sup> we measure the intensity- ( $I$ ) dependent transmission of a polymer gel-filled quartz cell ( $L = 1 \text{ mm}$ ). The transmission  $T$  follows:

$$T^{-1} = 1 + \alpha^{(2)}IL,$$

and  $\alpha^{(2)}$  is the two-photon absorption coefficient. Experi-

TABLE I. Two-photon absorption coefficient for studied polydiacetylenes and deduced  $\chi^{(3)}$  ( $-\omega, \omega, -\omega, \omega$ ) imaginary part.

Medium	$\alpha^{(2)}$ ( $10^{-4} \text{ cm MW}^{-1}$ )	$I_m \chi_{xxxx}^{(3)}$ ( $10^{-13}$ esu)
2.3% blue gel	5.2	2.4
1.7% red gel	7.6	3.5
14% yellow solution	< 1	< 0.4
PTS crystal <sup>a</sup>	$\approx 600$	$\approx 500$

<sup>a</sup> Reference 7.



mental  $\alpha^{(2)}$  values are reported in Table I, together with the deduced  $\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega, \omega - \omega, \omega)$  imaginary part ( $I_m \chi_{xxxx}^{(3)} = \alpha^{(2)} n^{(2)} c \lambda / 48 \pi^3$ ). Yellow solutions and neat solvents ( $\phi$ Cl and DMF) do not show any noticeable intensity-dependent transmission. From Table I we extrapolate for a densely packed amorphous blue polymer:  $\alpha^{(2)} = 2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} (\text{MW cm}^{-2})^{-1}$ . It is in good agreement with the  $6 \times 10^{-2}$  value reported by Lequime and Hermann<sup>7</sup> in PTS crystals (it has to be divided by 5 to account for the isotropic averaging in an amorphous polymer).

#### IV. PHASE CONJUGATION

##### A. Nonlinear mechanisms

In transparent media and for low conversion efficiencies, PC reflectivity  $R = I_4/I_3$  (see Fig. 1 for beam numbers) relates to the  $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$  modulus through<sup>15</sup> (in esu)

$$R^{1/2} = 24\pi^3 L \chi^{(3)} (I_1 I_2)^{1/2} / \lambda c n^2. \quad (1)$$

Because of the  $\chi^{(3)}$  tensorial nature, in conjugated polymer solutions, as a consequence of one dimensionality,

$$\chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{xyyx}^{(3)} = \chi_{xyxx}^{(3)} = \chi_{xxxx}^{(3)} / 3. \quad (2)$$

For refractive-index-change nonlinearities  $\delta n$ , we define an effective susceptibility:

$$\chi^{(3)} = n^2 c \delta n / 12 \pi^2 (I_1 I_2)^{1/2}. \quad (3)$$

In the real-time holography picture,  $E_1$  (or  $E_2$ ) and  $E_3$ , incoming with an angle  $\theta$ , interfere to create an index modulation with spatial period:

$$\Lambda = \lambda / 2n \sin(\theta / 2n). \quad (4)$$

This grating is read out by  $E_2$  (or  $E_1$ , respectively), giving rise to  $E_4$ .

Refractive index changes can come from thermal and electrostrictive effects through temperature ( $\delta T$ ) and density ( $\delta \rho$ ) modulations<sup>16</sup>:

$$\delta n = \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_\rho \delta T + \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T \delta \rho. \quad (5)$$

Resolution of hydrodynamic coupled equations with appropriate source terms<sup>17</sup> gives  $\delta n$  time evolution. On delaying

the "read" pulse for PC in absorbing media,<sup>18</sup> the constant density term of Eq. (5) gives rise to long trailing edges whose decay is governed by thermal diffusion along the grating. The constant temperature term of Eq. (5) is related to electrostrictive coupling coefficient:

$$\gamma^e = 2n\rho \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T.$$

It gives rise to the onset of acoustic oscillations that decay upon viscous damping.<sup>19</sup> In solutions with sound speed  $v$ , the signal period is  $T = v/\Lambda$  for a thermal source (when absorption dominates), and a thermal trailing edge,  $\frac{1}{4}$  signal amplitude, follows damping. The period is half for an electrostrictive source, as is the case in our neat solvents and in carbon disulfide. On delaying read pulse, the acoustic signal starts from zero and reaches the first maximum at time  $T/2$ . When originated by a thermal process, this maximum is given by

$$\delta \rho = 2\beta_T \tau_p \alpha (I_1 I_2)^{1/2} / C_p, \quad (6)$$

where  $\tau_p$  is pulse duration,  $\beta_T$  is the thermal expansion coefficient, and  $C_p$  is the specific heat.

Refractive index changes can also be induced by excited species. This is the case of charged species generated via one<sup>20</sup> or two-photon processes.<sup>21</sup> In a simple Drude (free-electron) model, the index change due to a free-carrier density  $N$ , with effective mass  $m$  and charge  $e$  is

$$\delta n = -2\pi N e^2 / n m \omega^2. \quad (7)$$

##### B. Experiment

Figure 1 depicts the experimental setup used for phase conjugation. Starting with a single pulse at  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$  obtained in the same way as discussed in Sec. III, we split the beam into two parts: an intense beam and a weak (5%) probe beam. The intense beam is itself split into two equal intensity beams. Two variable delay lines (corner cube mounted on translation stage) allow us to delay each pulse with respect to the two others. Four glan polarizers in conjunction with three half-wave plates are used to select the proper component of the nonlinear susceptibility tensor and to study specific laser-induced gratings. The two counter propagating pump beams  $E_1$  and  $E_2$  cross into the 1-mm sample cell. Probe beam  $E_3$  enters the sample cell at an angle  $\theta = 6^\circ$  to  $E_1$ . PC signal  $E_4$  retraces the probe beam path. Collected by a 50% beam splitter, it is focused on aperture A and detected by a photomultiplier. The signal derived by the photomultiplier is integrated by a box car, normalized on third power of input energy, and averaged over 10 laser shots. Data are stored and analyzed by a microcomputer.

PC signal is observed with less than  $1 \text{ GW cm}^{-2}$  per pump, either in solvents or in solutions. We always work well below the damage threshold. A wave front correction is observed by inserting a distorting medium (a lens) into  $E_3$ . The signal is always referenced to carbon disulfide ( $\text{CS}_2$ ), for which we measure  $\chi_{xyxy}^{(3)} = 3.2 \times 10^{-13}$  esu, in close agreement with other groups' results.<sup>22</sup> This procedure allows a high reproducibility of the results (within 10%).

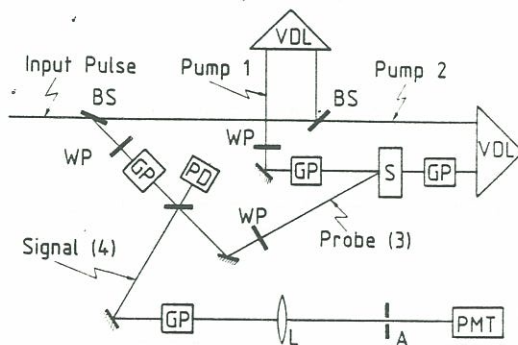


FIG. 1. Experimental setup for phase conjugation. BS, beam splitters; VDL, variable delay lines; GP, glan polarizers; WP, half-wave plates at  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ; S, 1-mm sample cell; L, 0.5-m-focal-length lens; A, 0.5-mm-diam aperture; PMT, photomultiplier tube; PD, reference photodiode.



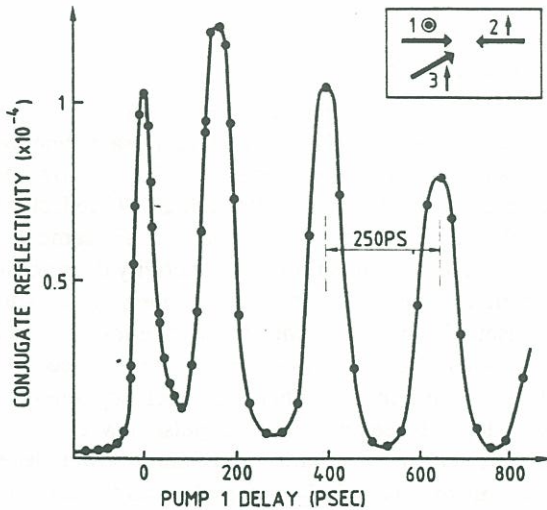


FIG. 2. Signal evolution on delaying read pulse in 14% yellow solution. Small-spaced grating contribution. Inset depicts polarizations of incoming beams.

### C. Results and discussion

#### 1. Yellow solutions

Our yellow polymers have a concentration ranging between 0 and 14 wt./vol % in DMF.

*a.  $\chi_{yyxx}^{(3)}$  component.* Polarizations  $E_2$  and  $E_3$  are set horizontal, crossed to  $E_1$  and  $E_4$ . On delaying pump pulse  $E_1$  with respect to  $E_2$  and  $E_3$  (Fig. 2), we see the fast electronic signal occurring at  $t = 0$  followed by fast acoustic oscillations of the small-spaced grating with  $\Lambda = 0.38 \mu\text{m}$ . In pure DMF and in 1% yellow solutions, the signal period is 125 ps. The main oscillation source is thus solvent electrostriction. On increasing polymer concentration, half the oscillations disappear, leading to a single 250-ps period (Fig. 2). There is thus a slight residual absorption in the polymer. In DMF as in 14% solutions, sound speed is  $14 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ . On delaying either pump pulse  $E_2$  or probe pulse  $E_3$  (write pulses) with respect to the two others (Fig. 3), we observe an auto-

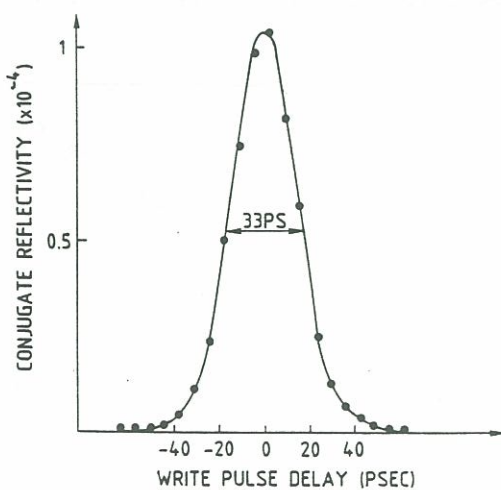


FIG. 3. Signal evolution on delaying write pulse (pump 2 or probe) in 14% yellow solution. Small-spaced grating contribution.

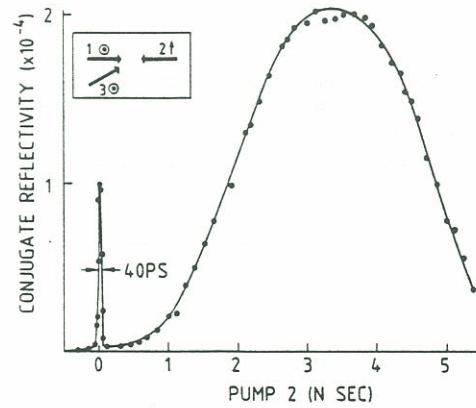


FIG. 4. Signal evolution on delaying read pulse in 14% yellow solution. Large-spaced grating contribution. Inset depicts polarizations of incoming beams.

correlation function of the laser with 33-ps half-width.<sup>16</sup> We see that small-spaced grating oscillations are fast enough to perturb zero-time signal shape; thus this polarization set is not well suited to electronic susceptibility  $\chi_{yyxx}^{(3)}$  studies. It would be better suited to a solution properties study.

*b.  $\chi_{xyxy}^{(3)}$  component.* Polarizations  $E_2$  and  $E_4$  are set horizontal, crossed to  $E_1$  and  $E_3$ . On delaying read pulse  $E_2$  with respect to  $E_1$  and  $E_3$  (Fig. 4), we see the zero-time electronic signal followed by slow acoustic oscillations of the large-spaced grating ( $\Lambda = 10 \mu\text{m}$ ). From the oscillation in Fig. 4 we deduce, with the help of Eq. (6), the 14%-yellow-solution absorption coefficient:  $\alpha = 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . It is fully consistent with our spectroscopic investigations, and we notice that the constant density term of Eq. (5) is not important at this wavelength (there is no thermal trailing edge). On delaying either  $E_1$  or  $E_3$ , we observe the same pattern as in Fig. 3. This polarization set is well suited to electronic susceptibility  $\chi^{(3)}$  studies, the first acoustic maximum occurring only 3 ns later.

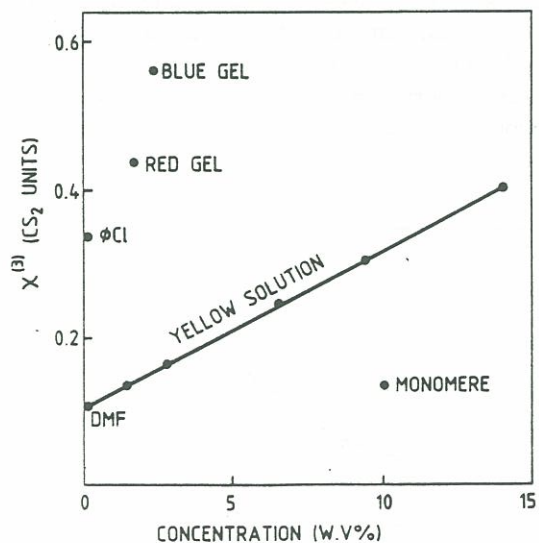


FIG. 5. Relative  $\chi_{xyxy}^{(3)}$  values deduced from phase conjugation vs polymer concentration ( $\chi_{xyxy}^{(3)} = 1$  for  $\text{CS}_2$ ).



TABLE II. Experimental  $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$  modulus in studied materials (low-energy part for red and blue forms) and  $\omega = 0$  (DC) one-dimensional pseudopotential model estimations (Ref. 23).

Nonlinear medium	$\chi_{xyxy}^{(3)}$ ( $10^{-13}$ esu)	DC model ( $10^{-13}$ esu)
CS <sub>2</sub>	3.2	
DMF	0.33	
$\phi$ CL	1.1	
Monomere	1.6	1
Yellow form	14	3
Red form	130	10
Blue form	90	20

c.  $\chi_{xyxy}^{(3)}$  component. Polarizations  $E_2$  and  $E_3$  are set horizontal, crossed to  $E_3$  and  $E_4$ . There is no possible induced grating contribution (except polarization gratings, not relevant here<sup>6</sup>) to phase conjugation in this configuration. We observe the same pattern as in Fig. 3 on delaying either of the beams.

In these experiments on yellow solutions, signal intensity has a cubic dependence with respect to laser intensity between 1 and 5 mJ per pulse: This is DFWM characteristic. With 14% solution, zero-time reflectivity is close to  $10^{-4}$  in the three studied polarization sets: It reflects Eq. (2). In Fig. 5 we see that  $\chi^{(3)}$  in yellow solutions increases linearly with polymer concentration ( $\chi$ ) in DMF. Polymer susceptibility is thus nearly real and from

$$\chi^{(3)}\text{solution} = x\chi^{(3)}\text{polymer} + (1-x)\chi^{(3)}\text{solvent} \quad (8)$$

we deduce, for the pure yellow polymer and after index correction ( $n \approx 2$ ),  $\chi_{xyxy}^{(3)} = 1.4 \times 10^{-12}$  esu. As a comparison, from the same experiment in a 10% 4BCMU monomere solution in DMF, we find, for pure monomere,  $\chi_{xyxy}^{(3)} = 1.6 \times 10^{-13}$  esu. These values are reported in Table II, together with rough one-dimensional sinusoidal pseudopotential model estimations.<sup>23</sup> Moreover, at  $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$ , near the yellow polymer absorption edge,  $\chi_{xyyx}^{(3)} = 7 \times 10^{-12}$  esu have been reported in a (0.2% solution,<sup>6</sup> and this high value is probably due to a single-photon resonance.

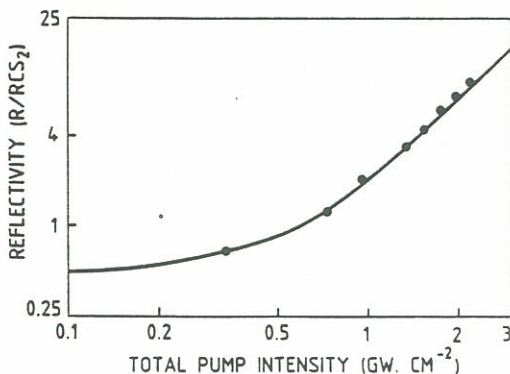


FIG. 6. Relative zero-time conjugate reflectivity in blue gel vs total pump intensity ( $I_1 + I_2$ ).  $R = 1$  for CS<sub>2</sub>, and pure chlorobenzene gives an horizontal line.

## 2. Red and blue gels

A blue 2.3 wt./vol % gel and a red 1.7 wt./vol % gel in  $\phi$ Cl are studied (see Sec. III). We observe the same temporal behavior as in previous experiments with 14% yellow solution (see Figs. 2–4). We first notice a high PC reflectivity,  $R = 2 \times 10^{-3}$  at zero time, in both gels, with the same input power. The second point is that PC reflectivity does not follow a simple cubic power law on laser intensity. To study more precisely this point, we choose polarizations  $E_1$  and  $E_3$  vertical, crossed to  $E_2$  and  $E_4$  (see Fig. 4, large-spaced grating and  $\chi_{xyxy}^{(3)}$  component). Then we check separately the reflectivity dependence on each input pulse power.

The first acoustic oscillation maximum-power dependence ( $E_2$  delayed) is in  $I_1^3 I_2 I_3$  (Fig. 7), and the zero-time signal has an  $I_1 I_2 I_3 (I_1 + I_2)^2$  limiting behavior at high energy (Fig. 6).  $I^5$  PC dependence is DSWM characteristic and comes, in this case, from TPA-induced gratings<sup>5</sup> (this is not a true  $\chi^{(5)}$ ). Only when the two interfering beams have parallel polarizations do TPA-induced gratings contribute to PC. Thus, with our polarization choice, two-photon index change can be written as

$$\delta n \propto \alpha^{(2)} E_1 E_3^* (I_1 + I_2 + I_3 + I_4). \quad (9)$$

And as, in our experiments,  $I_1$  and  $I_2$  vary between  $10^2$  and  $10^3$  MW cm<sup>-2</sup>,  $I_3$  ( $\sim 30$  MW cm<sup>-2</sup>) and  $I_4$  ( $\sim 60$  kW cm<sup>-2</sup>) can be neglected. Moreover, as delayed pulses do not contribute to grating creation, the two observed  $I^5$  dependences are explained.

From Fig. 7 we can say that there is negligible linear absorption. The main acoustic feature comes from two-photon heating. From Eq. (6) and with  $\alpha^{(2)}$  of Table I, we find  $\gamma^e \beta_T = 3 \times 10^{-3}$  K<sup>-1</sup> for red gel and  $4 \times 10^{-3}$  K<sup>-1</sup> for blue gel. These values are a good deal higher than for chlorobenzene ( $\gamma^e \beta_T = 5 \times 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>).

As concerns the "fast" signal, we must notice that there is no observable decay of zero-time excitation at high energies (Fig. 8). This means that two-photon species do not live more than 10 ps, which is our time resolution limit. We then assume that the PC beam coming from diffraction on short-lived species does not interfere with that generated via  $\chi^{(3)}$

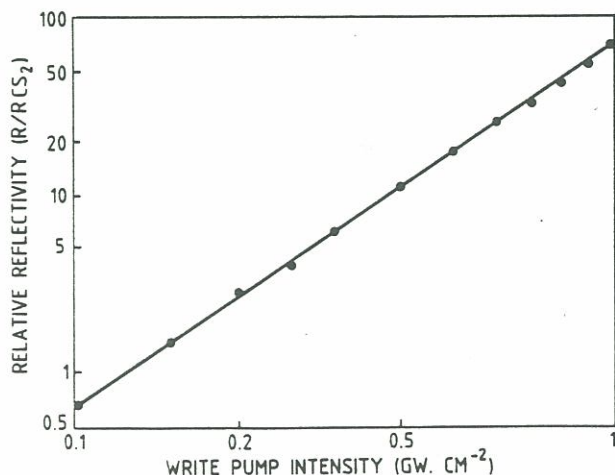


FIG. 7. Relative first acoustic oscillation ( $t = 4.3$  ns) reflectivity in blue gel vs "write" pump intensity ( $I_1$ ). At  $t = 0$ ,  $R = 1$  for CS<sub>2</sub>.



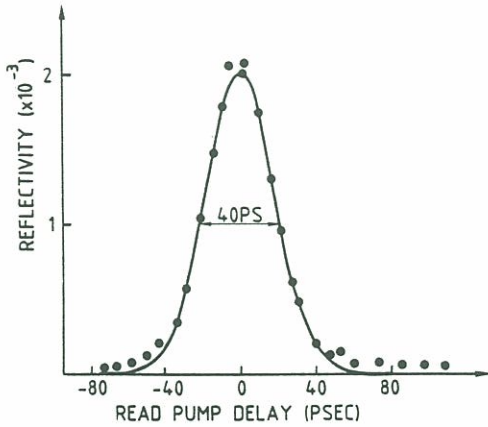


FIG. 8. Signal evolution near  $t = 0$  on delaying "read" pump ( $I_r$ ) at high energy in blue gel. Continuous line is a least-squares Gaussian fit.

polarization, which is a replica of the laser. It is motivated by their different origins, resulting in a loss of coherence. Thus we can separate  $I^3$  and  $I^5$  contributions to PC reflectivity (fit on Fig. 6) and write

$$R = R^{(3)} + R^{(5)}(I_1 + I_2)^2. \quad (10)$$

The "low-energy"  $\chi^{(3)}$  contribution is reported in Fig. 5. Polymer  $\chi^{(3)}$  is complex ( $\chi = \chi_r + i\chi_i$ ), chlorobenzene  $\chi^{(3)}$  is quite real (no TPA), and Eq. (8) is no longer used. We can still obtain a rough estimate of pure polymer  $\chi_{xyxy}^{(3)}$  modulus:

$$\chi^{(3)2} = \chi_r^{(3)2} + \chi_i^{(3)2}, \quad (11)$$

$$\chi_{\text{solution}}^{(3)2} = [x\chi_{\text{polymer}}^{(3)} + (1-x)\chi_{\text{solvent}}^{(3)}]^2 + (x\chi_{\text{polymer}}^{(3)})^2. \quad (12)$$

Taking  $\chi_i^{(3)}$  polymer from Table I, Eq. (12) gives  $\chi_r^{(3)}$  polymer, and we find the modulus  $\chi_{xyxy}^{(3)} \approx 10^{-11}$  esu for both blue and red forms. These susceptibilities are the same in magnitude within experimental errors (20%). This disagreement with  $\pi$ -electron delocalization considerations (Table II) has been observed in third-harmonic-generation experiments<sup>24</sup> at  $1.06 \mu\text{m}$  and may be a consequence of the difference in two-photon resonance proximity.<sup>25</sup>

In regard to high energy or effective  $\chi^{(5)}$  contribution to zero-time PC reflectivity, we find  $\chi^{(5)}(E_1^2 + E_2^2) = 1.5 \times 10^{-12}$  esu ( $\chi^{(3)}$  dimensions) for both blue and red gels, when  $I_1 + I_2 = 2 \text{ GW cm}^{-2}$ . It is related to an index modulation  $\delta n = 2.5 \times 10^{-5}$ . The lifetime  $\tau_e$  of these two-photon species is  $\tau_e < 10 \text{ ps} \ll \tau = 33 \text{ ps}$ ; their number  $N$  is thus

$$N \approx (I_1 I_2)^{1/2} \tau_e \alpha^{(2)} (I_1 + I_2) \phi / 2\hbar\omega, \quad (13)$$

where  $\phi$ , the creation quantum efficiency, is assumed close to unity. The linear polarizability  $p$  of each species is given by  $\delta n = 2\pi N p / n$  and by assuming  $\tau_e \approx 10 \text{ ps}$ , as pointed out by Bässler,<sup>4</sup> we find  $N = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and  $p = 2 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$  for both samples, within experimental errors. Note that in these assumptions, and as conjugation length in these forms is higher than 20 monomere units,<sup>13</sup> the excitation ratio is 0.03. From the simple free-electron model of Eq. (7), we have  $p = 2 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$  with an effective mass half the electron mass.

## V. CONCLUDING REMARKS

In this work we have been able to distinguish clearly between the different processes involved during phase conjugation in polydiacetylenes. Comparison between yellow, red, and blue form behavior helped us in elucidating this. It reveals that in blue and red forms, two-photon excited species produce nonlinear degenerate effects as high as ground-state resonances.<sup>26</sup> Thus an effective  $\chi_{xyxy}^{(3)}$  value reaching  $10^{-12}$  esu is obtained in our dilute 2% gels.

Two-photon excitation in phase conjugation appears to be an excellent candidate for the study of semiconducting polymers excited states. Thus, it is nondestructive, very sensitive, and creates excitations uniformly into the bulk medium. Coupled with spectral resolution, this method should make the link with existing material on semiconducting polymers.

## ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Dr. J. Messier for stimulating discussions and continuous support, and also A. Lorin and R. Gras for technical assistance.

- <sup>1</sup>R. A. Fisher, *Optical Phase Conjugation* (Academic, New York, 1983).
- <sup>2</sup>C. Flytzanis and J. Oudar, *Nonlinear Optics: Materials and Devices* (Springer, Berlin, 1986).
- <sup>3</sup>D. J. Williams, *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials* (American Chemical Society, Washington, DC, 1983).
- <sup>4</sup>D. Bloor and R. R. Chance, *Polydiacetylenes*, NATO ASI Series (Nijhoff, Dordrecht, 1985).
- <sup>5</sup>A. Borshch, M. Brodin, V. Volkov, and M. Kukhtarev, *Opt. Commun.* **35**, 287 (1980).
- <sup>6</sup>W. M. Dennis, W. Blau, and D. J. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 200 (1985).
- <sup>7</sup>M. Lequime and J. P. Hermann, *Chem. Phys.* **26**, 431 (1977).
- <sup>8</sup>G. N. Patel, J. D. Witt, and Y. P. Khanna, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **18**, 1383 (1980).
- <sup>9</sup>G. N. Patel, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **19**, 154 (1978).
- <sup>10</sup>M. Sinclair, K. C. Lim, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1768 (1983).
- <sup>11</sup>G. Wenz, M. A. Muller, M. Schmidt, and G. Wegner, *Macromolecules* **17**, 837 (1984).
- <sup>12</sup>K. C. Lim and A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.* **82**, 52 (1985).
- <sup>13</sup>R. R. Chance, M. L. Shand, C. Hogg, and R. Silbey, *Phys. Rev. B* **22**, 3540 (1980).
- <sup>14</sup>J. A. Giordmaine and J. A. Howe, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 207 (1963).
- <sup>15</sup>R. C. Caro and M. C. Gower, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-18**, 1376 (1982).
- <sup>16</sup>J. M. Nunzi and D. Ricard, *Appl. Phys. B* **35**, 209 (1984).
- <sup>17</sup>W. Kaiser and M. Maier, in *Laser Handbook*, edited by F. T. Arecchi and E. O. Schulz-Dubois (North-Holland, Amsterdam, 1972), Vol. 2.
- <sup>18</sup>W. M. Dennis and W. Blau, *Opt. Commun.* **57**, 371 (1986).
- <sup>19</sup>R. J. D. Miller, R. Casalegno, K. A. Nelson, and M. C. Fayer, *Chem. Phys.* **72**, 371 (1982).
- <sup>20</sup>J. P. Woerdman, *Opt. Commun.* **2**, 212 (1970).
- <sup>21</sup>D. R. Dean and R. J. Collins, *J. Appl. Phys.* **44**, 5455 (1973).
- <sup>22</sup>N. Phu Xuan, J. L. Ferrier, J. Cazengel, and G. Rivoire, *Opt. Commun.* **51**, 433 (1984).
- <sup>23</sup>C. Sauteret, J. P. Hermann, R. Frey, F. Pradere, J. Ducuing, R. H. Baughman, and R. R. Chance, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 956 (1976).
- <sup>24</sup>F. Kajzar, J. Messier, and J. Zyss, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **44**, C3-709 (1983).
- <sup>25</sup>P. A. Chollet, F. Kajzar, and J. Messier, *Synth. Met.* **18**, 459 (1987).
- <sup>26</sup>A. J. Heeger, D. Moses, and M. Sinclair, *Synth. Met.* **15**, 95 (1986).



## PICOSECOND STUDIES OF OPTICAL STARK EFFECT IN POLYDIACETYLENES

J.M. NUNZI and F. CHARRA

*CEA, CEN SACLAY, Laboratoire de Physique Electronique des Matériaux, IRDI/D.LETI/DEIN,  
91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

Received 7 June 1989

We report on the observation of dynamic optical Stark shift in semi-conducting conjugated polymers of the polydiacetylene class. The experiment is realised with 33 ps duration, 1064 nm wavelength, pump pulses. The effect exhibits a one-dimensional behaviour and is linear below  $1 \text{ GW cm}^{-2}$  pump power. The dynamic shift of the excitonic absorption peak reaches 0.5 nm at  $2.2 \text{ GW cm}^{-2}$  pump intensity in the amorphous red gel while it reaches 1.2 nm at  $0.8 \text{ GW cm}^{-2}$  pump intensity in the blue polycrystalline thin layer. At 1064 nm pump wavelength, we show that a two-level system description does not agree with the experiment. Interpretation in terms of a three level system is proposed.

Irradiation of a medium with non-resonant light leads to a shift of the energy levels of the system known as optical Stark effect. This effect has been widely studied in atomic gases [1], in semiconductors [2], and in quantum wells [3]. Conjugated polymers which have been predicted to behave like one-dimensional quantum confined systems [4] and which have a strong isolated excitonic dipolar transition [5] are excellent candidates in that point of view. A recent study under resonant Raman conditions revealed a splitting of the excitonic line rather than the usual rigid blue shift [6]. In this paper, we present non resonant quadratic optical Stark effect in amorphous conjugated semiconducting polymers: polydiacetylenes.

The polydiacetylenes studied here are:

- An amorphous 4 BCMU 0.2% red gel prepared in chlorobenzene [7]. Its maximum optical density ( $-\log_{10}T$ ) is 3 at 545 nm in a 1 mm thick quartz sample cell.

- A polycrystalline 4 BCMU blue evaporated layer [8]. Its maximum optical density is 2 at 620 nm for a  $3200 \text{ \AA}$  layer on fused silica.

The one-dimensional chains in the red gel are isotropized in three dimensions [7], while in the blue thin layer, they lie isotropically in the substrate plane [8].

The experiment is done using a pump-probe tech-

nique with 33 ps pulse duration [9]. The pump is the 1064 nm fundamental wavelength of a passive-active mode-locked Quantel Nd-YAG laser. The probe is obtained after frequency doubling and Raman shifting part of the laser beam in selected solvents [10]. In order to avoid an efficient bleaching of the transition, the probe intensity is attenuated till  $\approx 4 \text{ MW cm}^{-2}$ . Transmission is measured alternatively with and without the pump pulse and studied as a function of pump-probe delay, pump-probe polarization, and pump intensity in the two polymers. All the experiment which is referenced shot to shot at 1 Hz repetition rate is computer controlled. A typical time evolution of absorbance variations ( $\Delta OD$ ) is reported on fig. 1. It has the same width as the laser intensity autocorrelation function. Thus, up to our

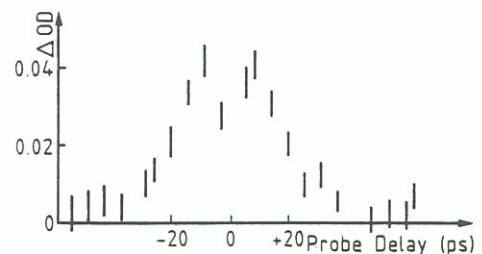


Fig. 1. Time dependence of optical density variations of the red gel probed at 532 nm, with  $1.7 \text{ GW cm}^{-2}$  pump intensity. The error bars represent 70% confidence limits.

experimental time scale, the response is faster than about 10 ps. A typical pump to probe polarization angle ( $\theta$ ) dependence of absorption variations  $\Delta OD$  at 545 nm for the red polymer at  $1 \text{ GW cm}^{-2}$  pump power is reported on fig. 2. It fits  $\Delta OD \propto -(2 + \cos 2\theta)$  as it should for a macroscopic orientation averaged one-dimensional effect, linear in pump intensity (proportional to  $\chi^{(3)}$ ). Above  $2 \text{ GW cm}^{-2}$ , the polarisation dependence becomes  $\Delta OD \propto -(3 + 2 \cos 2\theta)$ , revealing a one-dimensional effect quadratic in pump intensity (proportional to  $\chi^{(5)}$ ). Fig. 3 depicts the 1064 nm pump intensity dependence of the red polymer absorption changes at each probed wavelength. There is no detectable effect at 630 nm probe wavelength. Above  $3 \text{ GW cm}^{-2}$ , the red gel absorption peak undergoes a reversible bleaching with nano to microsecond recovery time. Fig. 4 depicts the same intensity dependence for the

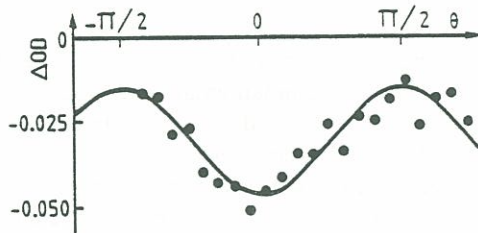


Fig. 2. Pump to probe polarization angle dependence of optical density variations of the red gel probed at 545 nm, with  $1 \text{ GW cm}^{-2}$  pump intensity. The solid line is a least squares fit of the parameter  $A$  with the test function:  $-A(2 + \cos 2\theta)$ .

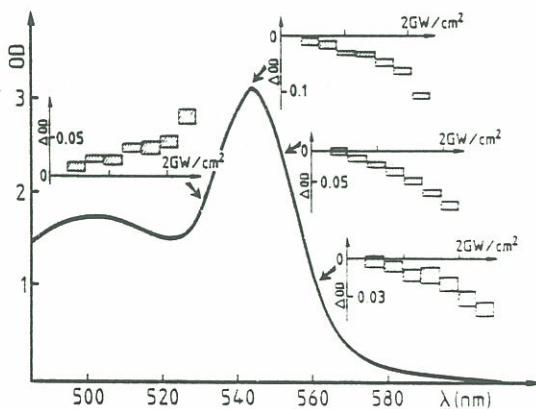


Fig. 3. Red gel excitonic absorption spectrum. Insets depict pump intensity dependence of optical density variations at 532 nm, 545 nm, 551 nm and 562 nm probe wavelengths. Rectangles represent 70% confidence limits.

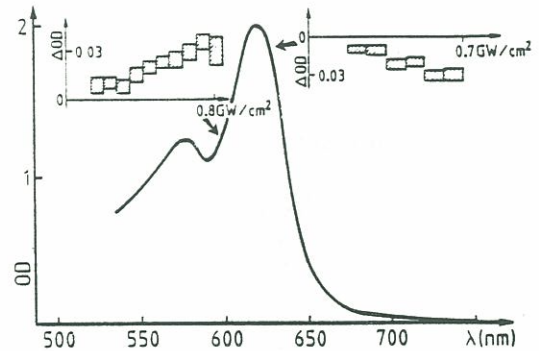


Fig. 4. Blue thin layer excitonic absorption spectrum. Insets depict pump intensity dependence of optical density variations at 599 nm, and 627 nm probe wavelengths.

blue polymer. Above  $2 \text{ GW cm}^{-2}$ , the blue polymer undergoes an irreversible bleaching associated with the already described blue to red conversion [11]. Therefore, we limit our investigation to intensities where phenomena appear instantaneous (insets of figs. 3 and 4).

To interpret those measurements in terms of physical quantities (shift, bleaching, broadening), we must fit the absorption peak with its position, height and width. A good fit of the studied absorption region is provided by a gaussian shape which is common in condensed systems. But as long as it concerns differences, fit of absorption changes using a gaussian or a lorentzian gives the same results. The latter has the advantage of straightforward Kramers-Kronig transform. For the red polymer, there is very little bleaching ( $\leq 0.03\%$ ). The absorption band is shifted towards blue and broadened (fig. 5). Above  $1.5 \text{ GW cm}^{-2}$ , the shift increases non-linearly with pump intensity and reaches 0.5 nm at  $2.2 \text{ GW cm}^{-2}$ . For the blue polymer, we mainly observe a blue shift of the absorption. This shift is almost linear in the studied intensity region (fig. 4), and reaches 1.2 nm at  $0.8 \text{ GW cm}^{-2}$ .

Theoretically, isotropization produces a 5 fold decrease of the linear effect in the red three-dimensional amorphous gel, and a  $8/3$  fold decrease in the blue two-dimensional polycrystalline layer. Thus, for an electric field parallel to the polymer, the linear shift may be evaluated to  $0.75 \text{ nm/GW cm}^{-2}$  (3 meV) for the red polymer and to  $4 \text{ nm/GW cm}^{-2}$  (13 meV) for the blue polymer.



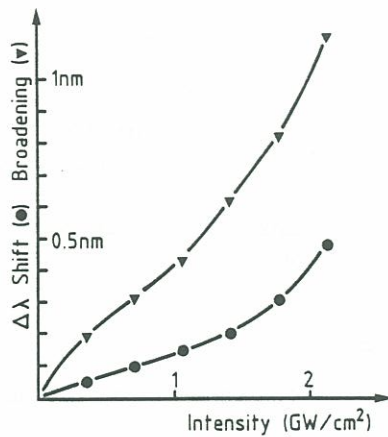


Fig. 5. Pump intensity dependence of dynamic shifts and broadenings of the red gel absorption peak. The absorption in the probed region has been fitted with a gaussian.

It is a priori difficult to address the role of transient heating during picosecond pump-probe experiments. However, our recent picosecond investigations on the same polymers reveal that heating occurs essentially via two photon absorption at 1064 nm [7]. Hence, this cannot account for the observed linear intensity dependence below  $1 \text{ GW cm}^{-2}$ . It is thus reasonable to describe present observations in terms of the ac Stark effect occurring when 1064 nm pump photons dress the energy levels. Stark effect provides an intrinsic measurement of dipolar transition moments. The intensity dependent absorption-frequency shift in the simplest description provided by a two-level system with a transition frequency  $\omega_{01}$  is given by  $\Delta\omega_{01} = \omega - \omega_{01} + \delta$ , where

$$\delta = [(\omega_{01} - \omega)^2 + \Omega^2]^{1/2}, \quad (1)$$

$\Omega = 2\mu_{01}E(\omega)/\hbar$  is the Rabi frequency and  $1/2 E(\omega) \exp(i\omega t) + \text{cc}$  is the pump electric field [1]. From our experimental shifts, eq. (1) gives an effective transition dipole moment for the exciton

$$\mu_{01} \approx 2.8 \text{ \AA e} = 4.5 \times 10^{-29} \text{ C m} = 13.5 \text{ D},$$

for the red form, and

$$\mu_{01} \approx 3.7 \text{ \AA e} = 5.9 \times 10^{-29} \text{ C m} = 18 \text{ D}$$

for the blue form. Though these values are larger than those reported for Rhodamines [12], they are half what is expected for polydiacetylenes [4,5]. More-

over, eq. (1) does not account for the nonlinear Stark shift positive curvature (fig. 5).

However, the third-order electronic hyperpolarizability of polydiacetylenes have proved to be fairly described by a three-level system in our wavelength domain (fig. 6) [5,13]. In that picture, the linear Stark shift expresses as [1]

$$\frac{\hbar\Delta\omega}{E^2(\omega)} = 2\mu_{01}^2 \left( \frac{1}{\omega_{01} - \omega} + \frac{1}{\omega_{01} + \omega} \right) + \mu_{21}^2 \left( \frac{1}{\omega_{01} - \omega_{02} - \omega} + \frac{1}{\omega_{01} - \omega_{02} + \omega} \right). \quad (2)$$

Taking reasonable parameters for those polymers [14],

$$\hbar\omega_{01} = 2.28 \text{ eV}, \quad \hbar\omega_{02} = 2.19 \text{ eV}, \quad \mu_{01} = 6 \text{ \AA e},$$

for the red form, and

$$\hbar\omega_{01} = 2.01 \text{ eV}, \quad \hbar\omega_{02} = 1.95 \text{ eV}, \quad \mu_{01} = 6 \text{ \AA e},$$

for the blue form, we can obtain an estimate of the ratio  $\mu_{21}/\mu_{01}$  from eq. (2), for both polymers. We obtain 3.8 for the red form and 3.9 for the blue form. Those ratios are in good agreement with frequency dependence studies of harmonic generation [14].

Examining our results in view of eq. (2), we see that since  $\mu_{21}$  is four times larger than  $\mu_{01}$ , the Stark shift is extremely sensitive to resonance between the excited levels  $1_u \rightarrow 2_g$  (fig. 6). So, Stark effect provides a measurement of the characteristics of excited one-photon forbidden levels. In our experiments with

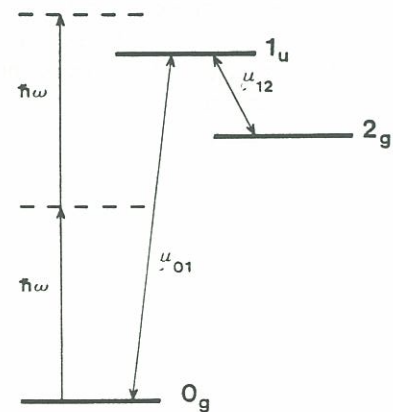


Fig. 6.  $\lambda$ -type three-level energy diagram for red and blue polydiacetylene forms.  $\hbar\omega$  is the 1.17 eV pump energy.

polydiacetylenes, at 1064 nm pump wavelength, both terms of eq. (2) have the same magnitude and opposite signs. However, the level  $1_u$  is closer to one-photon  $0_g \rightarrow 1_u$  resonance in the blue than in the red form; this explains the larger shift and also the better accuracy of a two-level system description (eq. (1)) in the blue case.

Moreover, the large intensity broadening of the absorption in the red form (fig. 5) can be explained by an inhomogeneity of the  $2_g$  level comparable to the absorption line width, making the two terms of eq. (2) compete differently and give different shifts for the different classes of systems. This effect is less sensitive in the blue form whose absorption line is closer to the pump frequency, making the first term of eq. (2) dominate the shift and leading to a weaker intensity broadening of the absorption.

Beside transient heating, a possible explanation of the non linear Stark shift positive curvature in the red form (fig. 5) is that the systems having the highest two-photon  $2_g$  levels are closer to 1064 nm two-photon resonance ( $0_g \rightarrow 2_g$ ) and can reach an anticrossing at  $2 \text{ GW cm}^{-2}$  [9]. This anticrossing corresponds to the appearance of two-photon absorption which is more effective at 1064 nm in the red than in the blue form [7]. The reversible slow bleaching observed in the red sample above  $3 \text{ GW cm}^{-2}$  may be associated with the previously reported two-photon charged excitations observed in picosecond phase conjugation under a continuous electric field [15]. However, since those excitations are not directly coupled to the ground and excitonic states via dipolar transitions, they cannot be involved into a virtual effect such as optical Stark effect.

In conclusion, the demonstration of dynamic Stark shift in one-dimensional semiconducting polymers,

on a picosecond time scale, raises the interesting possibility of the switching of optical transitions on or off resonance. From this point of view, the magnitude of the optical Stark effect in poly-diacetylenes compares well to quantum wells [3].

We thank Doctors Jean Messier and François Kajzar for helpful discussions and suggestions.

## References

- [1] A.M. Bonch-Bruевич and V.A. Khodovoi, *Sov. Phys. Usp.* 10 (1968) 637.
- [2] D. Frohlich, A. Nothe and K. Reimann, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1335.
- [3] M. Joffre, D. Hulin, A. Migus, A. Mysyrowicz and A. Antonetti, *Rev. Phys. Appl.* 22 (1987) 1705.
- [4] B.I. Greene, J. Orenstein, R.R. Millard and L.R. Williams, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2750.
- [5] R.R. Chance, M.L. Shand, C. Hogg and R. Silbey, *Phys. Rev. B* 223 (1980) 3540.
- [6] B.I. Greene, J.F. Mueller, J. Orenstein, D.H. Rapkine, S. Schmitt-Rink and M. Thakur, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 325.
- [7] J.M. Nunzi and D. Grec, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 2198.
- [8] P.A. Chollet, F. Kajzar and J. Messier, in: *Nonlinear optical and electroactive polymers*, eds. P.N. Prasad and D. Ulrich (Plenum Press, New York, 1988) pp. 121.
- [9] F. Charra and J.M. Nunzi, in: *Proc. Conf. on Organic materials for nonlinear optics*, Oxford, 1988.
- [10] M.J. Colles, *Optics Comm.* 1 (1969) 169.
- [11] T. Kanetake, Y. Tokura and T. Koda, *Sol. Stat. Commun.* 56 (1985) 803.
- [12] P.C. Becker, R.L. Fork, C.H. Brito Cruz, J.P. Gordon and C.V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 2462.
- [13] P.A. Chollet, F. Kajzar, J. Messier, J.M. Nunzi and D. Grec, *Rev. Phys. Appl.* 22 (1987) 1221.
- [14] J. Messier, NATO Advanced research workshop on Nonlinear optical effects in organic polymers, Nice, 1988.
- [15] J.M. Nunzi and F. Charra, in: *Proc. Conf. on Organic materials for nonlinear optics*, Oxford, 1988.



## CONJUGAISON DE PHASE AVEC DOUBLAGE DE FRÉQUENCE DANS LE POLYDIACÉTYLÈNE

J.M. NUNZI et F. CHARRA

Laboratoire de Physique Électronique des Matériaux, CEA/IRDI/D.LETI/  
DEIN-CEN Saclay F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

**Résumé** - Nous démontrons expérimentalement la possibilité de conjugaison de phase avec doublage de fréquence. Ce processus qui fait intervenir des non-linéarités d'ordres élevés est efficace dans les polydiacétylènes. L'expérience permet de plus d'améliorer la connaissance de la dynamique des propriétés électroniques de ces matériaux.

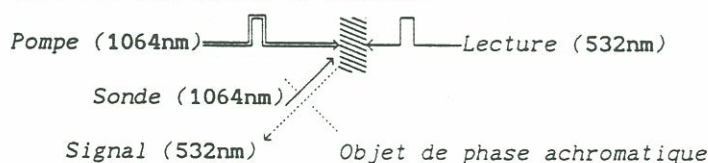
**Abstract** - We have demonstrated experimentally the possibility of optical phase conjugation with frequency up conversion. This process involves high order nonlinearities which are large in polydiacetylenes. The results provide new insights in the picosecond dynamics of electronic properties of conjugated polymers.

### Introduction

La conjugaison de phase avec doublage de fréquence est théoriquement possible pour une non-linéarité optique du cinquième ordre au moins /1/. Or les expériences de conjugaison de phase dégénérée à 1064 nm en régime picoseconde dans des polydiacétylènes ont montré que le processus était dominé par des ordres de non-linéarité supérieurs au troisième /2/. Ces faits ont été confirmés par ailleurs et les résultats étendus à d'autres polymères semi-conducteurs /3/. De plus l'étude de l'effet Stark sur le pic excitonique d'un gel rouge de polydiacétylène pompé à 1064 nm a montré que les ordres de non-linéarité élevés subsistaient pour des longueurs d'ondes de sondes voisines de 532 nm /4/. Ce matériau apparaît donc comme un bon candidat pour la réalisation de la conjugaison de phase avec conversion de fréquence.

### Principe

Le principe expérimental de la conjugaison de phase avec doublage de fréquence est schématisé ci-dessous:



Le faisceau intense *Pompe* et le faisceau *Lecture* sont contre-propagants. Si le réseau induit par l'interférence entre *pompe* et *sonde* de conjugaison de phase n'est plus simplement sinusoïdal mais contient une composante de fréquence spatiale double alors le premier ordre de diffraction du faisceau *Lecture* (de fréquence double) sur cette composante est le conjugué en phase de la *sonde*. La diffraction de la fréquence double par le réseau de pas simple a déjà été observée expérimentalement par ailleurs /5/ mais ne produit pas de conjugaison de phase. Ce processus est décrit par une susceptibilité d'ordre trois alors que la conjugaison de phase avec doublage de fréquence ne peut être décrite que par une susceptibilité d'ordre cinq:



$\chi^{(5)}(\omega_{Lecture}, \omega_{Pompe}, \omega_{Pompe}, -\omega_{Sonde}, -\omega_{Sonde}, \omega_{Lecture})$   
 qui correspond à un vecteur d'onde du réseau induit égal à :

$$k_{Pompe} + k_{Pompe} - k_{Sonde} - k_{Sonde}$$

L'accord de phase est réalisé si la dispersion entre fréquence fondamentale et harmonique est suffisamment faible. Plus précisément, l'accord de phase impose :

$$2(n(\omega) - n(2\omega)) \frac{L}{\lambda} < 1$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde fondamentale (1064 nm),  $L$  l'épaisseur du milieu non-linéaire et  $n(\omega)$  l'indice du milieu à la fréquence  $\omega$ .

Un objet de phase de même indice à 1064 nm et 532 nm peut alors être introduit sur le trajet *Sonde*. Le *Signal* conjugué en phase reproduit le front d'onde initial. Cela permet d'augmenter significativement le rapport signal sur bruit par filtrage spatial.

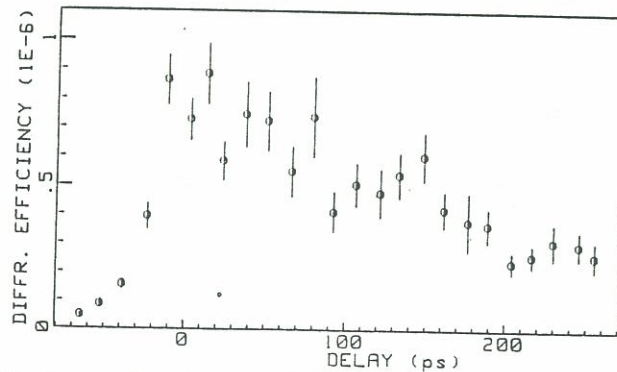
### Résultats

Dans la configuration expérimentale retenue le faisceau *pompe* d'une intensité de  $4 \text{ GW/cm}^2$  est incident sur l'échantillon avec un angle de  $13^\circ$  par rapport au faisceau *sonde* qui a une intensité de  $\approx 1 \text{ GW/cm}^2$ . Le faisceau *lecture* est l'harmonique 2 du LASER  $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$  généré dans un cristal de KDP. Son intensité est de  $\approx 1 \text{ MW/cm}^2$ . Le LASER à modes couplés délivre des impulsions de 33 ps. Le filtre spatial sur le *signal* conjugué en phase est constitué d'un système *lentille+diaphragme* dont l'ouverture angulaire est de  $10^{-3}$  rd. La bonne qualité du processus de conjugaison de phase est vérifiée en plaçant une lentille quasiment achromatique de focale 40 mm sur le trajet de la sonde à 70 mm de l'échantillon.

Une estimation grossière montre que la condition d'accord de phase est réalisée pour la solution à 0.25 g/l de 4-BCMU dans du 1-4-dichlorobutane contenue dans une cuve de 0.5 mm d'épaisseur. Cette solution présente un maximum d'absorption du pic excitonique de  $30 \text{ cm}^{-1}$  à 2.33 eV avec une largeur de 0.2 eV.

Les figures 1 et 2 montrent l'évolution du signal conjugué en phase à 532 nm en fonction du retard du faisceau de *lecture*. Le taux de diffraction du faisceau de *Lecture* est de  $10^{-6}$  avec un rapport signal / bruit de  $\approx 10$ . Dans le domaine des retards ns (fig. 1), il apparaît des oscillations acoustiques générées thermiquement dont la période, 1.5 ns, est exactement la moitié de celle observée dans les mêmes conditions géométriques mais avec un faisceau de lecture à 1064 nm. Ceci confirme que le réseau induit responsable du signal observé est bien le réseau de pas moitié.

L'intensité conjuguée en phase varie linéairement avec l'intensité de



**figure 1** Signal conjugué en phase dû aux oscillations acoustiques en fonction du retard du faisceau de lecture. La période des oscillations (1,5 ns) est la moitié de celle observée dans les mêmes conditions géométriques mais sans changement de fréquence.

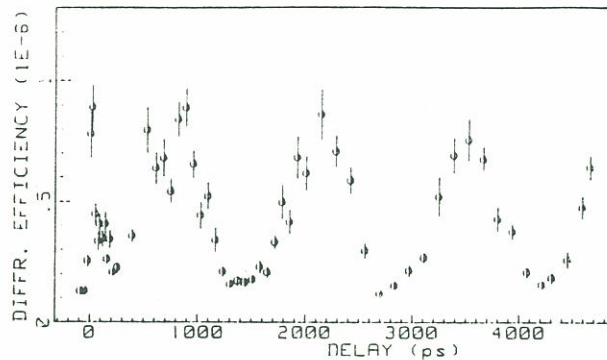


figure 2 Signal conjugué en phase en fonction du retard du faisceau de lecture dans le domaine -70 ps à +270 ps. Le signal rapide présente une mémoire et aucune réponse instantanée n'émerge du bruit.

Lecture. Le signal rapide (dans le domaine ps, fig. 2) présente une durée de vie de l'ordre de quelques centaines de picosecondes. De plus le signal est réduit d'un facteur 25 si l'on croise les polarisations pompe et sonde, ce qui est caractéristique d'un  $\chi^{(5)}$  d'origine unidimensionnelle. Cet effet s'explique donc par la création d'espèces par processus à deux photons déjà observée en conjugaison de phase dégénérée /6/. Ici l'étude de la dynamique de ces espèces se trouve facilitée par l'absence d'artefact cohérent. Cependant le niveau de fluctuations autour d'un retard nul n'exclut pas la présence éventuelle d'un signal plus rapide que la durée des pulses. De plus, l'utilisation de pulses de 33 ps favorise l'effet des populations de durée de vie supérieure ou de l'ordre de celle-ci. Ces résultats ne contredisent donc pas l'existence d'espèces excitées de durées de vie de 1 ps observées dans du polydiacétylène PTS puisque celles-ci étaient accompagnées d'espèces à plus longues durées de vie, ces dernières représentant une fraction importante du signal comme nous l'avons observé lors des expériences d'effet Stark à très haute intensité de pompe..

### Conclusion

Ces observations confirment les hypothèses sur le mécanisme de conjugaison de phase avec doublage de fréquence. Les processus à deux photons existant dans les polydiacétylènes pompés à 1064 nm créent des non-linéarités d'ordre élevé qui en font des matériaux bien adaptés à la réalisation de la conjugaison de phase avec doublage de fréquence. De plus, cette expérience permet d'isoler les termes de non-linéarités d'ordre supérieur au troisième et offre un nouveau moyen d'investigation de la dynamique des propriétés électroniques des polymères semi-conducteurs.

### Références

- /1/ M. DUCLOY, Appl. Phys. Lett. 46, p.1020 (1985)
- /2/ J.M. NUNZI et D. GREC, J. Appl. Phys. 62, p.2198 (1987)  
F. CHARRA et J.M. NUNZI, SPIE proceedings vol.1127 J.B.GRUN.ed. (1989)
- /3/ H.J. BYRNE et W. BLAU, Electrical and optical active polymers, September 4-8, 1989 Łódz, Poland M. Kryszewski et J. Ulański eds.
- /4/ F. CHARRA et J.M. NUNZI, Nonlinear optical effects in organic polymers, J.MESSIER et al. eds. NATO ASI series E, Vol.162, p.369 (1989)
- /5/ L.H. ACIOLI et al, Appl. Phys. Lett. 54, p.1956 (1989)
- /6/ J.M. NUNZI et F. CHARRA, Organic materials for nonlinear optics 1988, R.A.HANN et D.BLOOR eds. Royal Society of Chemistry, p.301 (1989)
- /7/ B.I. GREENE et al, Chem. Phys. Lett. 135, p.381 (1987)



Article à paraître dans les proceedings de la workshop de l'OTAN,  
tenue à La Rochelle en Aout 1990.

RELAXATION OF ONE- AND TWO-PHOTON EXCITATIONS IN A POLYDIACETYLENE RED  
FORM : A FREQUENCY AND PHASE RESOLVED ANALYSIS

F. CHARRA and J.M. NUNZI  
CEA - DTA/LETI/DEIN  
Laboratoire de Physique Electronique des Matériaux  
91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX  
France

ABSTRACT. Kerr gate type phase and frequency resolved picosecond dynamical studies of anisotropic complex index changes in a red 4BCMU polydiacetylene solution are presented. Two photon resonant excitation induces a large saturation of the excitonic transition together with appearance of mid gap absorptions peaking at 1.54 eV. Except for an instantaneous hole burnt into the exciton line ; one-photon resonant excitation induces the same excited species as two photon excitation.

## 1. INTRODUCTION

Polydiacetylenes are often considered as prototype polymeric materials for third order non linear optical signal processing functions [1]. In addition to large nonlinearities  $\chi^{(3)}$  due to their planar  $\pi$  conjugated backbone, freedom in side groups choice give them versatile processing capabilities [2]. However, in practical contexts such as integrated optical nonlinear waveguides [3], knowledge of wavelength dispersion and phase of the related  $\chi^{(3)}$  is of prime necessity.

On another hand, picosecond optical phase conjugation in BCMU red forms under two photon absorption conditions reveals a high order ( $\chi^{(N)}$ ,  $N > 3$ ) one dimensional response [4,5] followed by a slowly decaying memory whose charged intrachain nature has been evidenced [6]. Due to coherent artifact, a large part of the fast  $\chi^{(N)}$  response may be attributed to these charged species [7,8]. Question is thus raised of the precise nature of the charged two photon memory and of its links with previously observed photoinduced mid gap species which manifest upon high energy (above bandgap) excitations in related polydiacetylenes [9,10].

In order to address both problems, we develop here an original experiment aimed at measuring frequency dependence of picosecond nonlinear induced index changes. It is derived from an optical Kerr gate setup [11] with broad band continuum probe [12]. We show how induced dichroism analysis allows separation of both real and



imaginary parts of anisotropic index variations. Results of one- and two-photon resonant excitations of a polydiacetylene 4BCMU red solution are presented and compared both in absorption (530 nm) and in transparency (820 nm) regions. Outside pulses overlap, they show very similar spectral features and decay dynamics.

## 2. EXPERIMENTAL

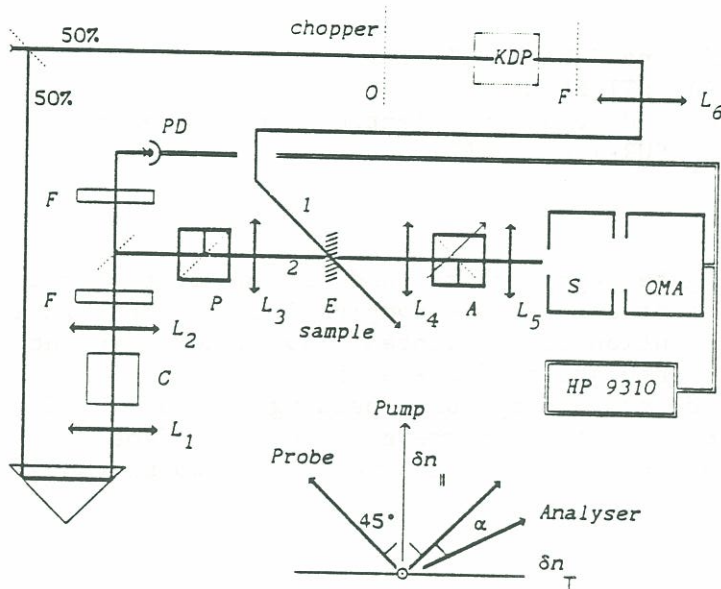


Figure 1: Experimental set-up and beams polarization geometry in the plane orthogonal to probe wave-vector.

The apparatus used for picosecond pump and probe spectroscopy is sketched on figure 1. A picosecond  $\text{Nd}^{3+}$  : YAG laser provides 10 mJ, 33 ps, 1064 nm TEM<sub>00</sub> Fourier transform limited pulses at 1 Hz repetition rate. It is split into two equal parts. First one is used as a pump either at fundamental (1064 nm) or harmonic (532 nm) frequency using a KDP crystal. Pump intensity is controlled by use of neutral filters (F). In order to reduce scattered noise, it is weakly focused on sample (E). Second part is sent on a variable delay line and used as a probe. It is focussed into a deuterated water cell (C) in order to generate a broad white continuum [12]. After filtering of the 1064 nm and UV light, part of the continuum is referenced onto a photodiode (PD). The other part is polarized (P) at 45° to the pump and tightly focussed in the sample, in order to probe a uniformly pumped region. Probe intensity is kept below 10 MW cm<sup>-2</sup> with filters (F). Signal light is analysed in a nearly orthogonal direction (A) and refocussed on the 50 μm entrance slit of a 125 mm monochromator (S). Light is then dispersed on an amplified multichannel detector with 1 nm overall spectral resolution. Signal of the 512 pixels is digitized, recorded alternatively with and without pump excitation (chopper 0) and averaged over 10 laser shots after shot to shot normalization onto probe reference at 1 Hz. Camera resetting 10 ms before laser shots avoids ambient and dark noises acquisition.

Polarization directions of pump and probe beams is depicted in

the inset of figure 1. Pump beam induces a complex phase shift of the probe into the sample (thickness  $\ell$ ). At sample exit, probe polarization components have a complex phase difference  $\varphi$  :

$$\varphi = \pi (\delta n_{\parallel} - \delta n_{\perp}) \frac{\ell}{\lambda} \quad (1)$$

It is related to the anisotropic third order nonlinear optical susceptibility via :

$$\delta n_{\parallel} - \delta n_{\perp} = \frac{1}{2n} (\chi_{zzzz}^{(3)} - \chi_{xzzx}^{(3)}) E_p E_p^* \quad (2)$$

Where  $\chi^{(3)}$  has the non degenerate frequency components :  $(-\omega$  probe ;  $\omega$  pump,  $-\omega$  pump,  $\omega$  probe),  $E_p$  stands for pump field and  $z$  for its direction. Signal is analysed at a small angle  $\alpha$  to the direction crossed with probe polarization. Up to second order in  $\varphi$  and  $\alpha$ , transmitted intensity is :

$$I_t = I_i [(\alpha - \text{Im}(\varphi))^2 + (\text{Re}(\varphi))^2] \quad (3)$$

Signal ( $I_t$ ) analysis at different angles  $\alpha$  thus allows absolute measurement of imaginary phase shift  $\text{Im}(\varphi)$  and of real phase shift  $\text{Re}(\varphi)$ , except for its sign [13]. Signal transmitted without pump excitation is used for real time control as well as angle and scattered noise zero offset. Least squares fit of (3) on more than 3 different angles  $\alpha$  give  $\text{Im}$  and  $\text{Re}(\varphi)$  as parameters (minimum abscissa and ordinate) of a parabola and do not need any continuum knowledge or calibration to a reference. Sensitivity of the method is close to  $\delta n = 10^{-7}$  in 1 mm samples.  $\text{Im}(\varphi)$  is related to nonlinear dichroism (Absorption saturation, Stark shift or induced absorption).  $\text{Re}(\varphi)$  is related to nonlinear birefringence. Measurements are thus insensitive to isotropic thermal effects and they allow observation of one dimensional effects such as transient excitations in semiconducting polymers.

Samples are poly-4BCMU red solutions at 0,20 or 1.0 g/ $\ell$  in 1,4 dichlorobutane for probing in the excitonic absorption region (near 530 nm) or in the band gap (near 820 nm) respectively. They are contained in 1 mm thick spectroscopic cells. In order to limit degradation by UV (ambient) exposure, 0.4 % triethylamine (a radical scavenger) is added to the solution during preparation [14]. Absorption spectrum (in  $(\ell n 10)^{-1} \text{ mm}^{-1}$ ) of the 0.20 g/ $\ell$  solution is represented on the upper part of figure 5.

### 3. RESULTS

#### 3.1. Carbon disulfide

In order to test validity of the method, we checked carbon disulfide



(CS<sub>2</sub>) results (Figure 2). For a 1.5 GWcm<sup>-2</sup> (E<sub>p</sub> = 0.43 V/m) pump at 1064 nm and a probe near 820 nm, we obtain a rather constant purely real effect :

$$\left| \chi_{zzzz}^{(3)} - \chi_{xzyy}^{(3)} \right| = 2.9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 / \text{V}^2 \quad (2.1 \cdot 10^{-12} \text{ esu})$$

It is in good agreement with literature [15] and with the well known orientation a nature of the effect. Signal evolution with probe delay is just a 40 ps half width correlation function of pump and probe fields.

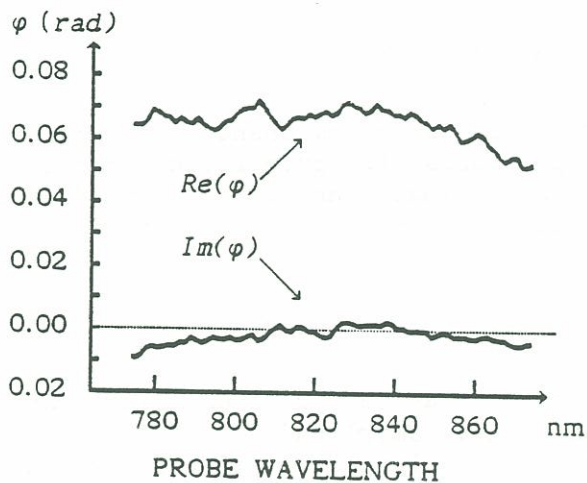


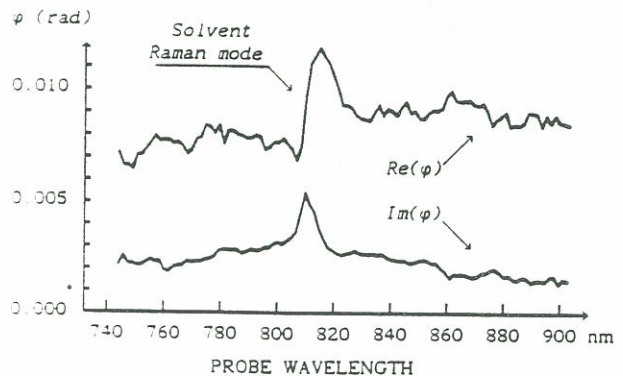
Figure 2: Real (magnitude) and imaginary phase shifts in a 1mm cell filled with CS<sub>2</sub> and pumped with 1.5GWcm<sup>-2</sup> light at 1064nm.

### 3.2. Photoinduced midgap states

In 1g/l dichlorobutane red solutions pumped with 1.5 GWcm<sup>-2</sup> light at 1064 nm and probed at zero delay (Figure 3), the new features are :

- appearance of an induced absorption  $\text{Im}(\varphi) = 2 \cdot 10^{-3}$  rd
- a strong inverse Raman peak corresponding to the 2920 cm<sup>-1</sup> C-H vibration mode of dichlorobutane (it appears also in neat solvent)
- a 10 fold decrease of real effect  $\text{Re}(\varphi) \approx 7 \cdot 10^{-3}$  rd, with respect to CS<sub>2</sub> (figure 1).

Figure 3: Zero delay phase shifts induced by 1.5GWcm<sup>-2</sup>, 1064nm pump in 1mm, 1g/l red 4BCMU solution. Real shift and Raman line are solvent effects.





Observation of Raman induced absorption and Kerr effect with regular dispersion reveals the efficiency of the method for  $\chi^{(3)}$  phase determination. Real effect is positive because it interferes constructively with Raman effect. It is mainly due to solvent and it reproduces 1064 nm phase conjugation measurements :  $\chi^{(3)}_{\text{CS}_2} \approx 10 \cdot \chi^{(3)}_{\text{solvent}}$  [5]. The observed imaginary phase shift reflects polymer two-photon absorption and we measure :  $\text{Im}(\chi_{\parallel}^{(3)} - \chi_{\perp}^{(3)}) = 10 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2 (\text{g}/\ell)$ . It is also in good agreement with phase conjugation results :  $\text{Im} \chi^{(3)}_{xyxy} = 8 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2 / (\text{g}/\ell)$  at 1064 nm [8, 13]. As a consequence, we see that two photon absorption dispersion is flat between 700 and 1064 nm (two photon levels look broadly distributed in our samples).



a) b)  
 Figure 4: 100ps induced mid-gap phase shifts in 1g/l red solution: after  $1.5 \text{ GW cm}^{-2}$  (lower curves) and  $3.0 \text{ GW cm}^{-2}$  (upper curves) excitation at 1064nm (a-left), and after  $0.25 \text{ GW cm}^{-2}$  excitation at 532nm (b-right).

100 ps after excitation, solvent effect and its Raman line have disappeared on figure 4a (solvent response is instantaneous). We see an anisotropic absorption memory peaking at 1.54 eV. It has the same asymmetric shape as previously observed in other polydiacetylenes pumped above band gap [9,10], as well as in polythiophenes [16]. Excitation intensity dependence is higher than  $I^2$  (two photon absorption) and it reflects the behavior of 1064 nm degenerate

four wave mixing nonlinearity [5,17]. As concerns birefringence memory (dashed lines on fig. 4a), dispersion shape is an indication of a negative background index change [6].

Excitation with a  $0,25 \text{ GW cm}^{-2}$  - 532 nm one-photon resonant pump relaxes at 100 ps delay towards the same asymmetric spectral structure peaked near 1.54 eV (Fig. 4b). Comparison of figures 4a and b shows that one- and two-photon resonant pumpings induce the same relaxed states in polydiacetylene red form. The only obvious difference lies in quantum efficiency. Indeed, in the same  $lg/\ell$  sample, 100 % of the  $0,25 \text{ GW cm}^{-2}$  - 532 nm pump has to be absorbed in order to produce an effect with the same amplitude as with 1 % absorption [4,13] of the  $3 \text{ GW cm}^{-2}$  - 1064 nm pump. As a consequence, quantum efficiency for mid gap states creation and survival at 100 ps is one order of magnitude larger under two-photon than under one photon excitation.

### 3.3. Excitonic transition saturation

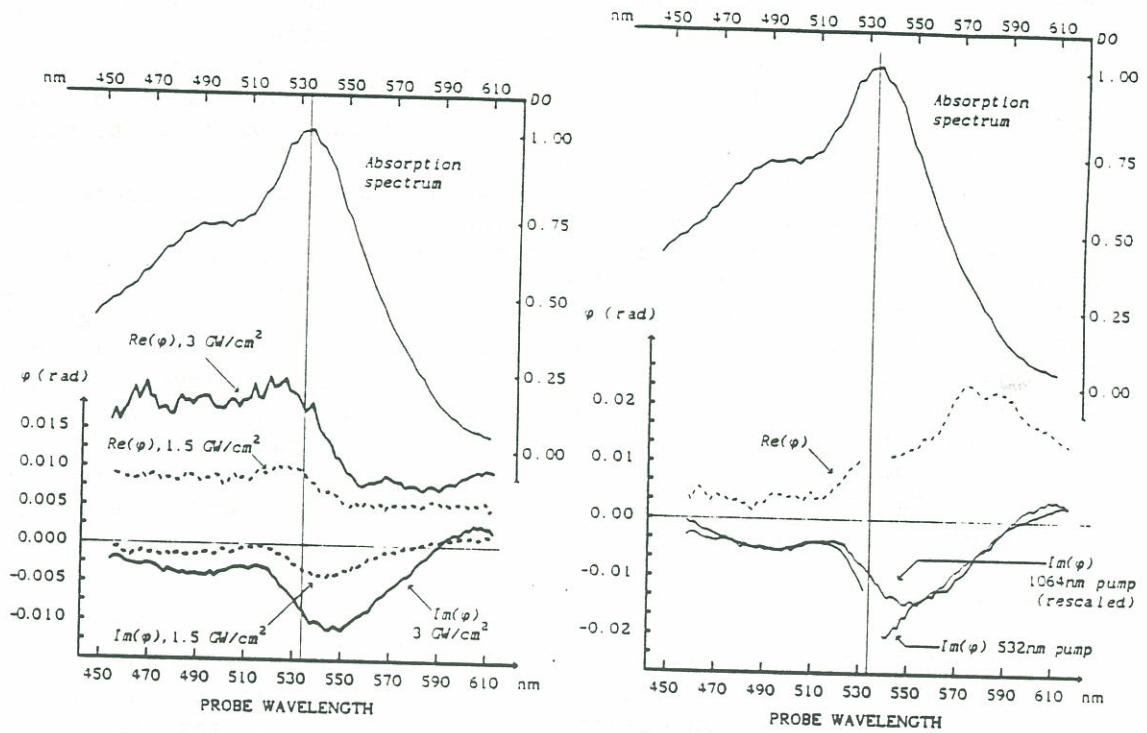
Probing the 530 nm region at zero delay (Figure 5a), we see that the main effect of 1064 nm excitation is two photon saturation. Maximum  $\Im m(\varphi)$  is red shifted 5 to 10 nm with respect to maximum absorption at 532 nm. Hence, saturation appears simultaneously with a blue shift of absorption spectrum (Stark effect) [18]. However, Stark effect is linear with pump intensity, while two photon bleaching is quadratic [18] and this different behavior is at the origin of spectral evolution between 1.5 and 3  $\text{GW cm}^{-2}$  curves on figure 5a. Spectral dispersion of induced birefringence (upper curves, figure 5a) is regular for a bleaching : it appears superimposed as a negative picture on solvent effect. The later induces a phase shift  $\Re e(\varphi) \simeq 7 \cdot 10^{-3}$  rd at 1.5  $\text{GW cm}^{-2}$  (as on figure 3) and it is linear in pump intensity (true  $\chi^{(3)}$  outside resonances).

In order to indentify differences between one- and two-photon excitations features of the excitonic transition at zero delay, on figure 5b which shows a plot of  $0,15 \text{ GW cm}^{-2}$  - 532 nm effect, we have reported  $\Im m(\varphi)$  of 3  $\text{GW cm}^{-2}$  - 1064 nm effect (continuous line of figure 5a rescaled vertically on figure 5b). One can recognize 532 nm excitation with the blind zone due to probe weakness in comparison with pump scattering inside polymer sample. Observation of  $\Re e(\varphi)$  on Figure 5b shows that :

- solvent has no contribution to the effect. Indeed pump intensity is an order of magnitude weaker than for 1064 nm pumping of Figure 5a.
- $\Re e(\varphi)$  has to be negative (inverted dashed curve) to account for absorption saturation.
- Such a shape is not obviously deduced from a simple Kramers-Kroenig analysis of bleaching. Maximum  $\Re e(\varphi)$  happens at 570 nm and extends between 550 and 610 nm (this result needs to be considered for the construction of Fabry-Pegrot or Mach-Zender based optical gates).

Maximum non linearity reaches  $(\chi_{\parallel}^{(3)} - \chi_{\perp}^{(3)}) \simeq 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2/(g/\ell)$  at 1064 nm - 1.5  $\text{GW cm}^{-2}$  pump. It reaches  $2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2:(g/\ell)$  at 532 nm pump.





a) b)  
**Figure 5:** Zero delay excitonic phase shifts in 0.2g/l red solutions: during 1.5GWcm<sup>-2</sup> (dashed lines) and 3.0GWcm<sup>-2</sup> (solid lines) excitation at 1064nm (a-left), and during 0.15GWcm<sup>-2</sup> excitation at 532nm (b-right). For comparison,  $Im(\phi)$  at 3GWcm<sup>-2</sup>, 1064nm pump is rescaled on  $Im(\phi)$  at 532nm pump (b). Upper part of figures is solution absorption spectrum (optical density).



Except for a  $\sim 12$  nm half width zone centered on pump excitation (figure 5b), one and two photon bleachings are identical. A possible explanation of this negative peak is a hole burnt into the inhomogeneous absorption line, as observed previously under femtosecond excitation [19]. Its width gives  $T_2 \approx 25$  fs and agrees with direct  $T_2$  measurements on 3 BCMU casted layers [20]; This last point reveals that in fact, during their excitation (before relaxation), one and two photon states lying close to 532 nm are different and that there is no direct equivalence relation between them (two photon excitation would then burn a shifted hole).

Relaxation occurs during the 33 ps excitation but identity of relaxed states becomes obvious 100 ps after one and two photon excitations (Figure 6). This is consistent with photoinduced absorption shapes identity of figure 4.

Time evolution of the excitonic (530 nm/ and photoinduced (820 nm) absorption spectra is also an indication of one- and two-photon relaxed states identity at our time scale. Both spectra evolve homothetically with probe delay, and outside solvent effect which manifests at zero delay, (it reduces  $\Re(\varphi)$  at 1064 nm on fig. 5a), both relaxed states follow the same decay law (fig. 7). Such evolution is consistent with the multiexponential decay observed in phase conjugation by degenerate four wave mixing [6] and with the two photon state recovery time (250 ps) measured in phase conjugation with frequency doubling [5,21]. With our experimental conditions, original ground state is recovered between two laser shots and no intensity dependent decay is observed [22].

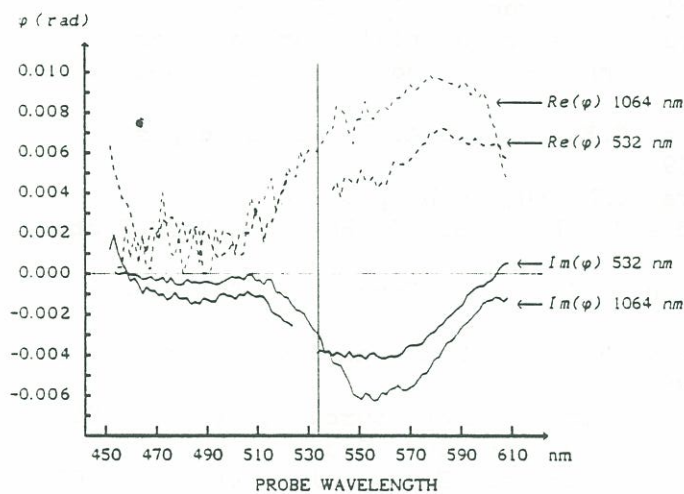
#### 4. CONCLUSIONS

In the most general case, Kerr gates are sensitive not only to one-dimensional effects but also to molecular reorientational effects [23]. However, phase conjugation as well as direct measurements of optical Stark effect in our polymers prove one-dimensional intrachain nature of the observed nonlinearity [5,6,18]. The main advantages of this experimental method with respect to direct transmission measurements [9,10,18] :

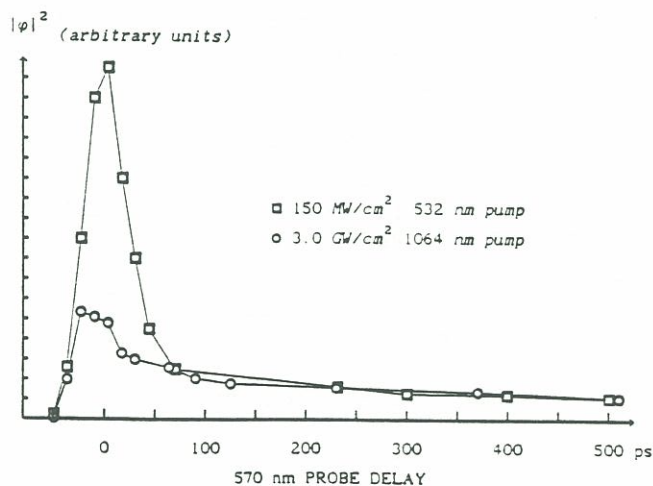
- an exceptional sensitivity  $\varphi \approx 3 \cdot 10^{-4}$  in the whole white spectrum probed simultaneously
- unsensitivity to isotropic effects which are not characteristic of semiconducting polymers properties (thermal effects)
- simultaneous measurements of real and imaginary index changes which are key parameters for optical processing functions [1,3], Kramers-Kroeing analysis requiring knowledge of the whole spectral changes.

Those measurements performed in 4BCMU red solutions are in complete agreement with 1064 nm phase conjugation behavior. Hence mid gap absorption at 1.54 eV can be identified with the charged species contributing to phase conjugate response [6,7]. Indeed, one- and two-photon excitations lead to the same excited species and lead also to photoconductivity as evidenced by investigations under two photon

absorption conditions in PTS crystals [24]. Otherwise, the mid gap absorptions we observe have been indentified with triplet species in PTS [25] and in BCMU red forms [26]. It thus appears that conductive states of polydiacetylenes are triplets. This is a singular aspect of relaxation paths in semiconducting polymers and the fact that, despite their differences, one- and two-photon excitations relax towards the same species seems to be an indication of the major role played by electron-phonon coupling [27] and by lattice defects [28] (polarons) in such dynamics.



**Figure 6:** 100ps delay excitonic phase shifts in 0.2g/l red solutions, after  $3\text{GWcm}^{-2}$ , 1064nm excitation (outer curves) and  $0.15\text{GWcm}^{-2}$ , 532nm excitation (inner curves, see arrows). Vertical line indicates 532nm location. Notice the associated blind zone for 532 nm excitation.



**Figure 7:** Decay of  $|\phi|^2$  signal, between crossed polarizers at 570nm probe: excitation at 532nm ( $\square$ ) and excitation at 1064nm ( $\circ$ ). Units are arbitrary and for both plots, solid lines are guide to the eye.



## REFERENCES

- [1] G.I. Stegeman, R. Zanoni, R. Rochford and C.T. Seaton, 'Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers', J. Messier, F. Kajzar, P.N. Prasad and D.R. Ulrich eds, NATO ASI Series, Kluwer, pp 257, 1989
- [2] D.S. Chemla and J. Zyss eds, 'Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals', Vol 2, Academic press, 1987
- [3] P.D. Townsend, J.L. Jackel, G.L. Baker, J.A. Shelburne III and S. Etemad, Appl. Phys. Lett., 55, 1829, 1989
- [4] J.M. Nunzi and D. Grec, J. Appl. Phys., 62, 2198, 1987
- [5] F. Charra and J.M. Nunzi, SPIE Proc., 1127, 173, 1989
- [6] J.M. Nunzi and F. Charra, 'Organic Materials for Nonlinear Optics' (OMNO'88), R.A. Hann and D. Bloor eds, Royal Soc. Chem., London, 301, 1989
- [7] J.M. Nunzi and F. Charra, CLEO'89, O.S.A. Technical digest series, 11, Th B5, 1989
- [8] J.M. Nunzi and F. Charra, OMNO'90, to be published
- [9] J. Orenstein, S. Etemad and G.L. Baker, J. Phys. C: Sol. State Phys., 17, L297, 1984
- [10] T. Hattori, W. Hayes and D. Bloor, J. Phys. C : Sol. State Phys., 17, L881, 1984
- [11] P.P. Ho, N.L. Yang, J. Jimbo, Q.Z. Wang and R.R. Alfano, J. Opt. Soc. Am., B4, 1025, 1987
- [12] R.R. Alfano, 'The Supercontinuum Laser Source' Springer, 1989
- [13] F. Charra, Thesis, University Paris-Sud, Orsay, 1990
- [14] J.P. Aime, J.L. Fave and M. Schott, Europhysics Lett., 1, 505, 1986
- [15] N. Phu Xuan, J.L. Ferrier, J. Gazengel and G. Rivoire, Opt. Com., 51, 433, 1984
- [16] T. Hattori, W. Hayes, K. Wong, K. Kaneto and Y. Yoshino, J. Phys. C : Sol. State Phys., 17, L803, 1984
- [17] H.J. Byrne, W. Blau and K.Y. Jen, Synth. Metals, 32, 229, 1989
- [18] F. Charra and J.M. Nunzi, same origin as ref. 1, page 369, 1989
- [19] M. Yoshizawa, H. Taiji and T. Kobayashi, IEEE J. Quant Elect., 25, 2532, 1989
- [20] T. Hattori and T. Kobayashi, J. Lumin., 38, 326, 1987
- [21] F. Charra and J.M. Nunzi, J. Opt. Soc. Am B, in press
- [22] L. Yang, R. Dorsinville, P.P. Ho, W. K. Zou, N.L. Yang and R.R. Alfano, Appl. Phys. Lett., 53, 2008, 1988
- [23] G.S. Beddard and M.J. Westby, Chem. Phys., 57, 121, 1981
- [24] B. Reimer and H. Baessler, Chem. Phys. Lett., 55, 315, 1978
- [25] L. Robins, J. Orenstein and R. Superfine, Phys. Rev. Lett., 56, 1850, 1986
- [26] R. H. Austin, G.L. Baker, S. Etemad and R. Thompson, J. Chem. Phys., 90, 6642, 1989
- [27] B.I. Greene, J.F. Mueller, J. Orenstein, D.H. Rapkine, S. Schmitt-Rink and M. Thakur, Phys. Rev. Lett., 61, 325, 1988
- [28] B. Movaghar and N.A. Cade, J. Phys. C : Sol. State Phys., 15, L807, 1982