



HAL
open science

Propriétés optiques non linéaires du 3e ordre des milieux organiques

P.-A. Chollet, F. Kajzar, J. Messier, J.-M. Nunzi, D. Grec

► **To cite this version:**

P.-A. Chollet, F. Kajzar, J. Messier, J.-M. Nunzi, D. Grec. Propriétés optiques non linéaires du 3e ordre des milieux organiques. *Revue de Physique Appliquée*, 1987, 22 (10), pp.1221-1228. 10.1051/rphysap:0198700220100122100 . jpa-00245672

HAL Id: jpa-00245672

<https://hal.science/jpa-00245672>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification

Physics Abstracts

42.65C — 42.65F — 71.35

Propriétés optiques non linéaires du 3^e ordre des milieux organiques

P.-A. Chollet, F. Kajzar, J. Messier, J.-M. Nunzi et D. Grec

I.R.D.I., CEN Saclay, Département d'Electronique et d'Instrumentation Nucléaire, Laboratoire d'Etudes et de Recherches Avancées, 91191 Gif-sur-Yvette, Cedex, France

(Reçu le 28 novembre 1986, révisé le 12 mars 1987, accepté le 13 avril 1987)

Résumé. — On décrit les propriétés optiques non linéaires des polymères organiques, « semi-conducteurs », qui possèdent un système d'électrons π délocalisés à une dimension et ont de ce fait des coefficients du 3^e ordre particulièrement élevés ($\approx 10^{-10}$ esu) et des temps de réponse courts (~ 1 ps). On montre que la génération d'harmonique trois, et d'harmonique deux induite par un champ électrique continu, présentent des résonances à deux ou trois photons dues à l'existence de niveaux excitoniques de symétrie paire et impaire. On montre également la possibilité de réaliser, avec ces matériaux, des expériences d'ondes conjuguées en phase dans le domaine de la picoseconde. On indique enfin quels types de composants optiques utilisant de telles propriétés sont envisageables.

Abstract. — Optical nonlinear properties of semiconducting organic polymers with one dimensional π electron system are described. The third order nonlinear susceptibility of these polymers is specially high ($\approx 10^{-10}$ esu) and their time response very short (~ 1 ps). Three and two photon resonances due to even and odd parity excited states are observed by third harmonic generation (THG) and by electric field induced second harmonic generation (EFISHG). Phase conjugation experiments in the picosecond range are described. Some possible optical devices using fast third order nonlinearities are suggested.

Introduction.

Les matériaux organiques sont réputés pour avoir des réponses non linéaires, rapides, importantes. Cette propriété, ils la doivent à l'existence, dans certains composés, d'électrons « π » beaucoup plus polarisables que les électrons de valence. Nous nous intéresserons ici aux phénomènes non linéaires rapides (< 1 ns) dus à ces électrons en laissant de côté ceux, relativement lents, associés à des changements de phase comme il peut s'en produire dans des cristaux liquides.

De plus, dans cet exposé de synthèse, nous ne parlerons que des non-linéarités du 3^e ordre dont l'intérêt s'est accru avec l'apparition de matériaux organiques ayant des systèmes d'électrons π délocalisés à une dimension, centrosymétriques, auxquels sont associées des non-linéarités d'ordre 3 élevées et nous passerons en revue plus particulièrement certaines expériences qui donnent des renseignements sur l'origine physique de ces non-linéarités :

a) La génération d'harmonique trois par un faisceau laser de longueur d'onde λ , dans la région de

transparence du matériau ($0,8 \mu < \lambda < 2 \mu$) qui met bien en évidence la partie haute fréquence, électronique, de la réponse non linéaire et les résonances multiphotoniques.

b) La génération d'harmonique deux induite par un champ électrique continu E_0 qui, en détruisant la centrosymétrie du système, modifie les règles de sélection des résonances à deux photons.

c) Les expériences de mélange à quatre ondes dégénérées, de conjugaison de phase, qui dépendent des variations d'indice avec la puissance du faisceau laser.

Nous parlerons principalement des polymères diacétyléniques qui, par la diversité de leurs formes (gels amorphes, cristaux, couches de Langmuir) et de leurs propriétés électroniques permettent le mieux de décrire l'ensemble des propriétés optiques non linéaires de ce type de polymères. Le lecteur trouvera en [1, 2] de nombreuses études sur leurs autres propriétés.

Nous essaierons enfin d'indiquer quels dispositifs optiques utilisant des non-linéarités du 3^e ordre nous paraissent actuellement concevables.

1. Choix des matériaux organiques.

Rappelons tout d'abord quelques-unes des idées de base qui, historiquement, ont orienté la recherche de matériaux organiques ayant des non-linéarités d'ordre trois élevées. Des modèles d'électrons libres, confinés dans une boîte unidimensionnelle de longueur $2L$ ont tout d'abord permis d'expliquer, dans des molécules telles que les cyanines, les carotènes, les polyènes comportant une succession de double et simple liaisons, l'augmentation de la polarisabilité α avec L ($\alpha \approx L^3$) [3] et la variation avec L de la longueur d'onde maximum d'absorption [4]. Soit $p = \alpha \cdot F + \beta \cdot FF + \gamma \dots FFF + \dots$, le développement en fonction du champ local F de la polarisabilité. R. Rustagi et J. Ducuing [5] montraient qu'au premier ordre en $\frac{1}{N}$ où N est le nombre de doubles liaisons $\alpha \approx L^3$ et $\gamma \approx L^5$. Dès 1973, des valeurs très élevées d'hyperpolarisabilité étaient trouvées, dans le β carotène [6] et en 1976 [7] dans des cristaux de polydiacétylènes, à 1,9 et 2,6 μ . Les calculs plus élaborés [8] réalisés depuis confirment ces premières conclusions et justifient l'intérêt porté à ce type de système électronique.

2. Matériaux polymères.

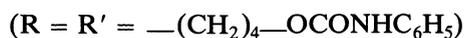
De nombreux polymères organiques ont des systèmes d'électrons π délocalisés à une dimension.

— Les *polydiacétylènes*, de formule générale $(-\text{C} \equiv \text{C}-\text{RC} = \text{R}'\text{C}-)_n$, présentent la caractéristique unique d'être obtenus, sous forme de monocristaux de polymères, par polymérisation en phase solide sous l'action de la lumière des UV ou de la chaleur, de cristaux de monomères diacétyléniques $\text{R}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{R}'$. Certains de ces polymères sont solubles, ce qui permet de réaliser, par des méthodes classiques, des films minces ou des gels de bonne qualité optique. Avec certains groupements R on peut réaliser des empilements de couches monomoléculaires par la méthode de « Langmuir-Blodgett ». Les couches minces ainsi obtenues, d'épaisseur inférieure à quelques milliers d'Angströms, ont pu être utilisés utilement pour des expériences d'optique non linéaire par transmission [14].

Nous donnons ici quelques exemples de polydiacétylènes montrant la grande variété de formes sous lesquelles ils peuvent être obtenus selon la nature des groupements latéraux R et R'. Le « PTS »



et le « T.C.D.U. »

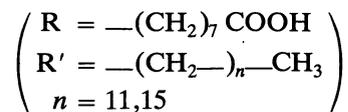


donnent des cristaux de grandes dimensions, les

« n.BCMU » ($n = 3$ ou 4)



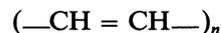
des polymères solubles, d'autres composés



des couches de Langmuir.

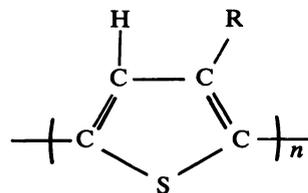
Les polydiacétylènes supportent des excitations laser infrarouges intenses, dans leur zone de transparence : quelques centaines de MW/cm^2 avec des impulsions ns et 1 à 2 GW/cm^2 dans le domaine picoseconde. Cependant des dégradations photochimiques ont été observées à des longueurs d'onde plus courtes ($\lambda < 0,54 \mu$), d'énergie suffisante pour créer des paires électron-trou [15].

— Les *polyacétylènes*, de formule



ont sur le plan théorique l'avantage de posséder un système d'électrons π plus simple (absence d'alternance triple, double liaison) et mieux délocalisé que celui des polydiacétylènes. Ils ont l'inconvénient pratique d'être obtenus sous forme de films minces de structure fibrillaire et de qualité optique médiocre, d'être rapidement oxydables à l'air. La présence d'impuretés résiduelles les rend souvent légèrement conducteurs et absorbants en infrarouge. Sur des échantillons compensés à l'ammoniac, il a été cependant possible de réaliser sous vide des expériences d'optique non linéaire [26]. Signalons enfin qu'il est possible d'obtenir des films orientés de polyacétylène [16, 17].

— Le *polythiophène* présente l'avantage d'être très stable chimiquement, en particulier sous sa forme neutre, non dopée. Certains groupements latéraux R, aliphatiques, le rendent soluble [18, 19] et permettent la réalisation de films minces amorphes.



Bien d'autres polymères ou empilements de cycles organiques, qui possèdent des systèmes d'électrons π délocalisés à une dimension ont fait l'objet d'études nombreuses sous leur forme dopée conductrice et pourraient être intéressants pour l'optique non linéaire à condition de posséder une phase non dopée, transparente en infrarouge et de bonne qualité optique.

3. Propriétés optiques linéaires, photoconductivité des polydiacétylènes.

Les polydiacétylènes se présentent généralement à l'état solide, sous une forme bleue ou rouge, en solution sous une forme jaune (cf. Fig. 1) correspondant respectivement à des longueurs de conjugaison des électrons π de plus en plus courtes.

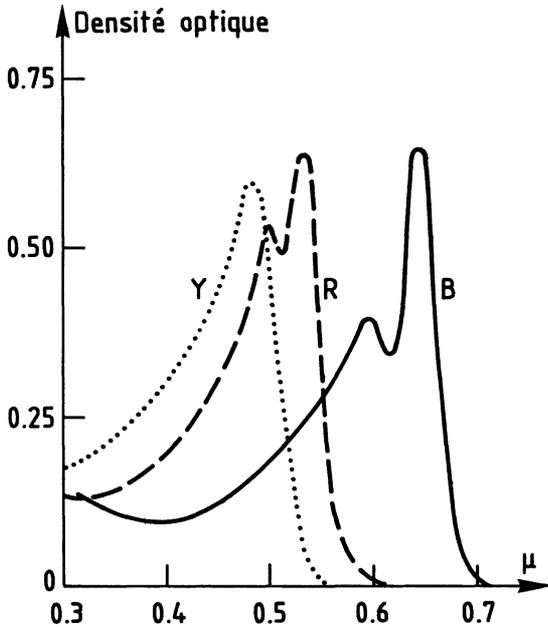


Fig. 1. — Courbe d'absorption typique d'une couche mince de 0,2 μ d'épaisseur de polydiacétylène (B = forme bleue, R = forme rouge) et d'une solution orange d'un polymère soluble (y).

[Absorption of a polydiacetylene film 0.20 μm thick (B for blue form and R for red form) and of an orange solution of soluble polymer (y).]

On peut interpréter ces spectres comme des transitions bande à bande dans un semi-conducteur unidimensionnel [20]. Cependant, le fait que la photoconductivité, dans la forme bleue par exemple, n'apparaisse que pour des longueurs d'onde $\lambda < \lambda_c = 0,54 \mu$ (2,4 eV), ainsi que des anomalies dans les spectres d'électro-réflexance pour $\lambda = \lambda_c$, ont conduit à penser que la bande principale

d'absorption (à 0,63 μ dans le cas de la forme bleue) est excitonique et que la transition bande à bande est située à 0,54 μ (cf. une liste de références en [21]). Remarquons que l'énergie de liaison de cet exciton unidimensionnel (0,4 eV) est beaucoup plus forte que celle d'un exciton bidimensionnel, (quelques dizaines de meV dans les systèmes à puits quantiques d'AsGa) ou tridimensionnel (quelques meV comme dans l'AsGa massif). Toutes les expériences de photoconductivité, aussi bien en régime continu que pulsé [22] montrent que des champs électriques très élevés (jusqu'à 10⁶ V/cm) sont nécessaires pour obtenir une probabilité notable de dissocier les excitations élémentaires en paires électron-trou séparées. L'existence d'excitons fortement liés, très non linéaires, est une caractéristique importante de ces systèmes électroniques, tout au moins dans les polydiacétylènes.

4. Propriétés optiques non linéaires.

4.1 GÉNÉRATION D'HARMONIQUE TROIS. — La mesure de la génération d'harmonique trois produite dans un film de polymère par un faisceau laser [23], permet de déterminer le coefficient non linéaire

$$\chi^3(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$$

défini par

$$P_{NL}^{3\omega} = \frac{1}{4} \chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E\omega^3$$

où $P_{NL}^{3\omega}$ est la composante à 3 ω de la polarisation non linéaire et $E\omega$ le champ électrique exciteur.

La figure 2 montre la variation de χ^3 , entre 0,9 et 1,8 μ , déterminée dans une couche mince de 0,3 μ de polymère bleu à l'aide d'impulsions laser de 160 MW/cm², et de 10 ns de durée [24]. Le pic à 1,32 μ est interprété comme une résonance à deux photons. La valeur élevée à 1,9 μ est due à une résonance à trois photons.

En utilisant des formules établies par des méthodes de perturbation dépendant du temps [25] pour des molécules ou des excitations localisées on obtient pour χ^3

$$\begin{aligned} \chi_{xxxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = & \sum_{u, g', u'} \langle g/x/u' \rangle \langle u'/x/g' \rangle \langle g'/x/u \rangle \langle u/x/g \rangle \times \\ & \times \left\{ \frac{1}{(E_u - 3\omega)(E_{g'} - 2\omega)(E_u - \omega)} + \frac{1}{(E_{g'} - 2\omega)(E_u - \omega)(E_u + \omega)} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{(E_u - \omega)(E_u + \omega)(E_{g'} + 2\omega)} + \frac{1}{(E_u + 3\omega)(E_{g'} + 2\omega)(E_u + \omega)} \right\} \end{aligned} \quad (I)$$

où u, g', u' sont des niveaux excités, de symétrie paire (g) ou impaire (u, u', \dots). $\chi^{(3)}$ est particulière-

ment élevé pour des fonctions d'onde à une dimension qui maximalisent les éléments de matrice tels

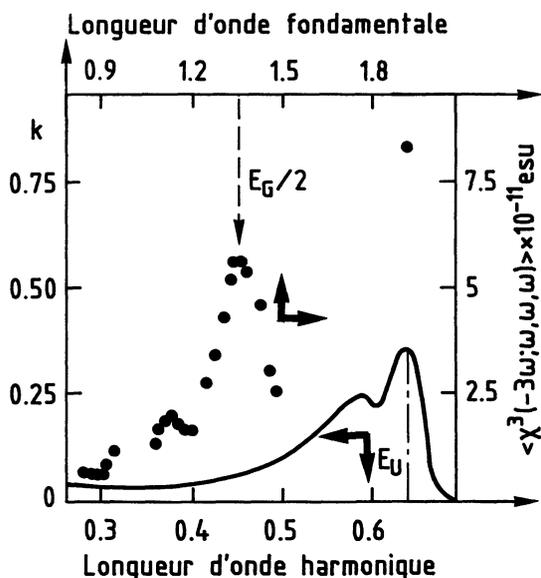


Fig. 2. — Variation, en fonction de la longueur d'onde, de $\chi_{xxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ (échelle du haut) et de la partie imaginaire de l'indice k . Les échelles de longueur d'onde pour χ^3 et k sont dans un rapport trois de façon à faire coïncider les résonances à trois photons de χ^3 et les absorptions optiques. D'après [24].

[Wavelength variation of $\chi_{xxx}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ and of the imaginary part k of refractive index. There is a ratio 3 between the two wavelength scales in order that the three-photon resonances of $\chi^{(3)}$ coincidence with the one photon resonances of k .]

que $\langle u/x/g \rangle$. Des résonances à un et trois photons peuvent se produire avec des niveaux u et à deux photons avec des niveaux g . Remarquons que ces derniers n'apparaissent pas dans un spectre d'absorption tel que celui de la figure 1 puisque les transitions directes sont interdites entre le niveau fondamental g et un niveau excité de même symétrie. La figure 3 montre la position relative de ces différents niveaux dans un polydiacétylène.

Dans les trans-polyacétylènes [26], on observe également une résonance à deux photons à 1,3 μ ($\chi^3(3\omega) = 5 \times 10^{-10}$ e.s.u. dans un film amorphe).

4.2 GÉNÉRATION D'HARMONIQUE DEUX INDUITE PAR UN CHAMP ÉLECTRIQUE. — En présence d'un champ électrique continu E_0 , on observe une génération d'harmonique deux. Soit $P_{NL}^{2\omega}$ la composante non linéaire à 2ω de la polarisation :

$$P_{NL}^{2\omega} = \frac{3}{4} \chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) E_\omega^2 E_0. \quad (II)$$

Le coefficient non linéaire $\chi_{(-2\omega)}^3$ est donné par une expression comparable à (I) dans laquelle un des termes ω est remplacé par zéro. Il n'y a plus de termes résonants à 3ω . Comme le système n'est plus centrosymétrique, les résonances à deux photons peuvent intervenir indifféremment avec des niveaux de type u ou g (cf. Fig. 4 d'après [24]).

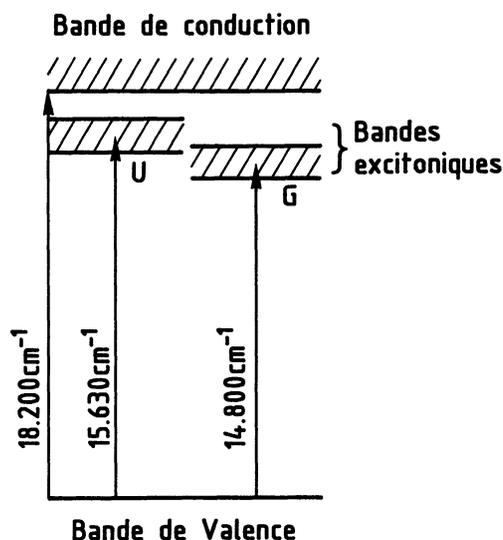


Fig. 3. — Niveaux d'énergie électronique d'un polydiacétylène (forme bleue).

[Energy levels of the blue form of polydiacetylene.]

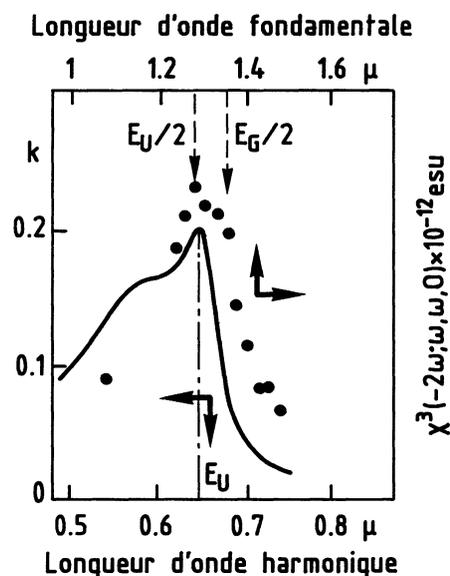


Fig. 4. — Variation de $\chi^3(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ et de la partie imaginaire de l'indice k en fonction de la longueur d'onde. E_u, E_g énergie des transitions permises à un et deux photons respectivement.

[Wavelength variation of $\chi_{xxx}^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ and of the imaginary part k of refractive index. E_u and E_g are the one and two-photon transition energy. See figure 2 for the wavelength scales.]

Observation d'une polarisation interne. — L'étude de la génération d'harmonique deux permet aussi d'observer la formation d'une polarisation interne E_p . C'est ce qu'on observe, sur la figure 5 dans des couches minces de 3-BCMU, excitées périodiquement par un faisceau laser à 1,06 μ , en présence d'un champ E_0 de 40 kV/cm. La rapide décroissance du

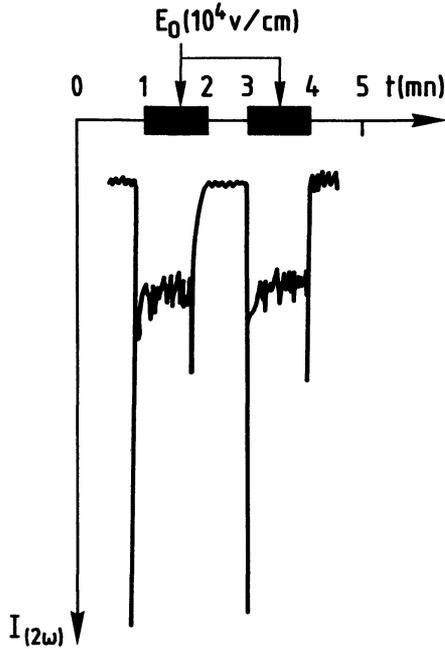


Fig. 5. — Intensité émise à 2ω , $I_{2\omega}$, dans un film de 3-BCMU (épaisseur 1μ). Des impulsions laser [$1,06\mu - 100\mu\text{J}/\text{impulsion} - 10\text{Hz}$] sont envoyées en permanence sur la couche mince. Un champ continu ($E_0 = 5 \times 10^4 \text{ V/cm}$) est appliqué, par périodes d'une minute séparées par des intervalles d'une minute, sur la couche mince.

[Time variation of the second harmonic $I_{2\omega}$ generated by a 3 BCMU film one micron thick. The laser pulses ($d = 1.06\mu\text{m}$, $f = 10\text{Hz}$, $100\mu\text{J}$) are continuously applied while the electric field ($E_0 = 5 \times 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$) is applied during one minute every two minutes.]

signal $I(2\omega)$, au début de chaque période, est due à la formation rapide d'une charge d'espace consécutive à la création et à la séparation dans le champ E_0 de paires électron-trou, qui crée un champ E_p antagoniste au champ extérieur E_0 .

Un tel effet est possible à $1,06\mu$ ($1,2\text{eV}$) grâce à des processus à deux photons [22]. L'importance, la durée de vie, des polarisations internes ainsi créées dépendent beaucoup de la nature cristallisée ou amorphe de la couche, des temps de piégeage des espèces chargées etc. A des énergies plus faibles ($\lambda = 1,3\mu$), avec des structures amorphes dans lesquelles les paires électron-trou créées ne peuvent être séparées sur de grandes distances, ces phénomènes de polarisation sont négligeables.

4.3 CONJUGAISON DE PHASE. — Considérons trois faisceaux à fréquence ω , qui interfèrent dans un milieu non linéaire : deux d'entre eux, d'intensité élevée, les pompes E_1 et E_2 se propagent en sens inverse, le troisième E_3 constitue le signal (cf.

Fig. 6). La réponse non linéaire, à la fréquence ω , s'écrit

$$P_{x_4}^{NL}(r, t) = \frac{1}{8} \chi^3(-\omega; \omega, -\omega, \omega) \times (E_1)_{x_1} (E_2)_{x_2}^* (E_3)_{x_3}$$

avec

$$(E_1)_{x_1} = E_1 (e^{j(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + cc^*)$$

$$(E_2)_{x_2} = E_2 (e^{j(-\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + cc^*)$$

$$(E_3)_{x_3} = E_3 (e^{j(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + cc^*)$$

cc^* quantité complexe conjuguée et $x_{1,2,3,4}$ les coordonnées cartésiennes.

Une des composantes de $P_{r,t}^{NL}$, l'onde conjuguée en phase de E_3 , s'écrit :

$$E_s = \frac{1}{8} E_1 E_2 E_3^* (e^{j(-\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + cc^*) \times \chi^3(-\omega; \omega, -\omega, \omega).$$

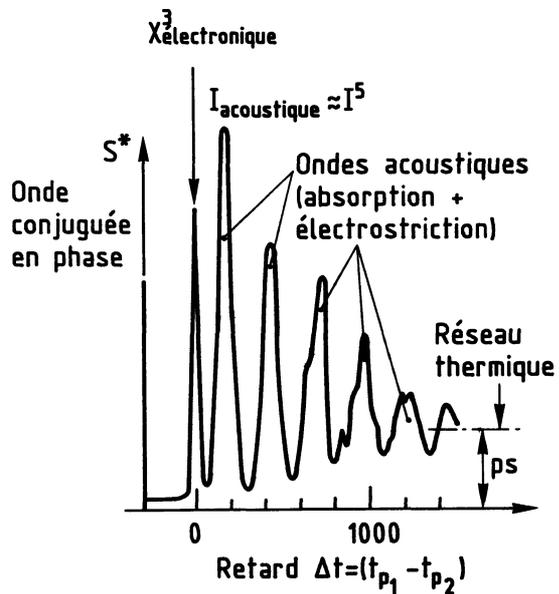
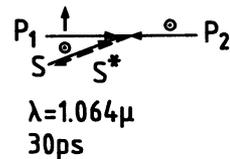


Fig. 6. — Intensité du signal conjugué en phase I_s en fonction du retard Δt du faisceau pompe E_2 par rapport à E_1 et E_3 . La polarisation de E_2 est perpendiculaire à celle de E_1 . Durée des impulsions (E_1, E_2, E_3) 30ps . $\lambda = 1,064\mu$.

[Variation of the phase conjugated signal intensity with the delay Δt between the pump E_2 on the one hand and E_1 and E_3 on the other hand. E_1 and E_2 are cross-polarized (Pulse deviation 30ps . Wavelength $1.064\mu\text{m}$.)]

Elle a des propriétés optiques remarquables, qui ont fait l'objet de nombreux traités théoriques [2], elle se propage en sens inverse de E_3 et a en tout point une amplitude proportionnelle à E_3 . Elle peut être assez aisément détectée et permet alors d'étudier les variations d'indice produites par les différents faisceaux incidents. On peut d'autre part considérer E_s comme résultant de la diffraction du faisceau E_2 par un réseau d'indice dû à l'interférence de E_1 et E_3 (cf. Fig. 6). Les variations d'indice dn , produites dans un milieu non linéaire d'indice n_0 , par deux faisceaux d'intensité I_1 et I_3 sont reliées au coefficient $\chi^3(-\omega)$ par

$$\chi^3(-\omega) = \frac{n_0^2 c}{12 \pi^2 (I_1 I_3)^{1/2}} dn(\text{esu}).$$

En décalant dans le temps de Δt la pompe E_2 par rapport à E_1 et E_3 on peut étudier les variations dans le temps de dn . La figure 6 montre par exemple le résultat d'expériences réalisées dans des solutions concentrées de poly 4BCMU [2], à $1,064 \mu$, avec des impulsions de 30 ps.

On observe, tout d'abord, au voisinage de $\Delta t = 0$, une réponse dont la largeur à mi-hauteur est pratiquement égale au produit de convolution $E_1 \times E_3$. Cette réponse rapide est due, comme la génération d'harmonique, à l'hyperpolarisabilité du système électronique. On observe ensuite, sur des échelles de temps beaucoup plus longues, une réponse périodique due à la formation d'ondes acoustiques générées par des effets thermiques et électrostrictifs. On observe enfin que I_s , l'intensité de l'onde conjuguée en phase, ne revient que très lentement à zéro à cause de l'existence d'un réseau thermique statique produit par absorption à deux photons. La figure 7 indique, pour la composante rapide à $\Delta t = 0$, les valeurs de χ^3 obtenues dans

différents solvants et solutions de polymères et le tableau I compare les valeurs que l'on peut en déduire pour les polymères eux-mêmes avec celles de quelques solvants usuels.

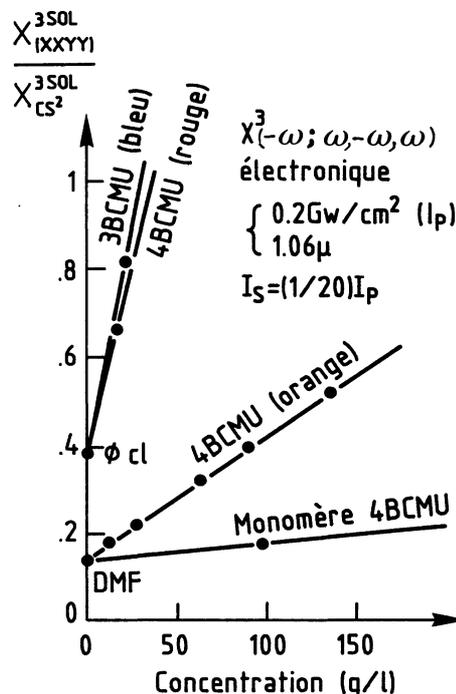


Fig. 7. — Valeurs de la composante rapide de $\chi^3(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ obtenues par conjugaison de phase dans différents solvants et solutions de polymères. La valeur de χ^3 dans le CS_2 a été prise comme référence. ϕCl = chlorobenzène - DMF = Diméthyl formamide.

[Variation with concentration of the fast component $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ obtained by phase conjugation experiments. This component was calibrated on the value of CS_2 . (ϕCl for chlorobenzène and DMF for diméthyl formamide).]

Tableau I. — Valeur de la composante rapide de χ^3 dans des solvants et des solutions pures, « idéales », de polymères. Durée des impulsions laser 30 ps ; $\lambda = 1,064 \mu$. Puissance : 0,2 GW/cm². D'après [28].

[Value of the fast component χ^3 in solvents and pure, « ideal » polymer solutions. Laser pulse 30 ps ; $\lambda = 1.064 \mu$. Power : 0.2 GW/cm². After [29].]

Composé	CS ₂	DMF Diméthyl formamide	φ Cl Chloro- benzène	4BCMU			
				Mono- mère	POLYMÈRE		
					orange	rouge	bleu
$\chi^3(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ 10^{-13} (esu) $1,4 \cdot 10^{-21}$ (MKSA)	3,2	0,33	1,1	1,6	14	130	90

5. Non-linéarités associées à des espèces photoinduites.

On observe à haute puissance ($I_1 > 0,5 \text{ GW/cm}^2$) que I_s varie, non plus proportionnellement à I^3 , mais à I^5 . On peut définir formellement un coefficient χ^3 effectif tel que $(\chi^3)^2 = (\chi_0^3)^2 + \alpha (I_1 + I_2)^2$ [28] où χ_0^3 est la valeur de χ^3 , à faible puissance, donnée dans le tableau I. L'origine physique de ce coefficient χ^3 est alors tout à fait différente de celle du χ^3 dont il a été question précédemment.

Le tableau II donne des exemples d'une telle variation dans des gels de 3 et 4BCMU.

Tableau II. — Variation avec la puissance des deux faisceaux pompes du χ^3 effectif.

[Variation of the effective χ^3 with the laser beams power.]

$\chi^{(3)}$	$I_1 + I_2 = 1,3 \text{ GW/cm}^2$	$I_1 + I_2 = 0,32 \text{ GW/cm}^2$
Gel de 3BCMU 23 g/l (forme bleue)	1,91	0,82
Gel de 4BCMU 17 g/l (forme rouge)	1,88	0,67

Une telle variation en I^5 de I_s est vraisemblablement due à un processus à deux photons créant des espèces chargées [24]. Quelques indications existent dans la littérature sur les spectres d'absorption de ces espèces photo-induites qui introduisent des niveaux d'énergie dans la *bande interdite* du semiconducteur organique [29]. Il en résulte des variations d'indice qu'au moins formellement, on peut relier à un χ^3 , si ces espèces sont produites par une transition à un photon, ou à un χ^5 , dans le cas d'une transition à deux photons. Leur durée de vie est, là encore, de l'ordre de la picoseconde [30].

6. Conclusion.

Les matériaux organiques semiconducteurs, unidimensionnels, présentent des non-linéarités d'ordre trois élevées dues à l'hyperpolarisabilité, d'origine électronique, de l'état fondamental. Ces non-linéarités se manifestent par la génération d'harmonique trois, de fréquence élevée (leur période est de l'ordre de la femtoseconde). Des résonances à deux

ou trois photons augmentent considérablement la valeur des coefficients non linéaires $\chi^3(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ qui peuvent atteindre, par exemple, pour la forme bleue des polydiacétylènes, dans un film mince amorphe, 5×10^{-11} esu à $1,32 \mu$ et 8×10^{-11} esu à $1,9 \mu$, et des valeurs supérieures à 10^{-10} esu, dans des cristaux, parallèlement à la direction des polymères.

Ces non-linéarités cubiques se manifestent aussi par des variations d'indice avec l'intensité du faisceau laser comme on peut l'observer dans des expériences de conjugaison de phase. A l'hyperpolarisabilité d'origine électronique qui, comme dans le cas de la génération d'harmonique, a des temps caractéristiques d'établissement et de disparition inférieurs vraisemblablement à la picoseconde, se superpose la création d'espèces excitées dont la durée de vie est un peu plus longue (quelques picosecondes). Sur des échelles de temps beaucoup plus grandes (des dizaines de ns), on observe, en outre, des variations d'indice dues à divers phénomènes thermiques, électrostrictifs, qui vont limiter pratiquement la cadence maximum d'utilisation des phénomènes non linéaires rapides.

Quels dispositifs optiques peut-on envisager de réaliser avec les non-linéarités d'ordre trois de ces matériaux ?

Tout d'abord des dispositifs de mélange à quatre ondes, des miroirs conjugués en phase, en régime ps, entre 1μ et 2μ . En utilisant les effets de résonance à deux photons dans des gels concentrés ou des cristaux, on devrait pouvoir obtenir des rendements de conjugaison appréciables pour des énergies de pompe de l'ordre de la centaine de MW/cm^2 . Le temps nécessaire pour évacuer la chaleur absorbée va imposer une limite à la fréquence de répétition maximum utilisable (10^5 à 10^6 Hz).

En ce qui concerne la bistabilité optique, bien qu'elle soit envisageable à des énergies élevées, aucune expérience précise n'a été réalisée dans ce domaine. Les variations d'absorption induites en infrarouge, dans le domaine ps, sur lesquelles relativement peu de données existent, pourraient conduire à des valves optiques rapides. Par ailleurs, notons qu'il est possible en utilisant la génération d'harmonique deux induite par un champ électrique E_0 de mesurer celui-ci par un moyen optique.

Du point de vue des matériaux eux-mêmes, les polydiacétylènes sont les plus étudiés jusqu'à présent. D'autres matériaux pourraient avoir des propriétés physico-chimiques (aptitude à former des verres de bonne qualité optique, stabilité chimique par rapport aux photo-excitations) ou optiques (durée de vie des excitations, amplitude des résonances) plus intéressantes que les polydiacétylènes.

Bibliographie

- [1] Polydiacétylènes. Ed. : D. Bloor, R. R. Chance Series E : Applied Sciences. N° 102, 1985 (Martinus Nijhoff Publishers).
- [2] Polydiacétylènes. Advances in Polymer Science. N° 63 (Ed. Cantow).
- [3] DAVIES, P. L., *Trans. Faraday Soc.* **47** (1952) 789.
- [4] KUHN, H., *Fortcschr. Chem. Org. Naturst.* **16** (1958) 169, *ibid...* **17** (1959) 404.
- [5] RUSTAGI, K. C. et DUCUING, J., **10** (1974) 258.
- [6] HERMANN, J. P., RICARD, D. et DUCUING, J., *App. Phys. Lett.* **23** (1973) 178.
- [7] SAUTERET, C. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 956.
- [8] AGRAWAL, G. P., COJAN, C. and FLYTZANIS, C., *Phys. Rev.* **B 15** (1977) 909 ; **B 17** (1978) 776. *et Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*, Ed. D. S. Chemla, J. Zyss (Academic Press) 1986.
- [9] THAKUR, M. et MEYLER, S., *Macromolecules* **18** (1985) 2341.
- [10] SINCLAIR, M., LIM, K. C. et HEEGER, A. J., *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1768.
- [11] KAPITULNIK, A., CASALNUOVO, S., LIM, K. C. and HEEGER, A. J., *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 469.
- [12] CASALNUOVO, S. A. and HEEGER, A. J., *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2254.
- [13] TIEKE, B., GRAF, H. J., WEGNER, G. *et al.*, *Colloid Polym. Sci.* **255** (1977), 521.
- [14] KAJZAR, F., MESSIER, J., ZYSS, J. and LEDOUX, I., *Opt. commun.* **45** (1983) 133.
- [15] WENZ, G., WEGNER, G., *Chem. Rapid. Commun.* **3** (1982) 231.
- [16] EDWARDS, J. H. and FEAST, W. J., *Polym. Commun.* **21** (1980), 595.
- [17] FRIEND, R. H., BRADLEY, D. D. C. and TOWNSEND, P. D., ICSM Kyoto 1986 (Synthetic Metals) **17** (1987) 267.
- [18] ELSENBAUMER, R. L., YEN, K. Y. and OBOODJ, R., *Synth. Met.* **15** (1986) 169.
- [19] SATO, MASA-AKI, TANAKA, SUSUMU and KAE-RIYAMA, Kyoji, *J. Chem. Soc. D* (1986) 873.
- [20] COJAN, C. AGRAWAL, G. P. and FLYTZANNIS, C., *Phys. Rev.* **B 15** (1977) 909 et *Phys. Rev.* **B 17** (1978) 776.
- [21] SUKAI, S., *Phys. Rev.* **B 19** (1984) 4570.
- [22] BASSLER, H., Réf. 1, p. 135.
- [23] KAJZAR, F., MESSIER, J., *Thin Solid Films* **132** (1985) 11.
- [24] CHOLLET, P. A., KAJZAR, F. and MESSIER, J., ICSM Kyoto 1986, Synthetic Metals **18** (1987) 459.
- [25] WARD, J. F., *Rev. Mod. Phys.* **37** (1965) 1.
- [26] KAJZAR, F., MESSIER, J., ETEMAD, S., BAKER, G. L., ICSM 86. Kyoto. Synthetic Metals **17** (1987) 563.
- [27] ZEL'DOVICH *et al.*, *Principles of phase conjugation*. Springer series in Optical Sciences. Vol. 42.
- [28] NUNZI, J. M., GREC, D., *J. App. Phys.*, à paraître.
- [29] ORENSTEIN, J., ETEMAD, S. and BAKER, G. L., *J. Phys. C* **17** (1984) L. 297-L. 300.
- [30] CARTER, G. M., HRYNIEWIGZ, J. V., THAKUR, M. K., CHEN, Y. J. and MEYER, S. E., *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 998.
-