

Effets orientationnels induits par la photo-isomerisation spiropyrane-merocyanine dans un film de polymere soumis a un champ electrique.

Sophie Hosotte

▶ **To cite this version:**

Sophie Hosotte. Effets orientationnels induits par la photo-isomerisation spiropyrane-merocyanine dans un film de polymere soumis a un champ electrique.. Optique [physics.optics]. Université Paris Sud - Paris XI, 1996. Français. NNT : . pastel-00714055

HAL Id: pastel-00714055
https://pastel.hal.science/pastel-00714055

Submitted on 3 Jul 2012

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.

N° d'Ordre :

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THÈSE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR
EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Sophie HOSOTTE

Effets orientationnels induits par photo-isomérisation Spiropyrane-Mérocyanine dans un film de polymère soumis à un champ électrique

soutenue le 10 Janvier 1996 devant la commission d'examen

MM.	S.	BAUER	
	J.	DELAIRE	Rapporteur
	J.-C.	DUBOIS	
	M.	DUMONT	
	F.	KAJZAR	Rapporteur
	G.	ROOSEN	

S'il n'y a pas de question, il ne peut y avoir de connaissance scientifique. Rien ne va de soi. Rien n'est donné. Tout est construit.

Bachelard, *la formation de l'esprit scientifique.*

C'est dans le cadre de l'Institut d'Optique que ce travail a pu être effectué, je remercie son directeur, monsieur le Professeur Christian IMBERT de m'y avoir accueillie.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Michel DUMONT qui a dirigé pendant trois ans mes travaux de recherche. Je veux dire ici combien je dois à ses conseils et à la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie Messieurs Siegfrid BAUER, Jean-Claude DUBOIS et Gérald ROOSEN qui m'ont fait l'honneur de participer à mon jury et tout particulièrement Messieurs Jacques DELAIRE et François KAJZAR pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je les remercie de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je remercie Yomen ATASSI, Jacques DELAIRE et Ketaro NAKATANI, du laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements de l'E.N.S. de Cachan, pour leur collaboration fructueuse.

Mes remerciements vont à tous les membres du groupe Non-Linéarités-Photoréfractives, dirigé par Gérald ROOSEN, pour leur accueil chaleureux et l'amitié qu'ils m'ont témoignée: Phannara AING, Clara ALVES, Olivier DANIEL, Philippe DELAYE, Gwilherm FROC, Jean-Michel JONATHAN, Laurent LABRUNIE, Emmanuel LEDUC, Loïc MAGER, Louis-Anne de MONTMORILLON, Gilles PAULIAT et encore bien d'autres. Qu'ils sachent combien leur présence m'a aidée.

Que Madame Florence APTEL soit remerciée pour son aide précieuse dans ma recherche bibliographique.

Enfin, je tiens également à remercier tous les membres de l'Institut d'Optique qui ont, de loin ou de près, collaboré à ce travail et qui ont permis sa réalisation dans de bonnes conditions.

Summary

This work deals with the study of the orientational effects induced by photoisomerization and the relaxation of the order which has been created.

We use a method which is based on the property of some materials to become dichroic and birefringent when they are illuminated by a polarized light and to get nonlinear optical properties of the first order, if a DC electric field is applied simultaneously. This method allows to induce an orientational order of isomerizable molecules by optical ways. This orientation is due to the superposition of three mechanisms: the angular selective optical pumping, the angular redistribution and then, the angular relaxation.

This model has been demonstrated with molecules of Disperse Red One (an azobenzene derivative), but, since the life time of the photoisomer is very short, it's not possible to determine the different steps of molecular orientation. A photoinduced dichroism experiment has been realized in order to observe the molecular anisotropy of the two isomers. This experiment has shown that rotation is small at each pumping cycle and that it is impossible to determine at which step molecules do rotate during the cycle.

Then, we show, with the couple Spiropyran-Photomerocyanine, that the long life time of the photoisomer allows to get informations on orientation mechanisms. In the case of Spiropyran, orientation occurs as well during the photoisomerization as by thermal diffusion (at room temperature) after the photoisomerization. Furthermore, these experiments allow the study of angular mobility of Merocyanine molecules in the polymer: the mobility is lower at high concentration, it decreases with time after the photoisomerization process and it is lower in the case of old sample.

Introduction générale

Chapitre 1 - Généralités -

A. Effets d'ordre dans les matériaux organiques 5

I. Généralités sur la polarisation 5
I.1. Les susceptibilités 5
I.2. Au niveau microscopique 8
I.3. Relations entre les propriétés microscopiques et macroscopiques 9
I.4. Les matériaux organiques 11
I.5. Symétries et hypothèses simplificatrices 12

II. Propriétés optiques linéaires et quadratiques 14
II.1. Susceptibilité linéaire et biréfringence 16
II.2. Susceptibilité non-linéaire du premier ordre 18
II.3. Fonction de distribution à l'état stationnaire 20

B. Effets électro-optiques 23

I. Effets électro-optiques directs 23
I.1. Exemple 25
I.2. Relations entre r et $\chi(2)$ et entre s et $\chi(3)$ 26
I.2.1. Pour l'effet Pockels 26
I.2.2. Pour l'effet Kerr 27
I.3. Relations entre les variations d'indices, r, s, $\chi(2)$ et $\chi(3)$ 28

II. Effets électro-optiques indirects 29
II.1. Propriétés mécaniques 29
II.2. Expressions de $(\Delta\varepsilon_{ij})_{dir.}$ et $(\Delta\varepsilon_{ij})_{ind.}$ 30

Chapitre 2 - La méthode de la Réflexion Totale Atténuée -

A. Principe 33

I. Ondes guidées et ondes de surface 33
I.1. Ondes guidées 33
I.1.1. Guides d'ondes planaires 33
I.1.2. Modes de propagation 34
I.2. Ondes de surface 35

II. Réflexion Totale Atténuée 36

B. Montage 40

I. Réalisation des échantillons 40
I.1. Réalisation des électrodes 40
I.2. Réalisation du film de polymère 41
I.3. Opération de recuit 41

II. Dispositif expérimental 42

C. Détermination des différents paramètres de la couche 45

I. Épaisseur et indices 45

II. Modulations de l'épaisseur et des indices 48

III. Détermination des coefficients électro-optiques..... 51
III.1. Résolution du système à la fréquence 2Ω..... 52
III.2. Résolution du système à la fréquence Ω..... 53

Chapitre 3 - Principe de l'orientation par photo-isomérisation -

I. Photo-isomérisation de la molécule de DR1 55

II. Propriétés d'anisotropie de la molécule..... 57
II.1. Rappels..... 57
II.2. Modèle pour l'anisotropie photo-induite et l'orientation photo-assistée..... 59
II.2.1. L'anisotropie..... 59
II.2.2. Modèle du "Hole Burning" 61
II.2.3. Redistribution angulaire..... 62
II.2.4. Modèle théorique général..... 63

III. Expériences complémentaires de spectroscopie en lumière polarisée linéairement (sur la molécule de DR1)..... 65
III.1. Dispositif expérimental..... 67
III.2. Résultats..... 68
III.2.1. Sonde à 480 nm: évolution de la population "trans"..... 69
III.2.2. Sonde à 360 nm: évolution de la population "cis"..... 71

IV. Conclusion..... 74

Chapitre 4 - Étude de l'orientation de molécules de - - Spiropyrane et Spirooxazine -

I. Présentation des systèmes étudiés..... 75

II. Orientation des molécules de Spiropyrane..... 78
II.1. Méthodes de mesure..... 79
II.2. Expériences..... 80
II.2.1. Expérience M1..... 82
II.2.2. Expériences M2 et M3..... 84
II.2.3. Taux d'orientation par molécule..... 87
II.3. Discussion..... 90
II.3.1. Efficacité d'orientation..... 91
II.3.2. Effet de la concentration..... 91
II.4. Rotation par diffusion des molécules pour les expériences M2 et M3..... 94
II.5. Mesure des susceptibilités..... 96

III. Orientation des molécules de Spirooxazines.....103
III.1. SPO, SNO 1 et SNO 2.....104
III.1.1. SPO.....104
III.1.2. SNO 1 et SNO 2.....104
III.2. SNO 10.....104

IV. Étude de la relaxation de l'orientation.....106
IV.1. Autres expériences.....107
IV.2. Ajustement avec des fonctions simples.....108
IV.2.1. Ajustement avec une fonction bi-exponentielle.....108
IV.2.2. Ajustement avec une fonction exponentielle étirée.....109
IV.3. Ajustement avec une fonction de constante de temps variable.....111

V. Conclusion.....112

Chapitre 5 - Étude de l'orientation d'un autre système - - photochromique -

I. Présentation de la molécule 115

II. Efficacité d'orientation 116
II.1. Expériences 117
II.1.1. Signal-référence 117
II.1.2. Évolution de la position angulaire du mode 117
II.1.3. M1, M2 et M3 119
II.2. Taux d'orientation 121
II.3. Discussion 123

Chapitre 6 - Formation de réseaux -

A. Établissement des équations 125

I. Établissement des équations de l'évolution de la population B(t) 126
I.1. Première étape: éclairement uniforme avec la 127
I.2. Seconde étape d'éclairement 127
I.2.1. Cas C1 127
I.2.2. Cas C2 127

II. Rendement de diffraction du réseau obtenu 129
II.1. Rendement de diffraction à l'ordre 1 dans le cas C1 130
II.2. Rendement de diffraction à l'ordre 1 dans le cas C2 131
II.3. Exemples de tracé de h pour les deux cas 132

B. Dispositifs expérimentaux 134

I. Réseaux de population 134
I.1. Modulation "directe" de la population: éclairement U.V 134
I.2. Modulation "indirecte": éclairement dans le visible 136
I.3. Résultats expérimentaux 137

II. Réseaux de polarisation 141
II.1. Principe 141
II.2. Résultats expérimentaux 143

Conclusion générale

Annexe I - Expression des dérivées partielles de φm -

Annexe II - Correction apportée aux courbes ΔR -

Annexe III - Étude de la diffusion des molécules dans le polymère

1. Application d'un champ électrique
2. Retrait du champ électrique

Introduction générale

Pendant ces dernières décennies, nous avons assisté à l'entrée de l'optique dans le domaine des télécommunications, domaine qui était jusqu'alors réservé à l'électronique: le photon peut donc remplacer l'électron comme porteur de l'information. En effet, comme l'électronique, la photonique permet d'acquérir, de stocker, de transmettre et de traiter les données transmises et ce avec des potentiels d'application supérieurs: débit d'informations plus important, absence de phénomènes parasites entre guides adjacents...

Ainsi, l'optique non-linéaire va jouer un rôle primordial non pas au niveau du transfert des données optiques, mais plutôt pour leur traitement. Les matériaux pour leurs propriétés en optique non-linéaire étant de nature très différente, ils pourront être utilisés pour différentes applications: autant pour le stockage d'informations sur disque optique que pour le traitement du signal lumineux. Les mélangeurs de fréquence, les modulateurs de phase ou d'amplitude, les commutateurs optiques en sont des exemples. Parmi les matériaux non-linéaires disponibles actuellement, nous pouvons mentionner les matériaux inorganiques (comme $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, KDP, ADP, GaAs, CdTe...) mais leur obtention nécessite l'utilisation de techniques lourdes et coûteuses, ce qui constitue un réel handicap. Par contre, les investigations dans le domaine des matériaux organiques ont montré les remarquables opportunités offertes par ces matériaux:

- possibilité de réaliser des molécules faites sur mesure pour des applications spécifiques;
- fortes non-linéarités grâce à un édifice moléculaire bien défini;
- réponse quasi-instantannée des molécules (du moins pour les effets liés à leurs propriétés électroniques);
- plage de travail allant du domaine visible au proche infra-rouge;
- possibilité de réaliser des films minces, nécessaires en optique intégré; de tels films permettent de guider la lumière, éventuellement de la moduler ou de réaliser des fonctions spécifiques.

Surtout, on peut penser que tous ces avantages seront obtenus par des techniques de fabrication simples et peu coûteuses. Cependant, il reste encore beaucoup de difficultés à vaincre pour produire des matériaux réellement utilisables. La plus grande difficulté est d'assurer la stabilité à long terme des matériaux tant du point de vue chimique (dégradation des molécules, en particulier sous l'effet de la lumière ou de l'oxygène) que du point de vue physique (par exemple, pertes des propriétés non-linéaires par désorientation des molécules ou des qualités optiques par cristallisation).

Pour réaliser des fonctions logiques ou moduler le signal, il est nécessaire de modifier l'indice (ou l'épaisseur), ou les propriétés optiques non-linéaires[1]. De nombreuses techniques existent mais nous nous intéressons uniquement à la modification des propriétés optiques basées sur une organisation orientationnelle de molécules anisotropes, et éventuellement polaires, dispersées dans un milieu amorphe. Les molécules peuvent être alignées mécaniquement (étirement d'un film pour fabriquer des polariseurs, par exemple) ou être orientées à l'aide d'un champ électrique (polarisation, à chaud, des films pour leur faire acquérir des propriétés non-linéaires du second ordre: $\chi^{(2)}$). Plus récemment des méthodes d'orientation des molécules par voie optique ont été proposées[2].

Ces effets orientationnels ont d'abord été étudiés sur les dérivées de l'azobenzène et en particulier sur le Disperse Red 1 (DR1) dans le polyméthylméthacrylate (PMMA). Il s'agit alors d'une photo-isomérisation "cis-trans" qui conduit, sous l'effet d'un champ électrique, à une orientation des molécules (produisant un fort signal $\chi^{(2)}$). Cette "polarisation photo-assistée" a été mise en évidence par la mesure des effets électro-optiques à l'aide de la méthode de réflexion Totale Atténuée[3], ou encore par génération de second harmonique[4].

Dans ce travail, nous nous proposons d'appliquer cette méthode de polarisation photo-assistée à de nouvelles molécules photochromes et en particulier à la molécule de Spiropyrane qui s'ouvre sous illumination U.V. pour donner la molécule de Photomérocyanine.

Nous présentons dans ce travail les effets linéaires et non-linéaires obtenus à partir de molécules organiques dans le chapitre 1. Nous décrivons aussi, dans le chapitre 2, la méthode que nous utilisons afin de mesurer ces effets (avec une grande précision).

Par la suite, dans le chapitre 3, nous introduisons le principe de l'orientation par photo-isomérisation, en détaillant les différents mécanismes intervenant dans ce phénomène. Dès lors, nous montrons, dans le chapitre 4, que l'isomérisation des azobenzènes n'est pas le seul mécanisme susceptible de produire une orientation moléculaire. En effet, grâce à l'association d'un champ électrique et d'un pompage optique, l'ouverture de molécules de Spiropyrane conduit à l'obtention de molécules de Mérocyanine orientées (au moins partiellement). L'étude de la

---

1: J.I. Thackara, G.F. Lipscomb, M.A. Stiller, A.J. Ticknor and R. Lytel, "Poled electro-optic waveguide formation in thin-film organic media", Appl. Phys. Lett. **52**, 1031 (1988).

2:

3: Thèse de Zouheir SEKKAT, "Création d'anisotropie et d'effets non-linéaires du second ordre par photo-isomérisation de dérivées de l'azobenzène dans des films de polymères", soutenue en juillet 1992 à l'Université de Paris-sud.

4: R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J. Delaire, M. Dumont and Z. Sekkat, "Photoisomerisation and Second Harmonic Generation in Dispersed Red One-Doped and -Functionalized Poly(methyl methacrylate) Films", Chem. Mater. **5**, 229 (1993).

dynamique et de l'efficacité de la polarisation obtenue nous permet d'acquérir des informations sur les mécanismes de rotation des molécules dans le polymère. Cette étude nous a conduit à observer une différence de mobilité rotationnelle des molécules suivant différentes configurations de l'expérience.

Nous avons, ensuite, testé un autre système photochromique (appartenant à la famille des fulgides). Dans le chapitre 5, nous montrons que ce système permet d'obtenir une orientation moléculaire, mais celle-ci ne persiste pas après l'extinction du champ électrique.

En dernier lieu, dans le chapitre 6, nous montrons la possibilité d'inscrire une modulation d'indice, d'absorption ou de polarisation, dans ces matériaux.

Chapitre 1
- Généralités -

A. Effets d'ordre dans les matériaux organiques

I. Généralités sur la polarisation

I.1. Les susceptibilités

L'application d'un champ électrique aux bornes d'un matériau cause le déplacement des charges constituant celui-ci afin de minimiser l'énergie totale (au sein d'un système moléculaire ou atomique, c'est une polarisation).

Les charges de signe opposé sont déplacées chacune de leur côté, il en résulte alors une polarisation dipolaire. Puisque la distribution quadripolaire des charges résulte du gradient d'un champ, seul un champ "très non-uniforme" provoquera une distribution quadripolaire substantielle. Par conséquent, dans un matériau globalement homogène, la polarisation dipolaire est dominante; et nous négligerons la contribution quadripolaire.

Dans notre travail, nous considérons des milieux organiques qui sont en général isolants et non magnétiques, et pour lesquels les non-linéarités sont générées par des électrons liés. Ils peuvent donc être traités en tant que matériaux diélectriques. L'interaction d'une onde électromagnétique avec le matériau est régie par la polarisation macroscopique $\mathbf{P}(\omega)$ (densité de dipôles par unité de volume) résultant du déplacement des électrons induit par le champ $\mathbf{E}(\omega)$.

Si le champ n'est pas trop intense, la polarisation induite est de la forme:

$$P_i(\omega) = \chi_{ij}^{(1)}(\omega).E_j(\omega) \qquad (1.1)$$

où $\chi_{ij}^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire, liée à la constante diélectrique ε définissant le matériau ($\varepsilon_{ij}=1+\chi_{ij}^{(1)}$). La susceptibilité linéaire est un tenseur de rang 2, permettant de relier la polarisation dans une direction donnée aux composantes du champ électrique selon une direction arbitraire. $\mathbf{E}$ étant un champ électromagnétique, les grandeurs $\mathbf{P}$, $\chi_{ij}^{(1)}$ et ε sont fonctions de la pulsation ω. Dans le domaine des fréquences optiques, les phénomènes d'absorption et de réflexion sont décrits par les indices optiques, et dans un milieu isotrope, nous pouvons poser: $n^2=\varepsilon$. Pour une fréquence proche de la fréquence de résonance (qui correspond à l'absorption électronique), l'indice est complexe: $n_c=n+ik$, la partie k décrit l'absorption de la lumière par le milieu.

Lorsque le milieu est soumis à un champ électromagnétique intense, la polarisation n'est plus linéaire:

$$\begin{aligned} P_i &= P_i^L + P_i^{NL} \\ &= P_i^L + \left(P_i^{(2)} + P_i^{(3)} + \ldots\right) \end{aligned} \tag{1.2}$$

où $P_i^{(n)}$ est la polarisation non-linéaire d'ordre n, elle fait intervenir n fois le champ électrique. Nous exprimons la polarisation sous forme d'une série de puissance du champ électrique $\mathbf{E}(\omega)$ vu par le matériau:

$$\begin{aligned} P_i = \chi_{ij}^{(1)}(-\omega;\omega).E_j(\omega) + \Big(&\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega;\omega',\omega'').E_j(\omega').E_k(\omega'') \\ &+\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega;\omega',\omega'',\omega''').E_j(\omega').E_k(\omega'').E_l(\omega''')+\ldots\Big) \end{aligned} \tag{1.3}$$

où la somme sur les indices répétés est implicite et les quantités tensorielles $\chi^{(n)}$ sont les susceptibilités d'ordre n. Le premier terme correspond à la polarisation linéaire du matériau pour lequel P a la même fréquence que le champ appliqué. Les termes d'ordre supérieur (en puissance du champ électrique) rendent compte des différents phénomènes optiques non-linéaires. Plus les effets sont d'ordre élevé, moins ils sont perceptibles, les éléments des tenseurs de susceptibilité correspondants prenant des valeurs très faibles.

La susceptibilité d'ordre n ($\chi^{(n)}(-\omega;\omega',\omega'',\omega'''\ldots)$) résulte du mélange de n champs et correspond à une polarisation dont la fréquence vérifie la conservation d'énergie ($\omega = \omega'+\omega'' + \omega'''+\ldots$). Nous présentons dans la suite les premiers ordres des tenseurs de susceptibilité et les processus dans les lesquels ils interviennent.

- *Susceptibilité d'ordre 1:* $\chi_{ij}^{(1)}(-\omega;\omega)$

La susceptibilité d'ordre un correspond à tous les effets linéaires.

- *Susceptibilité d'ordre 2:* $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega;\omega',\omega'')$

La susceptibilité d'ordre deux correspond aux effets concernant les échanges d'énergie entre trois ondes de fréquences ω, ω' et ω", telles que ω=ω'+ω". Il existe différents processus qui rendent compte de ce mélange à trois ondes:

- La somme de fréquences: deux sources intenses aux fréquences ω' et ω" permettent la génération d'une nouvelle source à la fréquence ω (ω=ω'+ω"). Notons les cas particuliers suivants:
  - la génération d'harmonique deux (ω'=ω"=ω),
  - l'effet électro-optique Pockels (ω'=ω et ω"=0).

- La différence de fréquences: deux sources intenses aux fréquences ω' et -ω" permettent la génération d'une nouvelle source à la fréquence ω (ω=ω'-ω"). Notons le cas particulier de la rectification optique lorsque ω'=-ω"=ω.

– L'amplification paramétrique: une source intense de fréquence ω" et une source de faible puissance de fréquence ω permettent la génération de deux sources intenses aux fréquences ω et ω' (ω'=ω-ω").

- *Susceptibilité d'ordre 3:* $\chi^{(3)}_{ijkl}(-\omega;\omega',\omega'',\omega''')$

La susceptibilité d'ordre trois correspond aux effets concernants les échanges d'énergie entre quatre ondes de fréquences ω, ω', ω" et ω"', telles que ω=ω'+ω"+ω"'. Il existe différents processus qui rendent compte de ce mélange à quatre ondes: comme pour la susceptibilité d'ordre deux, nous avons la sommation de fréquences (avec comme cas particuliers, la génération d'harmonique trois (ω'=ω"=ω"'=ω) et l'effet électro-optique Kerr (ω'=ω et ω"=ω"'=0)) et la génération de fréquence différence. Le terme du troisième ordre intervient aussi dans les processus de diffusions spontanées et stimulées (diffusions Raman, Brillouin et Rayleigh) ainsi que dans l'absorption à deux photons.

Les propriétés optiques non-linéaires du matériau sont déterminées par les propriétés de symétrie des composants qui le constituent et par la symétrie de leur arrangement. Les paramètres qui vont intervenir sont la densité, l'orientation, l'environnement en champ local et les propriétés non-linéaires intrinsèques des différentes espèces.

Remarque: Contrainte de la centrosymétrie.

Un matériau est dit centrosymétrique lorsqu'il possède un centre d'inversion. Cela veut dire que la réponse non-linéaire du milieu à un champ se conforme à l'équation suivante:

$$P^{(n)}.\left(\vec{E}\right) = -P^{(n)}.\left(-\vec{E}\right) \quad \forall n \in \mathbb{N} \tag{1.4}$$

où $P^{(n)}$ représente la polarisation non-linéaire d'ordre n du matériau. L'expression de cette polarisation est définie par l'équation (1.3); elle permet de voir une propriété importante de la valeur des susceptibilités d'ordre pair. Nous prenons l'exemple de la susceptibilité d'ordre deux, correspondant à la polarisation du même ordre:

si $P^{(2)}.\left(\vec{E}\right) = -P^{(2)}.\left(-\vec{E}\right)$,

l'équation nous conduit à la relation $\left(\chi^{(2)}.\vec{E}\right).\vec{E} = \left(-\chi^{(2)}.\left(-\vec{E}\right)\right).\left(-\vec{E}\right) = -\left(\chi^{(2)}.\vec{E}\right).\vec{E}$;

d'où la solution lorsque le champ électrique est non-nul: $\chi^{(2)} = 0$. En utilisant le même raisonnement pour les ordres pairs, nous trouvons:

$$\chi^{(2n)} = 0 \quad \forall n \in \mathbb{N} \tag{1.5}$$

À partir de cette considération physique simple, nous pouvons dire que les susceptibilités d'ordre pair sont non-nulles si et seulement si le milieu ne comporte pas de centre d'inversion (le matériau est non-centrosymétrique).

La polarisation au niveau macroscopique étant, par définition, égale à la somme vectorielle des dipôles contenus dans l'unité de volume, la mise en forme du matériau devra conduire à un

arrangement moléculaire non-centrosymétrique, puisque nous désirons obtenir des valeurs non-nulles pour les susceptibilités d'ordre pair. Il est clair que les matériaux intéressants sont les matériaux qui présentent une structure ordonnée. Plusieurs mises en forme de matériaux organiques se soumettent à cette exigence, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

I.2. Au niveau microscopique

De la même manière que pour la polarisation macroscopique, nous présentons le moment dipolaire induit dans la molécule sous la forme suivante:

$$\begin{aligned}\mu_I(\omega) = \alpha_{IJ}(\omega).F_J(\omega) + \beta_{IJK}(\omega,\omega').F_J(\omega).F_K(\omega') \\ +\gamma_{IJKL}(\omega,\omega',\omega'').F_J(\omega).F_K(\omega').F_L(\omega'')+...\end{aligned} \qquad (1.6)$$

où α_{IJ} est la polarisabilité linéaire, β_{IJK} et γ_{IJKL} les hyperpolarisabilités respectivement du 1er et 2ème ordre. F(t) est le champ local; il n'est pas égal au champ appliqué car une molécule perçoit à la fois le champ extérieur et le champ électrique généré par les autres molécules.

Il peut être ajouté à l'équation précédente le moment dipolaire permanent à l'état fondamental μ_0 que possède éventuellement la molécule.

L'origine des effets linéaires et non-linéaires réside dans les entités microscopiques moléculaires. Le concept de base s'appuie sur la description du mouvement des électrons polarisables existant dans les molécules constituées de systèmes conjugués. La polarisabilité et les hyperpolarisabilités peuvent être déterminées grâce à la mécanique quantique, à condition de connaître les fonctions d'onde qui les décrivent. Dans le cas contraire, la mécanique classique, avec quelques approximations, nous permet de donner une valeur à ces différents termes.

Une description simplifiée du mouvement des électrons au sein de la molécule peut être obtenue en considérant un ensemble d'oscillateurs à une dimension (de densité N) anharmoniques; ils sont chargés et soumis à une onde électromagnétique. La polarisation induite s'écrit $\vec{P} = n.\vec{p}$ où $\vec{p} = -e.\vec{x}$ est le dipôle induit par le déplacement $\vec{x}$ de l'électron de charge e. $\vec{x} = x.\hat{u}$ ($\hat{u}$ vecteur unitaire) est déterminé par l'équation du mouvement de l'électron; soit:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + A.\frac{dx}{dt} + \omega_0^2.x + B.x^2 + C.x^3 = \frac{-e}{m}.\hat{u}.\vec{E}(z,t) \qquad (1.7)$$

$A.\frac{dx}{dt}$ est un terme d'amortissement, $\omega_0^2.x$ représente la force de rappel harmonique et $B.x^2$ et $C.x^3$ sont les forces de rappel anharmoniques $\left(\omega_0^2.x >> B.x^2 >> C.x^3\right)$.

La résolution de l'équation du mouvement est itérative en puissances entières de $E(\omega)$. Le dipôle induit s'écrit alors $\vec{p} = p.\hat{u} = \left(p^{(1)} + p^{(2)} + p^{(3)}\right).\hat{u}$ avec:

• *au premier ordre*: $p^{(1)}(\omega) = \alpha^{(1)}(\omega).E$,

la polarisabilité linéaire $\alpha^{(1)}(\omega)$ s'écrit $\alpha^{(1)}(\omega) = \dfrac{e^2}{m.D(\omega)}$ avec $D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - i.A.\omega$,

• *au deuxième ordre*: $p^{(2)}(\omega) = \left(\alpha^{(2)}(\omega,\omega) + 2.\alpha^{(2)}(\omega,-\omega)\right).E.E$,

avec $\alpha^{(2)}(\omega_1,\omega_2) = \dfrac{e^3.B}{m^2.D(\omega_1).D(\omega_2).D(\omega_1+\omega_2)}$ polarisabilité du deuxième ordre pour le couple (ω_1,ω_2),

• *au troisième ordre*: $p^{(3)}(\omega) = \left(\alpha^{(3)}(\omega,\omega,\omega) + 3.\alpha^{(3)}(\omega,-\omega,\omega)\right).E.E.E$,

avec $\alpha^{(3)}(\omega_1,\omega_2,\omega_3) = \dfrac{-e^4.C}{m^3.D(\omega_1).D(\omega_2).D(\omega_3).D(\omega_1+\omega_2+\omega_3)}$ polarisabilité du troisième ordre pour le triplet $(\omega_1,\omega_2,\omega_3)$ et pour un matériau centrosymétrique. Dans le cas d'un matériau non-centrosymétrique, l'expression de $\alpha^{(3)}$ est plus complexe et fait intervenir le paramètre B.

D'après le calcul des polarisabilités non-linéaires, nous voyons que l'origine de la non-linéarité dans les diélectriques réside dans l'anharmonicité de la vibration représentant le mouvement de l'électron autour du noyau.

I.3. Relations entre les propriétés microscopiques et macroscopiques.

Le matériau efficace en optique non-linéaire est composé d'un ensemble de molécules elles-mêmes actives en optique non-linéaire; nous supposons que chacune conserve les propriétés qu'elle a à l'état isolé. La polarisation du matériau est alors égale à la somme vectorielle des moments dipolaires dans un volume unité. Il est possible, dès lors, d'établir une relation entre les tenseurs microscopique et macroscopique (en tenant compte de la distinction entre champ local et champ extérieur). Les non-linéarités optiques intrinsèques des molécules organiques pourront être exploitées en organisant celles-ci de façon à obtenir des structures qui optimisent la réponse non-linéaire globale du matériau.

La polarisabilité microscopique peut être reliée à la polarisation macroscopique en faisant une sommation des contributions de chaque molécule:

$$P_i(t) = \frac{1}{V}\left(\sum_V p_I(t)\right)_i, \qquad (1.8)$$

où $\sum_V$ est la somme sur toutes les molécules dans le volume infinitésimal V.

En faisant la moyenne définie par l'équation (1.8), les différentes susceptibilités macroscopiques peuvent être reliées aux susceptibilités moléculaires du même ordre:

- pour le 1er ordre: $\chi_{ij}^{(1)} = N\left\langle \underline{\underline{\alpha}}^* \right\rangle_{ij}$, (1.9)

- pour le 2ème ordre: $$\chi^{(2)}_{ijk} = N\left\langle \underline{\underline{\beta}}^{*} \right\rangle_{ijk}, \qquad (1.10)$$

- pour le 3ème ordre: $$\chi^{(3)}_{ijkl} = N\left\langle \underline{\underline{\gamma}}^{*} \right\rangle_{ijkl}, \qquad (1.11)$$

où N est la densité de molécules, $\left\langle \underline{\underline{\alpha}}^{*} \right\rangle_{ij}$ est la ij-ième composante de la moyenne de la susceptibilité moléculaire du 1er ordre, ($\left\langle \underline{\underline{\beta}}^{*} \right\rangle_{ijk}$ → du 2ème ordre, $\left\langle \underline{\underline{\gamma}}^{*} \right\rangle_{ijkl}$ → du 3ème ordre ...) et où * indique que les effets du champ local sont inclus dans la susceptibilité. Les indices I,J,K=x,y,z représentent le repère de la molécule et i,j,k=1,2,3 le repère du laboratoire.

La moyenne d'un tenseur T ($\underline{\underline{\alpha}}$, $\underline{\underline{\beta}}$, $\underline{\underline{\gamma}}$, ...) est définie par l'intégrale suivante:

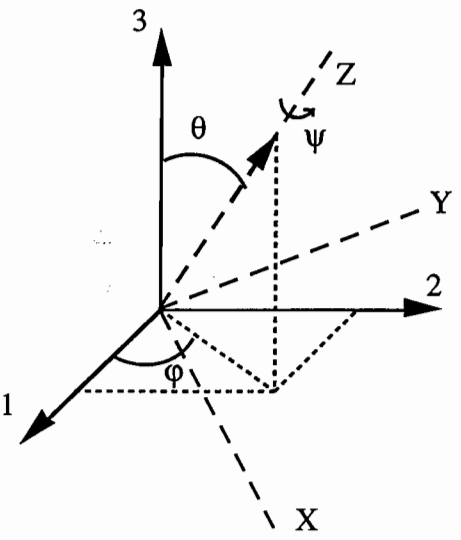
$$\langle T\rangle_{ijk...} = \sum_{I,J,K} T_{IJK...} a_{iI} a_{jJ} a_{kK} ... G(\Omega).d\Omega$$

$$\langle T_{IJK...}\rangle_{ijk...} = \int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\psi=0}^{2\pi} d\varphi.\sin\theta.d\theta.d\psi.T_{IJK...}a_{iI}a_{jJ}a_{kK}...G(\varphi,\theta,\psi) \qquad (1.12)$$

où $G(\Omega)=G(\varphi,\theta,\psi)$ est la fonction normalisée de distribution des molécules dans l'espace repérées par les angles d'Euler (φ,θ,ψ) et où a_{mM} sont les éléments de la matrice rotation du repère de la molécule par rapport à celui du laboratoire:

$a_{mM} = \cos(m,M)$ où m=1,2,3 et M=X,Y,Z.

Nous présentons, sur la figure ci-dessous, l'agencement des deux repères considérés:



{1,2,3} représente le repère du laboratoire

{X,Y,Z} représente les axes de la molécule .

Remarque: le repère de la molécule est dessiné pour $\psi=0$. Cet angle n'intervient pas pour des molécules possédant une symétrie axiale, dans ce cas l'axe Y est contenu dans le plan (1,2) du laboratoire.

Les coefficients de la matrice de rotation sont alors définis par les cosinus suivants:

$\cos(1,X) = \cos\theta.\cos\varphi$	$\cos(1,Y) = -\sin\varphi$	$\cos(1,Z) = \sin\theta.\cos\varphi$
$\cos(2,X) = \cos\theta.\sin\varphi$	$\cos(2,Y) = \cos\varphi$	$\cos(2,Z) = \sin\theta.\sin\varphi$
$\cos(3,X) = -\sin\theta$	$\cos(3,Y) = 0$	$\cos(3,Z) = \cos\theta$

Figure 1: Représentation du repère de la molécule par rapport à celui du laboratoire.

Les équations (1.9), (1.10) et (1.11) nous montrent que la réponse globale du milieu organique est déterminée par:

- les hyperpolarisabilités moléculaires (propriétés intrinsèques des constituants) corrigées par les effets de champ local,
- la densité moléculaire,
- et la fonction de distribution des molécules.

Avant de déterminer la fonction de distribution des molécules dans le matériau (nous considérons désormais qu'il n'existe qu'une seule espèce de molécule active dans notre matériau), nous présentons quelques hypothèses qui nous permettent de simplifier notre calcul.

I.4. Les matériaux organiques

Il a été montré que certaines molécules organiques possédaient des susceptibilités non-linéaires très importantes. Les molécules doivent être disposées de façon favorable afin d'obtenir la plus importante non-linéarité possible. Cependant, pour différentes applications, il y a quelques contraintes à respecter qui ne vont pas dans le sens de l'optimisation de la susceptibilité globale; il y a, par exemple, la qualité optique, la faisabilité et la stabilité.

Les mono-cristaux organiques:

Les systèmes cristallins sont denses et ont une structure très ordonnée. Cependant tous les processus optiques d'ordre pair (et en particulier du second ordre) nécessitent des matériaux qui n'ont pas de centre d'inversion; et malheureusement, dans la plupart des cas, les molécules organiques forment des cristaux centrosymétriques. Ceci résulte de la tendance des molécules à s'apparier "tête-bêche" au cours de la cristallisation afin de minimiser les interactions dipolaires. Le problème de ces matériaux réside dans leur élaboration, ils sont par conséquent assez coûteux. Malgré ces inconvénients nous pouvons quand même trouver des cristaux organiques intéressant, par exemple le "P.O.M."[1] (3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxyde) qui présente une importante non-centrosymétrie.

Les couches de Langmuir-Blodgett:

Cette technique consiste à déposer sur la surface d'un liquide un arrangement mono-moléculaire. Les molécules en question doivent posséder une partie hydrophile qui sera en contact avec le liquide, et une partie hydrophobe qui reste à l'air, de manière à obtenir un arrangement non-centrosymétique (perpendiculaire au substrat). Cette couche mono-moléculaire peut être transférée sur un support solide en plongeant celui-ci dans le liquide. Plusieurs couches mono-moléculaires peuvent être déposées successivement sur un substrat tout en conservant la non-centrosymétrie, à condition d'avoir la même orientation pour toute les couches actives. La stabilité de l'ensemble n'est bonne, en général, qu'en alternant des mono-couches de deux espèces non-linéaires différentes. Les couches de Langmuir-Blodgett constituent un système dont l'ordre est semblable à celui d'un système cristallin. Elles permettent d'obtenir un système non-centrosymétrique, mais

son obtention est délicate et un système multi-couches présente souvent de nombreux défauts structurels (pour une épaisseur de 1 µm il faut environ 500 couches).

Les polymères amorphes:

Cette structure organique présente une extrême flexibilité de mise en oeuvre, notamment sous forme de films minces, et leur faible coût les rend particulièrement attrayants. De plus, les polymères amorphes présentent l'avantage d'avoir de très bonnes qualités optiques, c'est à dire de faibles pertes par diffusion et par absorption (s'ils sont utilisés en dehors des bandes d'absorption bien définies).

Le polymère est utilisé comme matrice inerte dans laquelle sont implantées des molécules actives (du point de vue optique), soit sous forme d'un simple mélange, soit sous forme d'un greffage (les molécules sont greffés aux chaînes macromoléculaires du polymère). L'une des caractéristiques des polymères est de posséder une température de transition vitreuse (T_g), sous laquelle les mouvements des chaînes polymériques sont bloqués, ce qui permet de figer l'orientation des molécules qui le constituent. Si ces molécules possèdent une hyperpolarisabilité assez importante, il suffit de chauffer le système au dessus de la température T_g (les mouvements sont alors débloqués) pour orienter les molécules par interaction de leur dipôle avec le champ électrique continu. On refroidit le système tout en gardant le champ maintenu afin de figer l'orientation ainsi créée. Cette méthode d'orientation est bien connue et très utilisée; elle est nommée polarisation thermique.

Au laboratoire, nous utilisons une autre méthode d'orientation. Elle consiste à utiliser des molécules photo-isomérisables (la molécule change de forme sous l'action de la lumière) et possédant une hyperpolarisabilité. Grâce à la synergie d'un champ électrique continu et d'un pompage optique, nous provoquons l'orientation progressive par le champ électrique de l'isomère créé par le pompage optique: c'est une orientation à température ambiante. L'orientation et la stabilité d'un tel système peuvent être améliorées en sélectionnant des matériaux (polymères et/ou molécules) appropriés.

D'autres combinaisons possibles, incluant les cristaux liquides, les polymères cristaux liquides et matériaux hybrides obtenus par procédé sol-gel, permettent d'obtenir un matériau ordonné. Cependant tous ces systèmes ne présentent pas toutes les qualités des systèmes polymères/molécules actives.

I.5. Symétries et hypothèses simplificatrices

• *Au niveau de la molécule:*

Nous venons de voir que pour la détermination des différentes susceptibilités, il nous faut connaître la fonction de distribution $G(\Omega)$. Celle-ci dépend des trois angles d'Euler $G(\Omega).d\Omega = G(\theta,\varphi,\psi).d\psi.d\varphi.\sin\theta.d\theta$. En considérant que la molécule a un axe de symétrie selon l'axe Z, la fonction de distribution se trouve simplifiée, elle ne dépend plus de ψ: $G(\Omega).d\Omega = G(\varphi,\theta).d\varphi.\sin\theta.d\theta$.

• *Au niveau des tenseurs de susceptibilité:*

Nous avons vu que $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(2)}$ sont respectivement des tenseurs d'ordre 2 et 3; ils permettent de transformer respectivement l'action d'un et deux champs électriques en une polarisation du milieu.

$\chi^{(1)}$ possède 9 éléments et $\chi^{(2)}$ 27 éléments. Cependant, les symétries fondamentales et les symétries particulières à certains matériaux réduisent le nombre d'éléments indépendants.

Pour la polarisation linéaire:

$$\begin{pmatrix} P_1^{(1)} \\ P_2^{(1)} \\ P_3^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{(1)} & \chi_{12}^{(1)} & \chi_{13}^{(1)} \\ \chi_{21}^{(1)} & \chi_{22}^{(1)} & \chi_{23}^{(1)} \\ \chi_{31}^{(1)} & \chi_{32}^{(1)} & \chi_{33}^{(1)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

ε_{ij}, donc χ_{ij} doivent être des tenseurs symétriques: $\chi_{ij}^{(1)} = \chi_{ji}^{(1)}$.

Cette propriété se démontre par des considérations thermodynamiques sur l'énergie électrostatique.

Pour la polarisation non-linéaire du premier ordre, nous pouvons écrire formellement:

$$\begin{pmatrix} P_1^{(2)} \\ P_2^{(2)} \\ P_3^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{111}^{(2)} & \chi_{122}^{(2)} & \chi_{133}^{(2)} & \chi_{123}^{(2)} & \chi_{113}^{(2)} & \chi_{112}^{(2)} \\ \chi_{211}^{(2)} & \chi_{222}^{(2)} & \chi_{233}^{(2)} & \chi_{223}^{(2)} & \chi_{213}^{(2)} & \chi_{212}^{(2)} \\ \chi_{311}^{(2)} & \chi_{322}^{(2)} & \chi_{333}^{(2)} & \chi_{323}^{(2)} & \chi_{313}^{(2)} & \chi_{312}^{(2)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2.E_2.E_3 \\ 2.E_1.E_3 \\ 2.E_1.E_2 \end{pmatrix}$$

En effet, il n'y a pas de raison de distinguer l'ordre des champs dans les termes croisés. Dans un calcul quantique, l'ordre peut intervenir mais les $\chi_{ijk}^{(2)}$ ci-contre doivent être considérés comme la somme des "χ quantiques" sur les permutations des deux derniers indices. Avec cette façon d'écrire, nous pouvons remarquer le tenseur d'ordre trois $\chi^{(2)}$ ne fait intervenir que 18 termes. Nous n'introduisons pas, tout de suite, la notation contractée (à 2 indices) car les conventions ne sont pas les mêmes pour tous les phénomènes non-linéaires (les deux premiers indices sont contractés pour les effets électro-optiques et ce sont les deux derniers qui le sont pour la génération de seconde harmonique).

Une symétrie souvent valable est la symétrie de Kleimann qui se fonde sur le fait que lorsque les fréquences interagissant dans le milieu non-linéaire sont loin de la résonance, l'énergie n'est pas dissipée dans le milieu mais simplement échangée entre les différents champs. Ceci se traduit par l'invariance des élément des tenseurs par permutation des indices:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} \qquad (1.13)$$

Avec cette symétrie, il n'y a que 10 éléments indépendants pour le tenseur $\chi^{(2)}$.

D'autres simplifications peuvent être envisagées en considérant la symétrie de l'organisation moléculaire dans le matériau. Les tenseurs sont invariants par l'opération de symétrie laissant

l'édifice moléculaire invariant, ce qui conduit à des relations linéaires entre les éléments des tenseurs.

Dans les cristaux, ce sont les symétries du cristal qui déterminent les relations entre les différentes composantes des tenseur de susceptibilité.

Pour nos matériaux, nous considérons qu'il ont une symétrie axiale: nous considérons que la distribution des molécules a un axe de symétrie de révolution (le long du moment dipolaire de la molécule au repos). La fonction de distribution peut alors s'écrire sous la forme suivante (toujours en fonction des angles d'Euler) : $G(\Omega).d\Omega = \frac{1}{2\pi}.G(\theta).d\varphi.\sin\theta.d\theta$. Si l'axe 3 est l'axe de symétrie, les indices 1 et 2 doivent intervenir un nombre pair de fois dans l'écriture des tenseurs (les termes ne vérifiant pas cette condition sont nuls). De plus, les indices 1 et 2 sont équivalents. Dans ce cas, seuls 2 éléments du tenseur $\chi^{(1)}$ et 2 éléments du tenseur $\chi^{(2)}$ sont non-nuls:

- $\chi^{(1)}_{11}=\chi^{(1)}_{22}$ et $\chi^{(1)}_{33}$ pour la susceptibilité linéaire,
- $\chi^{(2)}_{333}$ et $\chi^{(2)}_{131}=\chi^{(2)}_{232}=\chi^{(2)}_{322}=\chi^{(2)}_{311}=\chi^{(2)}_{113}=\chi^{(2)}_{223}$ pour la susceptibilité non-linéaire du 1er ordre.

II. Propriétés optiques linéaires et quadratiques

Nous venons de voir que nous pouvons décrire les propriétés macroscopiques de notre système à partir des propriétés microscopiques des composants de notre matériau à condition de connaître la fonction de distribution $G(\Omega)$. Les hypothèses du chapitre précédent nous permettent de simplifier son expression en écrivant $G(\Omega) = \frac{1}{2\pi}.G(\theta)$. Cette fonction dépend uniquement de l'angle θ et peut alors admettre un développement dans la base des polynômes de Legendre:

$$G(\theta) = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(2q+1)}{2} A_q P_q(\cos\theta) \qquad (1.14)$$

où $P_q(\cos\theta)$ est le polynôme de Legendre d'ordre q et A_q le paramètre d'ordre q lui correspondant. A_q est défini par la formule suivante:

$$A_q = \langle P_q(\cos\theta)\rangle = \int_{-1}^{+1} P_q(\cos\theta).G(\theta).d(\cos\theta) \qquad (1.15)$$

Les paramètres A_q d'ordre pair correspondent à la distribution angulaire des molécules abstraction faite de la direction des dipôles; ils correspondent à l'alignement. Alors que les paramètre A_q d'ordre impairs correspondent à l'orientation des dipôles; si tous les dipôles sont arrangés de façon centrosymétrique, tous ces termes sont nuls.

Nous rappelons l'expression des premiers polynômes:

$$P_0(\cos\theta) = 1 \qquad P_3(\cos\theta) = \frac{1}{2}\left(5.\cos^3\theta - 3.\cos\theta\right)$$

$$P_1(\cos\theta) = \cos\theta \qquad P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8}\left(35.\cos^4\theta - 30.\cos^2\theta + 3\right)$$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}\left(3.\cos^2\theta - 1\right) \qquad \cdots$$

Ces expressions nous permettent de voir que tout polynôme en cosθ peut se décomposer en une série de paramètre d'ordre A_q. Nous avons, par exemple:

$$\langle 1\rangle = \langle P_0(\cos\theta)\rangle = A_0 \qquad \langle\cos^2\theta\rangle = \frac{2}{3}\langle P_2(\cos\theta)\rangle + \frac{1}{3}\langle P_0(\cos\theta)\rangle = \frac{2}{3}A_2 + \frac{1}{3}A_0$$

$$\langle\cos\theta\rangle = \langle P_1(\cos\theta)\rangle = A_1 \qquad \langle\cos^3\theta\rangle = \frac{2}{5}\langle P_3(\cos\theta)\rangle + \frac{3}{5}\langle P_1(\cos\theta)\rangle = \frac{2}{5}A_3 + \frac{3}{5}A_1$$

Nous proposons sur la figure qui suit les courbes représentatives des quatre premiers polynômes de Legendre.

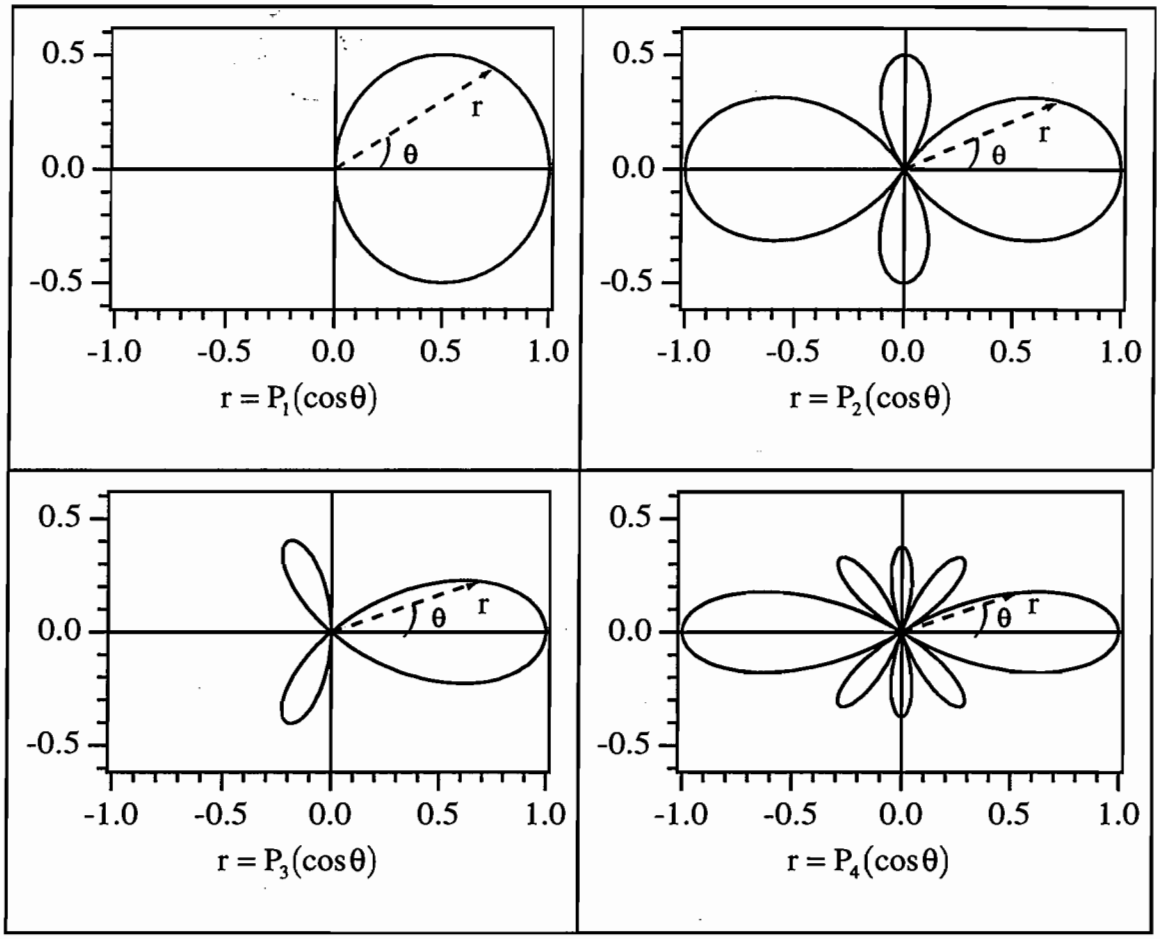


Figure 3: Représentation des polynômes de Legendre, Pl, pour l=1 à 4. La longueur du vecteur r représente la densité de probabilité de distribution dans la direction θ.

Nous présentons, dans la suite, l'expression des susceptibilités linéaires et non-linéaires du premier ordre en fonction des paramètres d'ordre A_q que nous venons de définir, dans le cas de molécules ayant une symétrie axiale dont l'axe est défini par le moment dipolaire permanent μ_0 (porté par l'axe Z). Dans ce cas, les paramètres définissant les propriétés microscopiques de la molécule sont les suivants:

- pour le tenseur de polarisabilité $\alpha_{IJ}(\omega)$, nous posons: $\alpha_{XX}(\omega)=\alpha_{YY}(\omega)=\alpha_{\perp}(\omega)$ et $\alpha_{ZZ}(\omega)=\alpha_{//}(\omega)$,

- pour le tenseur d'hyperpolarisabilité du 1er ordre $\beta_{IJK}(\omega)$, nous posons: $\beta_{ZXX}(\omega)=\beta_{XZX}(\omega)=\beta_{XXZ}(\omega)=\beta_{ZYY}(\omega)=\beta_{YZY}(\omega)=\beta_{YYZ}(\omega)=\beta_{\perp}(\omega)$ et $\beta_{ZZZ}(\omega)=\beta_{//}(\omega)$.

II.1. Susceptibilité linéaire et biréfringence

La polarisation macroscopique, c'est à dire le nombre de dipoles par unité de volume, induite par un champ optique externe, est obtenue en faisant la somme des polarisations moléculaires, compte tenu de l'orientation. Nous l'obtenons en projetant le champ optique sur les axes de la molécule, et le dipôle ainsi obtenu est projeté à son tour dans les axes du laboratoire (en tenant compte de la fonction de distribution des dipôles).

La polarisation moléculaire induite par un champ optique est donnée par la formule suivante:

$$p_I^{(\omega)} = \alpha_{II}^{(\omega)}.E_I^{\omega} \tag{1.16}$$

et nous obtenons l'expression suivante pour les composantes de la polarisation linéaire:

$$\begin{aligned} P_i^{(1)}(\omega) &= N\int\left[p_X^{(\omega)}.\cos(i,X)+p_Y^{(\omega)}.\cos(i,Y)+p_Z^{(\omega)}.\cos(i,Z)\right].G(\Omega).d\Omega \\ &= N\sum_j\left\{\int\left[\alpha_{XX}^{(\omega)}.\cos(i,X).\cos(i,X)+\alpha_{YY}^{(\omega)}.\cos(i,Y).\cos(j,Y)\right.\right. \\ &\qquad \left.\left.+\alpha_{ZZ}^{(\omega)}.\cos(i,Z).\cos(j,Z)\right].G(\Omega).d\Omega\right\}.E_j^{\omega} \\ &= \chi_{ij}^{(1)}.E_j^{\omega} \end{aligned} \tag{1.17}$$

A l'aide de cette formule nous déterminons les susceptibilités $\chi_{11}^{(1)}$ et $\chi_{33}^{(1)}$:
(nous rappelons que l'axe 3 est l'axe de symétrie)

$$\chi_{11}^{(1)}(-\omega;\omega) = N.\left\{\frac{1}{2}.\left\langle\cos^2\theta+1\right\rangle\alpha_{\perp}^{(\omega)}+\frac{1}{2}.\left\langle1-\cos^2\theta\right\rangle\alpha_{//}^{(\omega)}\right\} \tag{1.18}$$

et

$$\chi_{33}^{(1)}(-\omega;\omega) = N.\left\{\left\langle1-\cos^2\theta\right\rangle\alpha_{\perp}^{(\omega)}+\left\langle\cos^2\theta\right\rangle\alpha_{//}^{(\omega)}\right\} \tag{1.19}$$

Ce qui nous donne, en fonction des paramètres d'ordre A_q:

$$\begin{aligned} \chi_{11}^{(1)}(-\omega;\omega) &= N.\left\{\left(\frac{1}{3}A_2+\frac{2}{3}\right)\alpha_{\perp}^{(\omega)}+\left(-\frac{1}{3}A_2+\frac{1}{3}\right)\alpha_{//}^{(\omega)}\right\} \\ &= \frac{N}{3}.\left\{-A_2.\left(\alpha_{//}^{(\omega)}-\alpha_{\perp}^{(\omega)}\right)+\left(\alpha_{//}^{(\omega)}+2.\alpha_{\perp}^{(\omega)}\right)\right\} \end{aligned} \tag{1.20}$$

et

$$\begin{aligned} \chi_{33}^{(1)}(-\omega;\omega) &= N.\left\{\left(-\frac{2}{3}A_2+\frac{2}{3}\right)\alpha_{\perp}^{(\omega)}+\left(\frac{2}{3}A_2+\frac{1}{3}\right)\alpha_{//}^{(\omega)}\right\} \\ &= \frac{N}{3}.\left\{2.A_2.\left(\alpha_{//}^{(\omega)}-\alpha_{\perp}^{(\omega)}\right)+\left(\alpha_{//}^{(\omega)}+2.\alpha_{\perp}^{(\omega)}\right)\right\} \end{aligned} \tag{1.21}$$

Remarque: dans le cas limite où $A_2 = 1$ (correspondant à un alignement total), nous avons:

$$\chi^{(1)}_{11}(-\omega;\omega) = \chi^{(1)}_{22}(-\omega;\omega) = N.\alpha^{(\omega)}_{\perp} \text{ et } \chi^{(1)}_{33}(-\omega;\omega) = N.\alpha^{(\omega)}_{//} \tag{1.22}$$

Nous rappelons les relations suivantes: (dans les axes principaux)

$$\begin{cases} D = \varepsilon_0.\varepsilon_r.E = \varepsilon_0.E + P \\ P = \varepsilon_0.\chi^{(1)}.E \quad \text{(dans le cas d' une réponse linéaire)} \\ n_i^2(\omega) = \varepsilon^2_{r\,ii}(\omega) = 1 + \chi^{(1)}_{ii}(-\omega;\omega) \end{cases} \tag{1.23}$$

Considérons désormais le cas où un champ électrique est appliqué un système isotrope. Si les molécules peuvent tourner, celui-ci change la fonction de distribution, elle passe d'un état isotrope $G_0(\Omega)=\frac{1}{4\pi}$ à un état anisotrope $G(\Omega)$.Comme nous le verrons plus loin, il est aussi possible de faire tourner les molécules par voie optique.

La biréfringence, alors produite, provient du changement de l'orientation des molécules (donc changement de la fonction de distribution); la petite variation Δn_i de l'indice de réfraction résulte alors de la variation $\Delta\chi_{ii}$ de la susceptibilité linéaire:

$$\Delta n_i = \frac{1}{2.n_i}.\Delta\chi^{(1)}_{ii} \tag{1.24}$$

Nous trouvons alors:

$$\Delta\chi^{(1)}_{11} = -\frac{1}{3}.N.\left(\alpha^{(\omega)}_{//} - \alpha^{(\omega)}_{\perp}\right).A_2 \text{ et } \Delta n_1 = -\frac{1}{6}.\frac{N}{n_1}.\left(\alpha^{(\omega)}_{//} - \alpha^{(\omega)}_{\perp}\right).A_2 \tag{1.25}$$

et

$$\Delta\chi^{(1)}_{33} = \frac{2}{3}.N.\left(\alpha^{(\omega)}_{//} - \alpha^{(\omega)}_{\perp}\right).A_2 \text{ et } \Delta n_3 = \frac{1}{3}.\frac{N}{n_3}.\left(\alpha^{(\omega)}_{//} - \alpha^{(\omega)}_{\perp}\right).A_2 \tag{1.26}$$

Les équations (1.25) et (1.26) nous montrent que l'origine de la biréfringence provient de l'anisotropie $\left(\Delta\alpha = \alpha^{(\omega)}_{//} - \alpha^{(\omega)}_{\perp}\right)$ de la polarisabilité linéaire de la molécule, ainsi que de l'alignement de celles-ci caractérisé par le paramètre A_2.

Les équations (1.25) et (1.26) nous permettent aussi d'établir une relation entre les changements d'indice le long des différentes directions, parallèle et perpendiculaire au champ électrique:

$$\Delta\left[n_1(\omega)\right] = -\frac{1}{2}\Delta\left[n_3(\omega)\right] \text{ et } \Delta\chi^{(1)}_{11} = -\frac{1}{2}.\Delta\chi^{(1)}_{33}. \tag{1.27}$$

Nous remarquons que la première relation assure la conservation de la moyenne de l'indice: $n = \bar{n} = n_1 + n_2 + n_3$.Il est important de noter aussi que ces relations sont indépendantes des paramètres de polarisation tels que μ, $\alpha^{(\omega)}_{//} - \alpha^{(\omega)}_{\perp}$, $\alpha^{(0)}_{//} - \alpha^{(0)}_{\perp}$ ou E.

Remarques:

- Si les molécules sont dispersées dans un polymère isotrope d'indice n_0 et de susceptibilité χ_0, nous avons: $n_i^2 = 1 + \chi_0 + \chi_{i\ \text{molécules}} = n_0^2 + \chi_{i\ \text{molécules}}$, soit $n_i \approx n_0 + \frac{1}{2.n_0}\chi_{i\ \text{molécules}}$. Sachant que les termes $\alpha_\perp$ et $\alpha_{//}$ contiennent la correction de champ local (qui dépend de l'indice du polymère hôte), les relations ci-dessus restent valables.

- $\overline{\chi}_{\text{molécules}} = N.\overline{\alpha} = N.\frac{\alpha_{//} + 2.\alpha_\perp}{3}$ ne dépend que de $\overline{\alpha}$ et de la densité de molécules. Si $\overline{\chi}_{\text{molécules}}$ varie (donc $\overline{n}$), cela signifie que le nombre de molécules n'est pas constant et qu'il y a, par exemple une réaction chimique.

II.2. Susceptibilité non-linéaire du premier ordre

Dans un film de polymère dopé avec des molécules optiquement non-linéaires, les susceptibilités non-linéaires macroscopiques sont exprimées en fonction des hyperpolarisabilités microscopiques β_{ijk} et γ_{ijkl} de la molécule dopante. Nous restreignons la discussion au processus non-linéaire du premier ordre, nous considérons donc uniquement β_{ijk}. De manière similaire à l'équation (1.16), la polarisation induite définit l'hyperpolarisabilité β_{ijk} dans les axes principaux de la molécules ({X,Y,Z}); la polarisation microscopique non-linéaire du second ordre est donnée par la formule suivante:

$$p_I^{(\omega_1+\omega_2)} = \beta_{IJK}(-\omega_1-\omega_2;\omega_1,\omega_2).E_J^{\omega_1}.E_K^{\omega_2} \qquad (1.28)$$

(dans le cas d'une molécule à symétrie axiale)

Dans le cas d'un processus électro-optique, un des champs est statique et l'autre est optique. La polarisation électro-optique induite est:

$$\begin{aligned} p_I^{(\omega)} &= \beta_{IJK}(-\omega;\omega,0).E_J^{\omega}.E_K^{0} + \beta_{IJK}(-\omega;0,\omega).E_J^{0}.E_K^{\omega} \\ &= \left(\beta_{IJK}(-\omega;\omega,0) + \beta_{IKJ}(-\omega;0,\omega)\right).E_J^{\omega}.E_K^{0} \end{aligned} \qquad (1.29)$$

En suivant la même démarche qui nous a permis d'aboutir à l'expression de la polarisabilité linéaire, nous pouvons déterminer la polarisation macroscopique électro-optique induite par un champ électrique suivant l'axe 3 ($\vec{E}^0 = E_3^0.\hat{u}_3$) et un champ optique quelconque (E^ω). La symétrie axiale suivant l'axe 3 est préservée par un champ statique appliqué suivant ce même axe, donc E_i^ω ne crée qu'une polarisation $P_i^{(2)}(\omega)$ sur le même axe: $P_i^{(2)}(\omega) = \chi_{ii3}^{(2)}(-\omega;\omega,0).E_i^{\omega}.E_3^0$.

$$P_i^{(2)}(\omega) = N.\int\left[p_X^{(\omega)}.\cos(i,X) + p_Y^{(\omega)}.\cos(i,Y) + p_Z^{(\omega)}.\cos(i,Z)\right].G(\Omega).d\Omega$$

$$= N.\sum_{i,k}\left\{\int\left[\left(\beta_{XXZ}.\cos(i,X).\cos(3,Z) + \beta_{XZX}.\cos(i,Z).\cos(3,X)\right).\cos(i,X)\right.\right.$$

$$+\left(\beta_{YYZ}.\cos(i,Y).\cos(3,Z) + \beta_{YZY}.\cos(i,Z).\cos(3,Y)\right).\cos(i,Y)$$

$$+\left(\beta_{ZZZ}.\cos(i,Z).\cos(3,Z) + \beta_{ZXX}.\cos(i,X).\cos(3,X)\right.$$

$$\left.\left.\left.+\beta_{ZYY}.\cos(i,Y).\cos(3,Y)\right).\cos(i,Z)\right]\right\}.E_i^{\omega}.E_3^0.G(\Omega).d\Omega \qquad (1.30)$$

Ainsi, nous obtenons les formules suivantes pour les susceptibilités:

$$\chi_{113}^{(2)}(-\omega;\omega,0) = \frac{1}{2}.N.\left\{\beta_{\perp}^{(\omega)}.\left\langle 3.\cos^3\theta - \cos\theta\right\rangle + \beta_{//}^{(\omega)}.\left\langle\cos\theta - \cos^3\theta\right\rangle\right\} \qquad (1.31)$$

et

$$\chi_{333}^{(2)}(-\omega;\omega,0) = N.\left\{\beta_{\perp}^{(\omega)}.\left\langle 3.\cos\theta - 3.\cos^3\theta\right\rangle + \beta_{//}^{(\omega)}\left\langle\cos^3\theta\right\rangle\right\} \qquad (1.32)$$

Ce qui nous donne, en fonction des paramètres d'ordre A_q:

$$\chi_{113}^{(2)}(-\omega;\omega,0) = \frac{N}{5}.\left\{\beta_{\perp}^{(\omega)}.\left(3.A_3 + 2.A_1\right) + \beta_{//}^{(\omega)}.\left(-A_3 + A_1\right)\right\}$$

$$= \frac{N}{5}.\left\{-A_3.\left(\beta_{//}^{(\omega)} - 3.\beta_{\perp}^{(\omega)}\right) + A_1.\left(\beta_{//}^{(\omega)} + 2.\beta_{\perp}^{(\omega)}\right)\right\} \qquad (1.33)$$

et

$$\chi_{333}^{(2)}(-\omega;\omega,0) = \frac{N}{5}.\left\{6.\beta_{\perp}^{(\omega)}.\left(-A_3 + A_1\right) + \beta_{//}^{(\omega)}.\left(2A_3 + 3A_1\right)\right\}$$

$$= \frac{N}{5}.\left\{2.A_3.\left(\beta_{//}^{(\omega)} - 3.\beta_{\perp}^{(\omega)}\right) + 3.A_1.\left(\beta_{//}^{(\omega)} + 2.\beta_{\perp}^{(\omega)}\right)\right\} \qquad (1.34)$$

Remarques:

- dans le cas limite où $A_3=A_1=1$ (correspondant à une orientation totale), nous avons:

$$\chi_{113}^{(2)}(-\omega;\omega,0) = N.\beta_{\perp}^{(\omega)} \quad \text{et} \quad \chi_{333}^{(2)}(-\omega;\omega,0) = N.\beta_{//}^{(\omega)} \qquad (1.35)$$

- dans le cas d'une faible polarisation $\left(\mu.E / k.T < 1\right)$, le paramètre d'ordre A_3 est négligeable devant A_1 (cf. figure 3) et nous avons:

$$\chi_{333}^{(2)}(-\omega;\omega,0) = 3.\chi_{113}^{(2)}(-\omega;\omega,0) \qquad (1.36)$$

- dans le cas non-polarisé, où la fonction de distribution $G_0(\Omega)$ est indépendante de θ, la moyenne des puissances impaires de $\cos\theta$ est nulle:

$$\left\langle\cos^3(Z,3)\right\rangle_0 = \left\langle\cos^2(X,3).\cos(Z,3)\right\rangle_0 = \left\langle\cos^2(Y,3).\cos(Z,3)\right\rangle_0 = 0 \qquad (1.37a)$$

et

$$\left\langle\cos^2(Z,1).\cos(Z,3)\right\rangle_0 = \left\langle\cos^2(X,1).\cos(Z,3)\right\rangle_0 = \left\langle\cos^2(Y,1).\cos(Z,3)\right\rangle_0 = 0 \qquad (1.37b)$$

Il en résulte alors une susceptibilité électro-optique nulle suivant toutes les directions.

II.3. Fonction de distribution à l'état stationnaire

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent que la fonction de distribution aléatoire $G_0(\Omega)$ des moments dipolaires aboutit à une susceptibilité isotrope, c'est à dire que le système a une réponse isotrope face à un champ optique; ce système n'est pas biréfringent et tous les A_i ($i>0$) sont nuls. Nous considérons maintenant le cas où le champ électrique est appliqué suivant la direction de l'axe 3 ($\vec{E}^0 = E_3^0.\hat{u}_3$). En présence de ce champ, la symétrie moléculaire du système est brisée; une distribution particulière des molécules apparaît alors, décrite par la fonction $G(\Omega)$.

Deux mécanismes en compétition déterminent l'état final de l'orientation des molécules (état stationnaire). L'interaction des moments dipolaires avec le champ électrique favorise l'alignement des dipôles le long de l'axe 3, alors que l'agitation thermique tend à désaligner les dipôles. Pour une température donnée, la distribution statistique suit la fonction de Maxwell-Boltzmann:

$$G(\Omega) \propto \exp(-U/kT) \tag{1.38}$$

L'interaction des dipôles avec le champ électrique est simplement donnée par [2]:

$$\begin{aligned} U &= -\vec{\mu}.\vec{E} - \frac{1}{2}\vec{p}.\vec{E} \\ &= -\mu.E_3^0 - \frac{1}{2}\left(p_1.E_1^0 + p_2.E_2^0 + p_3.E_3^0\right) \\ &= -\mu.E.\cos(3,z) - \frac{1}{2}\left[\alpha_\perp^{(0)} + \left(\alpha_{//}^{(0)} - \alpha_\perp^{(0)}\right).\cos^2(3,z)\right].E^2 \\ &= cte - \mu.E.\cos\theta - \frac{1}{2}\left(\alpha_{//}^{(0)} - \alpha_\perp^{(0)}\right).\cos^2\theta.E^2 \\ &= cte - x.kT.\cos\theta - y.kT.\cos^2\theta \end{aligned} \tag{1.39}$$

Où nous avons négligé le terme ne dépendant pas de l'orientation des dipôles, donc n'affectant pas les propriétés optiques macroscopiques. Les paramètres (sans dimension) qui permettent de déterminer U sont définis par:

$$x = \frac{\mu.E}{k.T} \quad \text{et} \quad y = \frac{\left(\alpha_{//}^{(0)} - \alpha_\perp^{(0)}\right).E^2}{2.kT} \tag{1.40}$$

x est le rapport de l'énergie d'interaction du moment dipolaire permanent avec le champ électrique et y est le rapport de l'énergie d'interaction du moment dipolaire induit avec le champ électrique. Les amplitudes relatives de x et y dépendent de la structure de la molécule (au niveau microscopique): l'anisotropie, la centrosymétrie et la conjugaison. Pour un matériau non-linéaire du premier ordre, où la centrosymétrie est nécessaire tant au niveau microscopique qu'au niveau macroscopique, l'interaction du dipôle permanent domine celle du dipôle induit. Nous pouvons faire l'approximation suivante:

$$y << x \tag{1.41}$$

Avec cette approximation, la fonction de distribution devient:

$$G(\Omega) \propto \exp(-U/kT) = \exp(x.\cos\theta) \tag{1.42}$$

Comme la fonction de distribution ne dépend pas de φ, la fonction de distribution peut alors s'exprimer sous la forme d'une somme de polynômes de Legendre:

$$\exp(x.\cos\theta) = \sum_{n=0}^{+\infty}\left(\frac{2n+1}{2}\right).A_n^{\infty}(x).P_n(\cos\theta) \tag{1.43}$$

or

$$\exp(x.\cos\theta) = \sum_{n=0}^{+\infty}(2n+1).i_n(x).P_n(\cos\theta) \tag{1.44}$$

D'où

$$A_n^{\infty}(x) = 2.i_n(x) \tag{1.45}$$

L'exposant ∞ du paramètre A_n indique qu'il s'agit de la valeur de ce paramètre à temps infini, c'est à dire à l'état stationnaire. $i_n(x)$ est la fonction de Bessel sphérique modifiée d'ordre n:

$$i_n(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}}.I_n(x) \tag{1.46}$$

La fonction de distribution est définie par: $G(\theta) = a.\exp(-U/kT)$ où a est un coefficient de proportionnalité; nous le déterminons aisément sachant que $G(\theta)$ est normalisé. Nous trouvons alors que $a = 2.i_0(x)$, d'où:

$$G(\theta) = a.\sum_{n=0}^{+\infty}\left(\frac{2n+1}{2}\right).\frac{i_n(x)}{i_0(x)}.P_n(\cos\theta) \tag{1.47}$$

De par la définition du développement d'une fonction en série de polynômes de Legendre, nous pouvons dire que:

$$A_n^{\infty}(x) = \langle P_n(\cos\theta)\rangle = \frac{i_n(x)}{i_0(x)}. \tag{1.48}$$

La figure qui suit représente les fonctions $A_n(x)$, paramètres d'ordre n en fonction de $x = \mu E/kT$ pour n allant de 1 à 4. Elle nous permet de voir que $A_3(x)$ et $A_4(x)$ sont négligeables devant $A_1(x)$ et $A_2(x)$ quel que soit x compris entre 0 et 1.

Remarque:

Les fonctions de Bessel sphériques modifiées vérifient la relation de récurrence suivante:

$$i_{n-1}(x) - i_{n+1}(x) = \frac{2n+1}{x}.i_n(x). \tag{1.49}$$

Nous avons alors une relation de récurrence du même style pour les paramètres $A_n^{\infty}(x)$:

$$A_{n-1}^{\infty}(x) - A_{n+1}^{\infty}(x) = \frac{2n+1}{x}.A_n^{\infty}(x). \tag{1.50}$$

La relation (1.50) montre que les effets linéaires et non-linéaires sont liés entre eux. En effet, les susceptibilités $\chi^{(2)}$, fonctions de A_1^{∞} et A_3^{∞}, peuvent être exprimées en fonction de A_2^{∞}

uniquement. Ainsi, en substituant A_2^{∞} de l'expression de la biréfringence, nous pouvons écrire les susceptibilités $\chi^{(2)}$ en fonction de la biréfringence (et en fonction de $\underline{\underline{\alpha}}$ et $\underline{\underline{\beta}}$). Les polarisabilités $\underline{\underline{\alpha}}$ et $\underline{\underline{\beta}}$ peuvent être estimées par calculs théoriques [3,4], et corrigées par les effets de champ local [5]. Il est alors possible de déterminer la susceptibilité du premier ordre par simple mesure de la biréfringence induite par la polarisation. Mais il faut être sûr que l'équilibre thermodynamique soit atteint (ce qui est faux si la polarisation thermique est incomplète ou pour la polarisation optique définie plus loin).

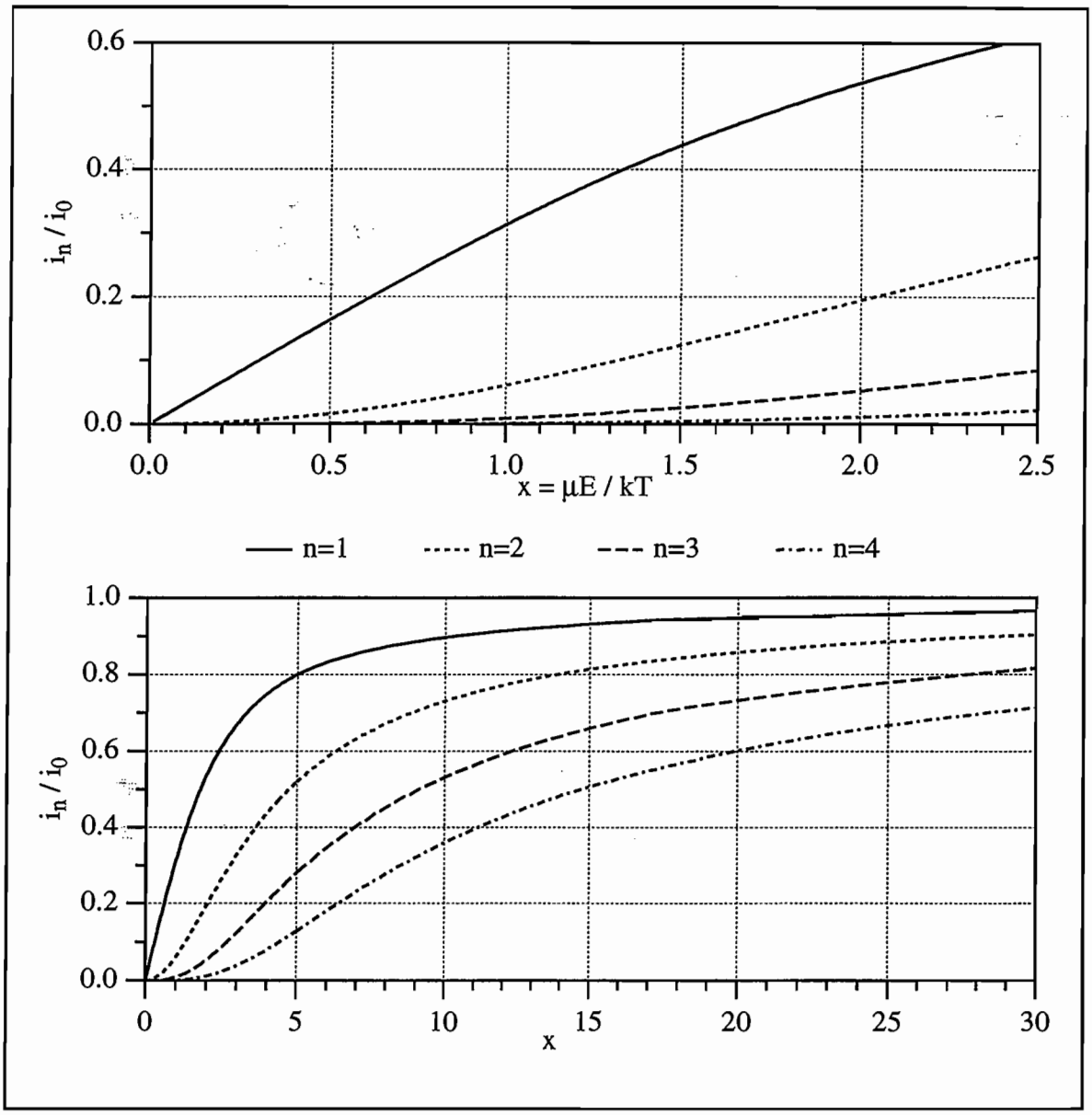


Figure 3: Représentation des quatre premiers paramètres d'ordre en fonction de μE/kT (caractérisant la compétition entre l'agitation thermique et l'alignement des dipôles dans la direction du champ électrique).

B. Effets électro-optiques

Certains matériaux voient leurs propriétés optiques changer quand ils sont soumis à un champ électrique. Celui-ci cause une distorsion de la position, de l'orientation, ou de la forme des molécules qui constituent le matériau. L'effet électro-optique est un changement d'indice résultant de l'application d'un champ électrique continu ou alternatif à basse fréquence (comparée aux fréquences optiques, mais pouvant aller jusqu'à quelques 10^{10} Hz). Le changement d'indice est toujours anisotrope et s'observe le plus souvent par une variation de la polarisation de la lumière qui traverse l'échantillon.

- Si le changement d'indice est proportionnel au champ appliqué, l'effet est appelé électro-optique linéaire, ou effet Pockels.
- Si le changement d'indice est proportionnel au carré du champ appliqué, l'effet est appelé effet électro-optique quadratique, ou effet Kerr.

Le changement d'indice dû à l'effet électro-optique est habituellement très faible. Cependant, son effet peut être significatif sur une onde se propageant sur une distance suffisament grande dans le milieu. En effet, si, par exemple, le changement d'indice est de 10^{-4} et qu'une onde se propage dans ce milieu sur une distance de 10^4 fois sa longueur d'onde (soit 5 mm à 500 nm), l'onde subit un déphasage de 2π.

Les effets électro-optiques sont des effets non-linéaires qui mettent en jeu un champ électrique à haute fréquence (champ électrique associé à l'onde optique) et un champ électrique statique (ou presque, lorsque nous considérons un champ électrique à basse fréquence). Nous pouvons interpréter l'effet électro-optique comme une modification de la constante diélectrique ε^r du matériau à haute fréquence sous l'action d'un champ statique.

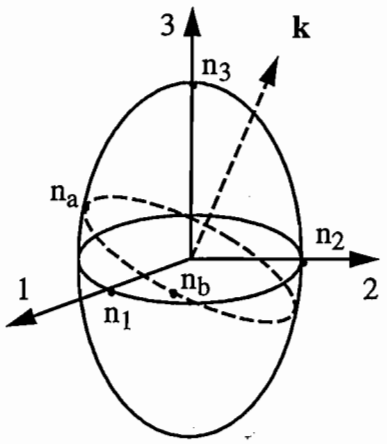
I. Effets électro-optiques directs

Nous rappelons que les propriétés optiques d'un milieu anisotrope sont caractérisées par l'ellipsoïde des indices défini par :

$$\sum_{ij} B_{ij}.x_i.x_j = 1 \quad , \quad i,j = 1,2,3 \tag{1.60}$$

où $B_{ij}=B_{ji}$ sont les éléments du tenseur d'imperméabilité $\underline{\underline{B}} = \varepsilon_0.\underline{\underline{\varepsilon}}^{-1}$.

L'ellipsoïde des indices est utilisé pour déterminer les polarisations et les indices n_a et n_b des deux modes normaux de l'onde traversant le milieu selon une direction donnée (définie par $\vec{k}$). La figure qui suit illustre ce propos.



Les axes 1, 2 et 3 sont les axes principaux et n_1, n_2 et n_3 sont les indices de réfraction dans ces axes.

Les indices de réfraction des modes de l'onde se propageant dans la direction **k** sont: n_a et n_b.

Figure 4: Ellipsoïde des indices.

Lorsqu'un champ électrique $\underline{E}$ (de composantes E_1, E_2, et E_3) est appliqué sur le matériau, les éléments du tenseur sont modifiés de sorte que chacun des 9 éléments B_{ij} devient une fonction E_1, E_2, et E_3. L'ellipsoïde des indices est alors modifié. Chaque élément peut être décomposé en séries de Taylor:

$$B_{ij}(\underline{E}) = B_{ij} + \sum_k r_{ijk}.E_k + \sum_{k,l} s_{ijkl}.E_k.E_l \quad , \quad i,j,k,l = 1,2,3 \tag{1.61}$$

où

$$B_{ij} = B_{ji}(0) \quad , \quad r_{ijk} = \left(\frac{\partial B_{ij}}{\partial E_k}\right)_{\underline{E}=0} \quad \text{et} \quad s_{ijkl} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial E_k \partial E_l}\right)_{\underline{E}=0}$$

r_{ijk} sont les éléments du tenseur électro-optique $\underline{\underline{r}}$ (Pockels) et s_{ijkl} les éléments du tenseur électro-optique $\underline{\underline{s}}$ (Kerr).

Les variations observées sont:

$$\Delta B_{ij} = \sum_k r_{ijk}.E_k + \sum_{k,l} s_{ijkl}.E_k.E_l = \Delta B_{ij}^{(1)} + \Delta B_{ij}^{(2)} \tag{1.62}$$

Simplifications :

Comme $\underline{\underline{B}}$ est symétrique, les tenseurs $\underline{\underline{r}}$ et $\underline{\underline{s}}$ sont invariants par permutation des indices i et j, soit $r_{ijk} = r_{jik}$ et $s_{ijkl} = s_{jikl}$. De plus, les coefficients $s_{ijkl} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 B_{ij}}{\partial E_k \partial E_l}$ sont invariants par permutation des indices k et l (invariance d'ordre de différenciation), nous avons s_{ijkl}=s_{ijlk}. Grâce à cette invariance par permutation d'indices, le tenseur $\underline{\underline{r}}$ ne possède plus que 18 éléments indépendants et le tenseur $\underline{\underline{s}}$ seulement 36 éléments indépendants.

Dans ces conditions, nous nous permettons de faire une contraction d'indice de la paire (i, j) où i, j = 1,2,3 en un seul indice I (I = 1, 2, ..., 6). Nous faisons de même pour la paire (k, l) qui se transforme en indice K. La convention que nous prenons est la suivante :

(i, j)	(1, 1)	(2, 2)	(3, 3)	(2, 3) ou (3, 2)	(1, 3) ou (3, 1)	(1, 2) ou (2, 1)
I	1	2	3	4	5	6

Table 1: convention de la contraction des indices.

Le tenseur de 3ème rang r est remplacé par une matrice 6 x 3 et le tenseur du 4ème rang s est remplacé par une matrice 6 x 6.

De plus, la symétrie du matériau considéré permet de réduire le nombre d'éléments distincts de ces tenseurs; certains éléments sont nuls, d'autres peuvent être égaux (en amplitude ou de signe opposé).

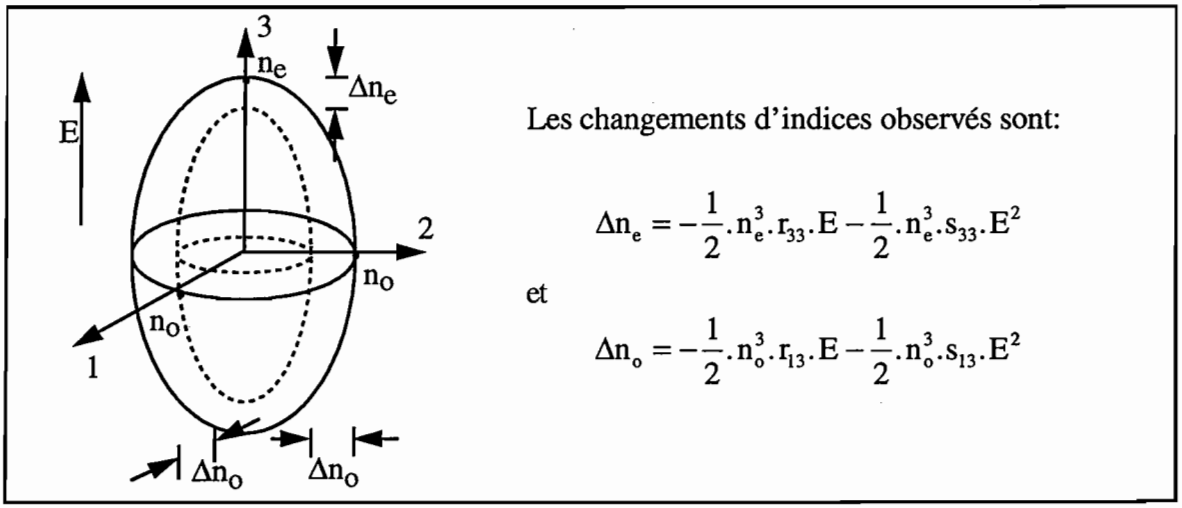
I.1. Exemple

Nous considérons, dans ce paragraphe, le cas où notre matériau présente une symétrie de révolution par rapport à l'axe 3 ($n_1=n_2=n_0$ et $n_3=n_e$) et que le champ appliqué suit ce même axe : $\underline{E} = (0, 0, E)$. L'ellipsoïde des indices a pour équation :

$$\left(\frac{1}{n_0^2}+r_{13}.E+s_{13}.E^2\right).\left(x_1^2+x_2^2\right)+\left(\frac{1}{n_e^2}+r_{33}.E+s_{33}.E^2\right).x_3^2=1 \qquad (1.63)$$

Les indices ordinaires et extraordinaires $n_0(E)$ et $n_e(E)$ sont donnés par les équations :

$$\frac{1}{n_0^2(E)}=\frac{1}{n_0^2}+r_{13}.E+s_{13}.E^2 \quad \text{et} \quad \frac{1}{n_e^2(E)}=\frac{1}{n_e^2}+r_{33}.E+s_{33}.E^2 \qquad (1.64)$$



Les changements d'indices observés sont:

$$\Delta n_e=-\frac{1}{2}.n_e^3.r_{33}.E-\frac{1}{2}.n_e^3.s_{33}.E^2$$

et

$$\Delta n_o=-\frac{1}{2}.n_o^3.r_{13}.E-\frac{1}{2}.n_o^3.s_{13}.E^2$$

Figure 5: Modification de l'ellipsoïde des indices par application d'un champ électrique.

Comme les termes $r_{13}.E$, $r_{33}.E$, $s_{13}.E^2$ et $s_{33}.E^2$ sont petits, l'approximation $(1+\Delta)^{-1/2} \cong 1-\frac{1}{2}.\Delta$ peut être utilisée, et nous obtenons:

$$n_0(E) = n_0 - \frac{1}{2}n_0^3.r_{13}.E - \frac{1}{2}n_0^3.s_{13}.E^2 \qquad (1.65)$$

et

$$n_e(E) = n_e - \frac{1}{2}n_e^3.r_{33}.E - \frac{1}{2}n_e^3.s_{33}.E^2 \qquad (1.66)$$

La figure qui suit illustre les modifications que subit l'ellipsoïde des indices lorsque nous appliquons un champ suivant l'axe 3.

I.2. Relations entre r et $\chi^{(2)}$ et entre s et $\chi^{(3)}$

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la polarisation induite dans un matériau par une onde lumineuse s'exprime en fonction des différentes susceptibilités. Nous écrivons, dans le cas de l'effet électro-optique, la i^{ième} composante de la polarisation en un point M et à la fréquence ω:

$$P_i(\omega) = \varepsilon_0 \sum_j \left(\chi_{ij}^{(1)}(-\omega;\omega) + \sum_k \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega;0,\omega).E_k^0 + \sum_{k,l} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega;0,0,\omega).E_k^0.E_l^0 \right).E_j^\omega \qquad (1.67)$$

Remarque: certains auteurs placent les facteurs 2 et 3 devant les coefficients $\chi_{ijk}^{(2)}$ et $\chi_{ijkl}^{(3)}$ qui expriment le nombre de permutations possibles du fait de la symétrie de Kleinman. Nous considérons que le facteur 2 ou 3 est inclus dans la définition des susceptibilités électro-optique.

Le vecteur déplacement électrique permet de relier les tenseurs de susceptibilité à la variation de permittivité $\left(D_i(\omega) = \sum_j \varepsilon_{ij}.E_j^\omega = \varepsilon_0.E^\omega + P_i(\omega) \right)$. Cela nous permet de déterminer la variation $\Delta\varepsilon_{ij}(\omega)$ de la permittivité due à l'application d'un champ E^0, observée à la fréquence optique ω:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{ij}(\omega) &= \varepsilon_0.\left(\sum_k \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega;0,\omega).E_k^0 + \sum_{k,l} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega;0,0,\omega).E_k^0.E_l^0 \right) \\ &= \Delta\varepsilon_{ij}^{(1)}(\omega) + \Delta\varepsilon_{ij}^{(2)}(\omega) \end{aligned} \qquad (1.68)$$

$\Delta\varepsilon_{ij}^{(1)}(\omega)$ est linéaire en champ E^0, nous considérons qu'elle correspond à la variation de la permittivité due à l'effet Pockels. $\Delta\varepsilon_{ij}^{(2)}(\omega)$ est quadratique en champ E^0, elle correspond à la variation de ε due à l'effet Kerr.

I.2.1. Pour l'effet Pockels

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la partie linéaire en champ, soit du tenseur d'imperméabilité, soit de celui de permittivité. Nous avons:

$$\Delta B_{ij}^{(1)}(\omega) = \sum_k r_{ijk}.E_k^0 \quad \text{et} \quad \Delta\varepsilon_{ij}^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0.\sum_k \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega;0,\omega).E_k^0. \qquad (1.69)$$

$\underline{\underline{B}}$ étant le tenseur inverse du tenseur $\underline{\underline{\varepsilon}}^r$, nous pouvons écrire:

$$\sum_{j,k} B_{ij}.\varepsilon^{r}_{jk} = \delta_{ik}\,, \tag{1.70}$$

où δ_{ik} est le symbole de Krönecker (δ_{ik}=1 pour i=k, =0 sinon).

Sous forme plus condensée, nous avons:

$$\underline{\underline{B}}.\underline{\underline{\varepsilon}}^{r} = \underline{\underline{1}} \quad \text{où } \underline{\underline{1}} \text{ est le tenseur identité.} \tag{1.71}$$

En différenciant cette équation au premier ordre et en multipliant à droite par $\underline{\underline{B}}$, nous obtenons:

$$\Delta B^{(1)} + B.\Delta\varepsilon^{r(1)}.B = 0\,, \tag{1.72}$$

soit en termes de composantes:

$$\Delta B^{(1)}_{ij} = -\sum_{k,l} B_{ik}.\Delta\varepsilon^{r(1)}_{kl}.B_{lj}\,. \tag{1.73}$$

Or d'après l'équation (1.69), $\Delta\varepsilon^{r(1)}_{kl}(\omega) = \sum_{m}\chi^{(2)}_{klm}(-\omega;0,\omega).E^{0}_{m}$ d'où:

$$\Delta B^{(1)}_{ij} = -\sum_{k,l,m} B_{ik}.\chi^{(2)}_{klm}(-\omega;0,\omega).B_{lj}.E^{0}_{m} = \sum_{m} r_{ijm}.E^{0}_{m}\,. \tag{1.74}$$

Nous obtenons alors pour le coefficient Pockels:

$$r_{ijk} = -\sum_{l,m} B_{il}\cdot\chi^{(2)}_{lmk}(-\omega;0,\omega).B_{mj}\,. \tag{1.75}$$

Dans le repère des axes principaux du matériau non soumis au champ électrique, le tenseur $\underline{\underline{B}}$ s'exprime simplement en fonction des indices principaux:

$$B_{pq} = \left(\frac{1}{n^2}\right)_{pq} = \delta_{pq}.\frac{1}{n_p^2}\,. \tag{1.76}$$

L'écriture $\left(\frac{1}{n^2}\right)_{pq}$ est formelle (l'indice de réfraction n'est pas un tenseur), car elle n'a pas de sens précis que dans les axes principaux où $\underline{\underline{B}}$ est diagonal. L'équation (1.75) devient:

$$\boxed{r_{ijk} = -\frac{1}{n_i^2}.\chi^{(2)}_{ijkl}(-\omega;0,\omega).\frac{1}{n_j^2}} \tag{1.77}$$

I.2.2. Pour l'effet Kerr

Nous suivons le même raisonnement que précédemment. La différentielle de l'équation (1.71) à l'ordre 2 aboutit à la relation suivante:

$$\Delta B^{(2)} = -B.\Delta\varepsilon^{r(2)}.B - \Delta B^{(1)}.\Delta\varepsilon^{r(1)}.B, \tag{1.78}$$

ou encore, en termes de composantes:

$$\Delta B^{(2)}_{ij} = -\sum_{k,l} B_{ik}.\Delta\varepsilon^{r(2)}_{kl}.B_{lj} - \sum_{k,l}\Delta B^{(1)}_{ik}.\Delta\varepsilon^{r(1)}_{kl}.B_{lj}\,. \tag{1.79}$$

A l'aide de l'équation (1.68) qui nous donne l'expression de $\Delta\varepsilon_{kl}^{r(2)}$ en fonction de $\chi_{ijkl}^{(3)}$, ainsi que de l'équation (1.74) nous obtenons, dans les axes principaux du matériau:

$$\Delta B_{ij}^{(2)} = -\sum_{m,q} \frac{1}{n_i^2}.\chi_{ijmq}^{(3)}(-\omega;0,0,\omega).\frac{1}{n_j^2}.E_m^0.E_q^0 + \sum_{k,m,q} \frac{1}{n_i^2}.\chi_{ikq}^{(2)}(-\omega;0,\omega).\frac{1}{n_k^2}.\chi_{kjm}^{(2)}(-\omega;0,\omega).\frac{1}{n_j^2}.E_m^0.E_q^0 \quad (1.80)$$

soit: $$s_{ijmq} = -\frac{1}{n_i^2}.\chi_{ijmq}^{(3)}(-\omega;0,0,\omega).\frac{1}{n_j^2} + \sum_k \frac{1}{n_i^2}.\chi_{ikq}^{(2)}(-\omega;0,\omega).\frac{1}{n_k^2}.\chi_{kjm}^{(2)}(-\omega;0,\omega).\frac{1}{n_j^2}. \quad (1.81)$$

Remarque:

Nous constatons que chaque composante du tenseur s est la somme d'un terme proportionnel aux composantes du tenseur $\chi^{(3)}$ et d'un second terme qui s'exprime en fonction des composantes de $\chi^{(2)}$. Nous retrouverons toujours dans les calculs du second ordre, le mélange de termes associés aux effets quadratiques et d'autres, associés aux effets linéaires. Dans la littérature, ce mélange est désigné sous le nom d'avalanche (ou "cascading" en anglais).

Toutefois, la contribution des termes linéaires est souvent négligeable devant les termes quadratiques. En effet, pour un échantillon d'indice n=1,5 et possédant un coefficient r_{33} de 15 pm/V, cette contribution est de l'ordre d'un pour cent; celle-ci diminue si la polarisation est plus faible (ce qui est le cas de nos échantillons).

En négligeant cette contribution, nous avons:

$$s_{ijmq} = -\frac{1}{n_i^2}.\chi_{ijmq}^{(3)}(-\omega;0,0,\omega).\frac{1}{n_j^2}. \quad (1.82)$$

I.3. Relations entre les variations d'indices, r, s, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$

Dans le cadre de notre travail, le matériau a une symétrie axiale et le champ électrique est appliqué le long de l'axe de symétrie. Sous l'action du champ électrique, l'ellipsoïde des indices reste de révolution autour du même axe; il n'y a pas non plus de rotation des axes principaux (cf. § II.1.). $\underline{\underline{\Delta B}}$ n'a alors que des éléments diagonaux; dans ce cas particulier simple, nous pouvons écrire:

$$\Delta B_{ii}^{(1)} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{1}{n_i^2}\right).\Delta n_i^{(1)} = -\frac{2}{n_i^3}.\Delta n_i^{(1)}, \quad (1.83)$$

et si nous ne tenons pas compte des termes de "cascading":

$$\Delta B_{ii}^{(2)} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{1}{n_i^2}\right).\Delta n_i^{(2)} = -\frac{2}{n_i^3}.\Delta n_i^{(2)} \quad (1.84)$$

En utilisant les équations (1.74) et (1.77), nous avons dans le repère des axes principaux:

$$\Delta\varepsilon_{ii}^{(1)} = 2n_i.\Delta n_i^{(1)} = \sum_k \chi_{iik}^{(2)}(-\omega;0,\omega).E_k^0 = -\sum_k n_i^4.r_{iik}.E_k^0, \quad (1.85)$$

i, k=1, 2, 3.

De la même façon, nous obtenons au second ordre (nous ne tenons pas compte des termes de "cascading"):

$$\Delta\varepsilon_{ii}^{(2)} = 2n_i.\Delta n_i^{(2)} = \sum_{k,m}\chi_{iikm}^{(3)}(-\omega;0,0,\omega).E_k^0.E_m^0 = -\sum_{k,m}n_i^4.s_{iikm}.E_k^0.E_m^0, \qquad (1.86)$$

i, k, m=1, 2, 3.

II. Effets électro-optiques indirects

Dans la plupart des expériences de caractérisation des effets électro-optiques, ce sont ces coefficients r_{ijk} et s_{ijkl} qui sont mesurés. Dans cette approche, l'effet du champ électrique appliqué est considéré dans sa globalité et la nature des mécanismes mis en jeu est ignoré.

Une autre approche, plus fondamentale, est l'étude des propriétés intrinsèques du matériau, afin de mieux comprendre l'origine des mécanismes conduisant à l'effet électro-optique observé.

L'application d'un champ électrique induit non seulement une variation directe de permittivité (que nous qualifierons d'effet électro-optique direct) mais aussi, provoque simultanément une déformation mécanique du diélectrique qui à son tour, entraîne par effet élasto-optique une variation de permittivité (effet électro-optique indirect).

La variation globale de la permittivité à la fréquence ω est la somme d'un terme d'origine purement électronique et d'un terme d'origine mécanique. Le premier est dû à la variation de la polarisabilité moléculaire et le second à la déformation du diélectrique, provoquant une modification de la densité du matériau et de l'interaction entre molécules par l'intermédiaire du champ local):

$$\Delta\varepsilon_{ij} = \left(\Delta\varepsilon_{ij}\right)_{dir.} + \left(\Delta\varepsilon_{ij}\right)_{ind.}, \qquad (1.87)$$

$\left(\Delta\varepsilon_{ij}\right)_{dir.}$ est due à l'effet électro-optique direct, et peut être observée si le matériau ne peut se déformer.

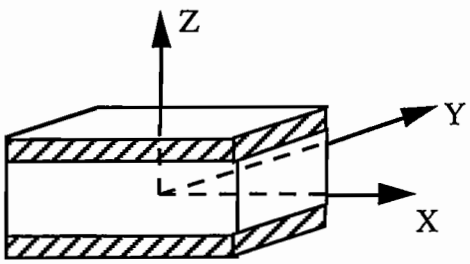
$\left(\Delta\varepsilon_{ij}\right)_{ind.}$ est due à l'effet élasto-mécanique. Cette variation de permittivité apparaît lorsque le matériau est libre de se déformer. Elle est définie à partir du tenseur de déformation $\underline{\underline{e}}$.

II.1. Propriétés mécaniques

$\underline{\underline{e}}$ est un tenseur de rang 2 sans dimension, il est symétrique. Les composantes diagonales e_{ii} expriment les allongements de déformation de tension, tandis que les termes e_{ij} (pour $i \neq j$) représentent les déformations de cisaillement.

Ce tenseur dépend des forces appliquées au matériau et des propriétés élastiques de celui-ci.

La configuration de notre matériau correspond à un diélectrique pris en "sandwich" entre deux électrodes de métal; nous pouvons l'assimiler à un condensateur plan.



Si nous appliquons un champ électrique statique suivant l'axe Z, les déformations dans les directions X (e_{11}) et Y (e_{22}) sont nulles: $e_{11}=e_{22}=0$.

Dans la direction Z, le champ électrique crée une déformation e_{33} (par définition, $e_{33}=\Delta h/h$) et la contrainte dans cette direction s'écrit:

$$\sigma_{33} = c_{3333}.e_{33} - \eta_{333}.E_3 - \frac{1}{2}a_{3333}.E_3^2, \tag{1.88}$$

où $\underset{\equiv}{c}$ est le tenseur de rigidité élastique (N/m^2), $\underset{\equiv}{\eta}$ le tenseur piézoélectrique du premier ordre et $\underset{\equiv}{a}$ le tenseur élastique du second ordre (nous considérons que les éléments de ce tenseur pour un champ électrique modulé à basse fréquence sont identiques à ceux pour un champ électrique statique).

Comme le condensateur est en équilibre, cette contrainte externe doit être compensée à l'interface électrode-diélectrique par les forces qui s'exercent sur les charges électriques. Nous avons:

$$\sigma_{33} = -\frac{1}{2}.\varepsilon_{33}.E_3^2, \tag{1.89}$$

d'où

$$e_{33} = \frac{1}{c_{3333}}.\left[\eta_{333}.E_3 - \frac{1}{2}.(\varepsilon_{33} - a_{3333}).E_3^2\right] = \frac{\Delta h}{h}. \tag{1.90}$$

Dans un condensateur, la variation $\frac{\Delta h}{h}$ est la somme de deux effets, l'un électrostrictif, et l'autre provenant de l'attraction des électrodes. Tous les deux conduisent à une contraction du matériau. Nous définissons le coefficient d'électrostriction d^E par la relation suivante:

$$d^E = \frac{a_{3333} - \varepsilon_{33}}{2.c_{3333}}, \tag{1.91}$$

et le coefficient de piezoélectricité d^P par:

$$d^P = \frac{\eta_{333}}{c_{3333}}. \tag{1.92}$$

La déformation dans la direction Z induite par l'application du champ électrique est alors donnée par la relation suivante:

$$e_{33} = \left[d^P.E_3 + d^E.E_3^2\right] = \frac{\Delta h}{h}. \tag{1.93}$$

II.2. Expressions de $(\Delta\varepsilon_{ij})_{dir.}$ et $(\Delta\varepsilon_{ij})_{ind.}$

Nous avons vu que la variation de la permittivité due à l'effet électro-optique s'exprime en fonction de la variation de l'indice. La variation de la permittivité due à l'effet électro-optique indirect s'exprimera en fonction de la variation de l'épaisseur.

Lors des expériences, le champ appliqué(E_3^0) est lentement modulé (2kHz), e_{33} dépend alors de la fréquence de modulation (Ω). Nous noterons $e_{33}^{(1)}$ la déformation détectée à Ω et $e_{33}^{(2)}$ celle détectée à 2Ω. $e_{33}^{(1)}$ est due à l'effet piézo-électrique et elle s'exprime en fonction du tenseur d^P. Pour une couche bloquée dans les direction X et Y, nous avons:

$$d^P.E_3^0 = e_{33}^{(1)} = \frac{(\Delta h)^{(1)}}{h} \tag{1.94}$$

Le terme $e_{33}^{(2)}$ rend compte des effets d'électrostriction et ceux d'attraction des électrodes (inhérents à tout condensateur). Il s'exprime en fonction du tenseur d^E par:

$$d^E.\left(E_3^0\right)^2 = e_{33}^{(2)} = \frac{(\Delta h)^{(2)}}{h} \tag{1.95}$$

Comme la variation de la permittivité $\left(\Delta\varepsilon_{ij}\right)_{ind.}$ s'exprime en fonction de la déformation e_{33} et du tenseur $\underline{\underline{a}}$ par:

$$\left(\Delta\varepsilon_{ij}\right)_{ind.} = \sum_{k,m} a_{ijkm}.e_{km} \quad i,j,k,m = 1,2,3, \tag{1.96}$$

nous pouvons exprimer $\left(\Delta\varepsilon_{ij}\right)_{ind.}$ détectée à Ω et à 2Ω en fonction de Δh et des tenseurs d^P et d^E.

Nous avons, dans le cas de nos échantillons, les expressions suivantes pour $\Delta\varepsilon_{ii}$ détectée à Ω et à 2Ω:

$$\begin{cases} \Delta\varepsilon_{ii}^{(1)} = \left(\Delta\varepsilon_{ii}^{(1)}\right)_{dir.} + \left(\Delta\varepsilon_{ii}^{(1)}\right)_{ind.} \\ \qquad = \left(-n_i^4.r_{ii3} + a_{ii33}.d^P\right).E_3^0 \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \Delta\varepsilon_{ii}^{(2)} = \left(\Delta\varepsilon_{ii}^{(2)}\right)_{dir.} + \left(\Delta\varepsilon_{ii}^{(2)}\right)_{ind.} \\ \qquad = \left(-n_i^4.s_{ii33} + a_{ii33}.d^E\right).\left(E_3^0\right)^2 \end{cases} \tag{1.97}$$

Un des points forts de la méthode de mesure que nous utilisons (méthode de réflexion totale atténuée) est qu'elle permet de mesurer séparément les variations d'indices et d'épaisseur de la couche. Elle nous permet donc de distinguer l'effet électro-optique direct de l'effet électro-optique indirect.

Chapitre 2

- La méthode de la Réflexion Totale Atténuée -

A. Principe

Nous avons montré, dans la première partie, que l'application d'un champ électrique sur un matériau mince provoque deux effets; ils se manifestent tous les deux par une variation de la permittivité. Cette variation s'exprime en fonction des indices et de l'épaisseur du matériau ainsi que de leur variation sous l'effet du champ. Il suffit de mesurer ces différents paramètres pour évaluer l'effet électro-optique produit (direct et indirect).

Plusieurs méthodes expérimentales existent pour effectuer cette mesure [1]: l'interféromètre de Mach-Zender utilisé par M.G. Kuzyk *et al* [2,3]; l'interféromètre Fabry-Perot développé par T. Kobayashi *et al* [4,5], l'ellipsométrie adaptée par C.C. Teng et H.T. Man [6] à la mesure des coefficients électro-optiques et la méthode de Réflexion Totale Atténuée (R.T.A.), que nous utilisons.

Cette méthode est une généralisation de la méthode de Kreschtmann pour observer des ondes de plasma sur les surfaces métalliques. Elle a été utilisée par plusieurs auteurs pour mesurer l'indice de réfraction et l'épaisseur de films minces déposés sur des couches métalliques; ainsi que pour mesurer les effets électro-optiques [7-9].

Nous présentons, dans cette partie, la méthode (R.T.A.) que nous utilisons pour déterminer ces différents paramètres.

Nous faisons un bref rappel sur les ondes guidées et les ondes de surfaces, avant de présenter le principe de la méthode que nous utilisons. Dans les chapitres qui suivent, nous présentons le dispositif expérimental ainsi que la méthode d'analyse des résultats.

I. Ondes guidées et ondes de surface

I.1. Ondes guidées

I.1.1. Guides d'ondes planaires

Le plus simple des guides d'ondes planaires est schématisé sur la figure 1 où la couche mince d'indice de réfraction n_g est déposée sur un substrat diélectrique d'indice n_s. Le milieu extérieur d'indice n_c peut être gazeux, liquide ou solide. Dans le cas où tous les milieux sont des diélectriques, chaque milieu est défini par sa constante diélectrique ε, reliée à l'indice de réfraction par la relation $\varepsilon=n^2$. Pour que la propagation soit guidée, il est nécessaire que l'indice du guide soit

supérieur aux indices des milieux environnants; ainsi l'onde pourra subir dans le guide le phénomène de réflexion totale sur les deux interfaces. Dans la majorité des cas, l'indice du substrat est supérieur à l'indice du milieu extérieur, de telle sorte que $n_g > n_s > n_c$.

La propagation guidée est caractérisée par une onde lumineuse suivant une trajectoire en "zig-zag". L'onde subit, tour à tour, une réflexion totale sur les deux interfaces limitant le guide.

De plus, la réflexion totale ne peut se produire que si l'angle de propagation θ est supérieur à l'angle critique θ_c défini par la formule suivante:

$$\theta_c = \sup\left(\arcsin\frac{n_c}{n_g}, \arcsin\frac{n_s}{n_g}\right) \qquad (2.1)$$

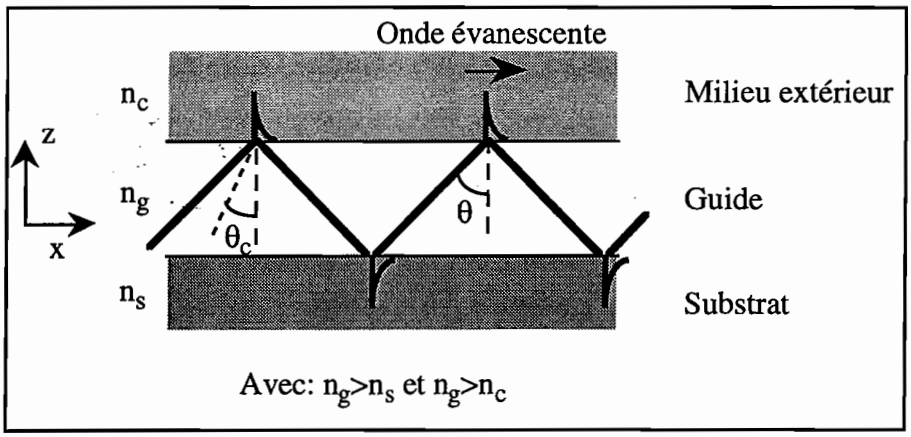


Figure 1: Représentation schématique de la trajectoire caractéristique en "zig-zag" d'une onde lumineuse se propageant dans un guide d'ondes par réflexions successives sur les deux interfaces.

Dans l'hypothèse où le guide d'ondes est un milieu sans pertes, l'onde guidée se propage à l'infini sans subir d'atténuation. Dans la pratique, tous les matériaux présentent des pertes plus ou moins importantes, de sorte que l'onde guidée s'amortit au cours de la propagation.

Au sein d'un même guide, la propagation va dépendre de l'angle d'incidence de l'onde. Il apparaît alors que cette propagation peut se faire sous différentes directions. Celles-ci définissent les modes de propagation.

I.1.2. Modes de propagation

Chaque angle de propagation est associé à un mode de propagation de l'onde lumineuse dans le guide. Le plan (x,y) est le plan d'incidence de l'onde et z est perpendiculaire au guide. Si h désigne l'épaisseur du guide, l'équation caractéristique des modes de propagation s'écrit:

$$2.h.k_{zm} + \psi_s + \psi_c = 2m.\pi \qquad (2.2)$$

où le nombre entier m définit l'ordre du mode. Le terme k_{zm} représente la composante transversale du vecteur d'onde associé au mode guidé d'ordre m. Les termes ψ_s et ψ_c

caractérisent les déphasages que subit l'onde guidée lors de la réflexion totale sur les deux interfaces; ils sont calculés à partir des coefficients de Fresnel.

Les termes de cette équation dépendent de la polarisation de la lumière (TE ou TM). Pour un milieu anisotrope (cas le plus général), ils sont définis par:

$$\text{TE:}\quad k_{zm}^{TE} = k_0 \cdot \sqrt{n_y^2 - \beta_m^2} \qquad \text{TM:}\quad k_{zm}^{TM} = k_0 \cdot \frac{n_x}{n_z} \cdot \sqrt{n_z^2 - \beta_m^2}$$

$$\psi_i^{TE} = -2.\text{arctg}\left(\frac{\sqrt{\beta_m^2 - n_i^2}}{\sqrt{n_y^2 - \beta_m^2}}\right) \qquad \psi_i^{TM} = -2.\text{arctg}\left(\frac{n_x . n_z}{n_i^2} \cdot \frac{\sqrt{\beta_m^2 - n_i^2}}{\sqrt{n_z^2 - \beta_m^2}}\right) \qquad (2.3)$$

(i = c ou s)

où β_m est l'indice effectif du mode guidé d'ordre m ($\beta_m = n.\sin\theta_m$ où θ_m est l'angle de propagation du mode dans le guide et n est l'indice du guide).

Note:

- Dans le cas d'un milieu isotrope, les calculs sont simplifiés puisque: $n_x = n_y = n_z = n$.
- Nous appelons "modes TE", les modes transverses électriques où le champ électrique est normal au plan d'incidence et "modes TM", les modes transverses magnétiques dont le champ magnétique est perpendiculaire au plan d'incidence.

I.2. Ondes de surface

Nous considérons désormais le cas où le substrat est une couche métallique. Dans ce cas, la partie réelle de la constante diélectrique du substrat est négative, alors que celle du milieu guidant est positive.

L'équation de propagation (2.1) définie précédemment (dans le cas de milieux diélectriques) reste valable. Seul le calcul du déphasage ψ_{gs} indique une différence notable avec le cas considéré dans le paragraphe ci-dessus. La résolution de l'équation de propagation, dans ce cas, nous permet de constater que le comportement des modes dans le guide est comparable au cas des milieux diélectriques, à l'exception du mode d'ordre 0 en polarisation TM (noté TM_0). En effet, tous les modes ont un indice effectif ($n_g.\sin\theta$) compris entre l'indice du milieu extérieur (n_c) et celui du guide (n_g), excepté pour le mode TM_0.

La figure 2 donne la représentation graphique de l'équation caractéristique des modes de propagation pour les modes TE et TM. Cette figure met en évidence la particularité du mode de surface par rapport aux autres modes (guidés).

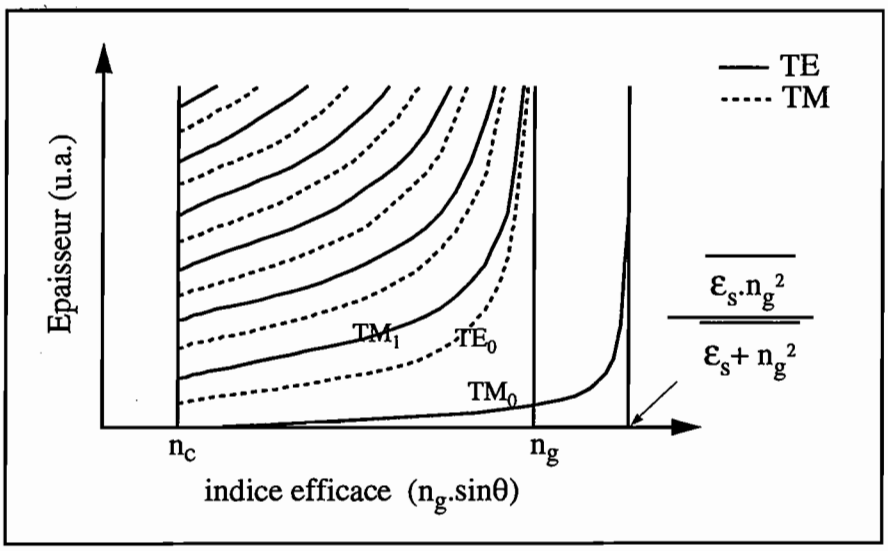


Figure 2: Représentation de l'équation caractéristique des modes de propagation dans le cas d'un guide isotrope d'indice n_g (n_c est l'indice du milieu extérieur).

Le mode TM_0 est solution de l'équation (2.2) pour m=0.

Contrairement aux autres modes guidés, qui selon leur ordre n'existent qu'à partir d'une certaine épaisseur du guide, ce mode existe même si cette épaisseur est nulle. Ce mode est appelé mode plasmon ou plasmon de surface.

Note: on désigne l'onde de surface sous le nom de plasmon de surface car, dans le modèle de l'électron libre, le milieu métallique est décrit par un plasma.

Qualitativement, une onde de surface est une onde électromagnétique qui se propage le long de l'interface diélectrique-métal et dont l'amplitude décroît exponentiellement de part et d'autre de l'interface.

Historiquement, c'est pour exciter les plasmons de surface qu'Otto et Kretschmann ont développé la méthode de Réflexion Totale Atténuée. Le nom a été ensuite étendu à l'observation du couplage avec des modes guidés.

II. Réflexion Totale Atténuée

Pour étudier les ondes de surface Otto [10] et Kreschtmann ont développé la méthode de la Réflexion Totale Atténuée qui est basé sur la technique des ondes évanescentes. Elle consiste, dans la configuration de Kreschtmann, à ajouter un prisme (de constante diélectrique ε_p) à une petite distance de l'interface métal-diélectrique. Si ε_p est tel que:

$$k_p = \sqrt{\varepsilon_p}.\frac{\omega}{c} > k_x^{sp}(\omega) \qquad (2.4)$$

où k_x^{sp} est le vecteur d'onde tangentiel de l'onde de surface.

Il peut peut alors exister, dans le prisme, une onde libre de vecteur d'onde k_p qui atteint l'interface avec l'angle $\theta = \theta_p$ tel que: $k_0.\sqrt{\varepsilon_p}.\sin\theta_{sp} = k_x^{sp}(\omega)$.

L'onde incidente, réfléchie sur la base du prisme, crée dans le métal une onde évanescente dont la profondeur de pénétration atteint quelques dizaines de nanomètres. La queue de cette onde évanescente atteint l'interface métal-diélectrique où elle peut être couplée à l'onde de surface. Lorsque l'accord des vecteurs d'onde longitudinaux (k_x), de l'onde incidente et de l'onde de surface est réalisé ($\varphi=\varphi_{sp}$), la réflectivité passe par un minimum; celui-ci peut être nul si l'épaisseur du métal est convenablement choisi. L'énergie de l'onde incidente est ainsi transférée à l'onde de surface.

Cette technique est appelée Réflexion Totale Atténuée car le minimum de réflectivité est observé pour $\varphi=\varphi_{sp}>\varphi_{rt}$ (φ_{rt} est l'angle critique à partir duquel il y a réflexion totale): il y a ainsi atténuation de la réflexion totale.

Cette méthode permet de la même façon d'exciter les modes guidés dans un guide diélectrique plan. En effet, comme dans le cas de l'onde de surface, une onde incidente dans le prisme peut donner naissance à une onde dans le guide, ceci par couplage des ondes évanescentes dans la couche métallique mince.

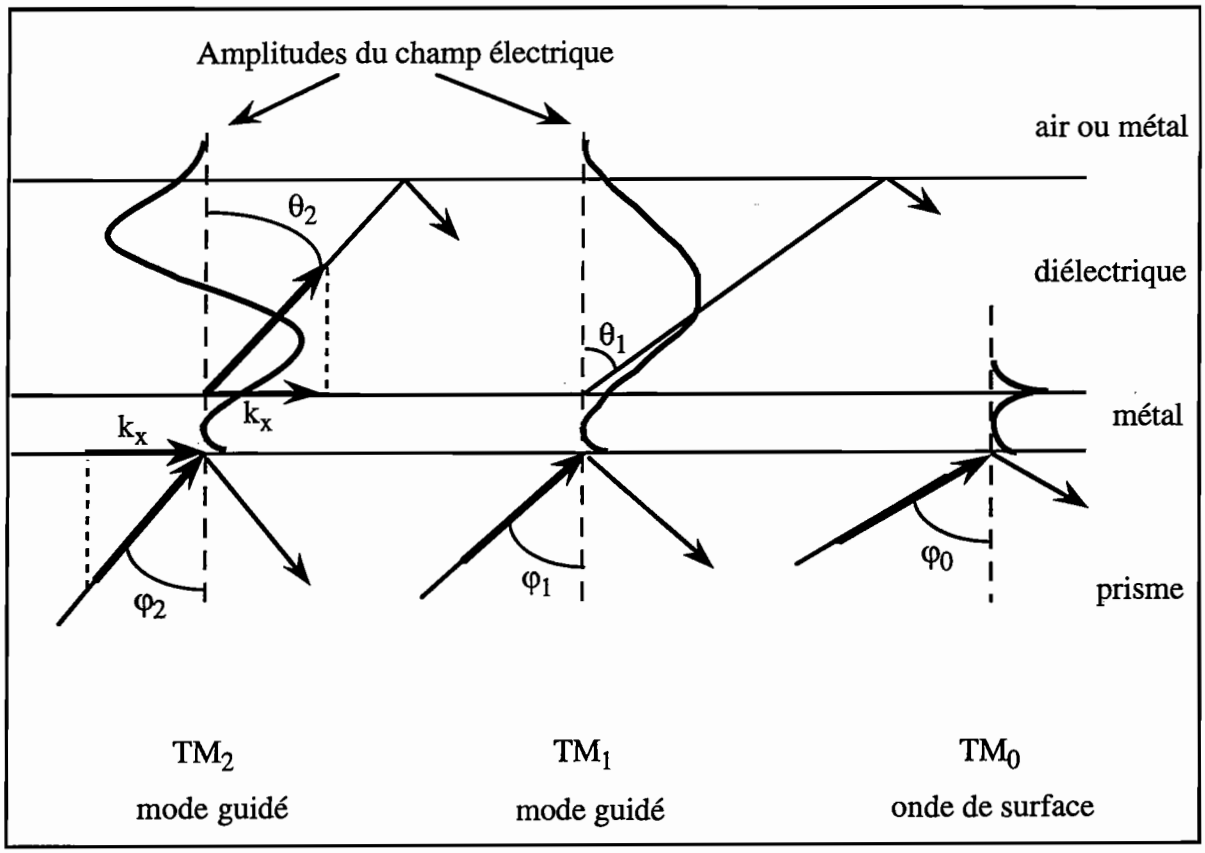


Figure 3: Adaptation de la méthode A.T.R. à la mesure des coefficients électro-optiques de couches guidantes. $\varphi_0>\varphi_{rt}$, $\varphi_1<\varphi_{rt}$ et $\varphi_2<\varphi_{rt}$, où φ_{rt} est l'angle de réflexion totale sur la couche diélectrique.

Le couplage a lieu lorsque la condition de résonance (2.2) est vérifiée, autrement dit lorsque la composante tangentielle (k_x) du vecteur d'onde incidente coïncide avec celle du mode guidé d'ordre m:

$$k_0.n_p.\sin\varphi_m = k_{xm} = k_0.n_g.\sin\theta_m = k_0.\beta_m \qquad (2.5)$$

où n_p représente l'indice du prisme, φ_m l'angle de l'onde incidente par rapport à la normale de la base du prisme, et θ_m l'angle de l'onde guidée par rapport à cette même normale.

Cette formule représente la conservation de l'invariant de Descartes (ou l'indice effectif: $n.\sin\theta$).

Nous illustrons, sur la figure 3, les trois premiers modes TM (y compris le plasmon de surface si $n_p>n_g$) pouvant être couplés dans le guide diélectrique.

Dans ce dispositif de réflexion totale atténuée, l'excitation du mode plasmon ou d'un mode guidé (quel que soit son ordre) est caractérisée par l'apparition d'un minimum dans la courbe de réflectivité lors d'un balayage en incidence (l'angle φ varie). En effet, pour un angle d'incidence adapté au mode de propagation du guide, l'énergie incidente transite à l'intérieur du guide et s'amortit au cours de la propagation. Cela explique le minimum observable dans la courbe de réflectivité.

D'après les données décrites précédemment, les positions angulaires auxquelles apparaissent les minima de réflectivité dépendent donc:

- des propriétés du film métallique (constantes optiques, épaisseur, homogénéité ...),
- de la longueur d'onde du faisceau incident,
- des constantes optiques des milieux environnant la couche métallique (dispositif de couplage: prisme, guide d'onde et milieu extérieur).

La figure 4 présente une vue schématique du dispositif.

La courbe de réflectivité schématique représentée ici met en avant la forme particulière du plasmon; il est plus large que les modes guidés.

D'autre part, dans un système donné (les propriétés du métal, la longueur d'onde du faisceau incident et l'indice du prisme sont considérés constants), les variations éventuelles des angles pour lesquels se feront les extinctions de réflectivité seront uniquement fonction de la variation des propriétés optiques du guide.

Ce dispositif permet de mesurer avec une très grande précision d'une part l'indice et l'épaisseur du film diélectrique et, d'autre part, les modifications qu'il subit sous l'action d'une perturbation extérieure (pompage optique ou application d'un champ électrique).

Ainsi les paramètres linéaires (indices et épaisseur) et non-linéaires (effets électro-optiques Pockels [9] et Kerr [11]) de couches minces de polymères de l'ordre d'un micron d'épaisseur ont pu être mesurés.

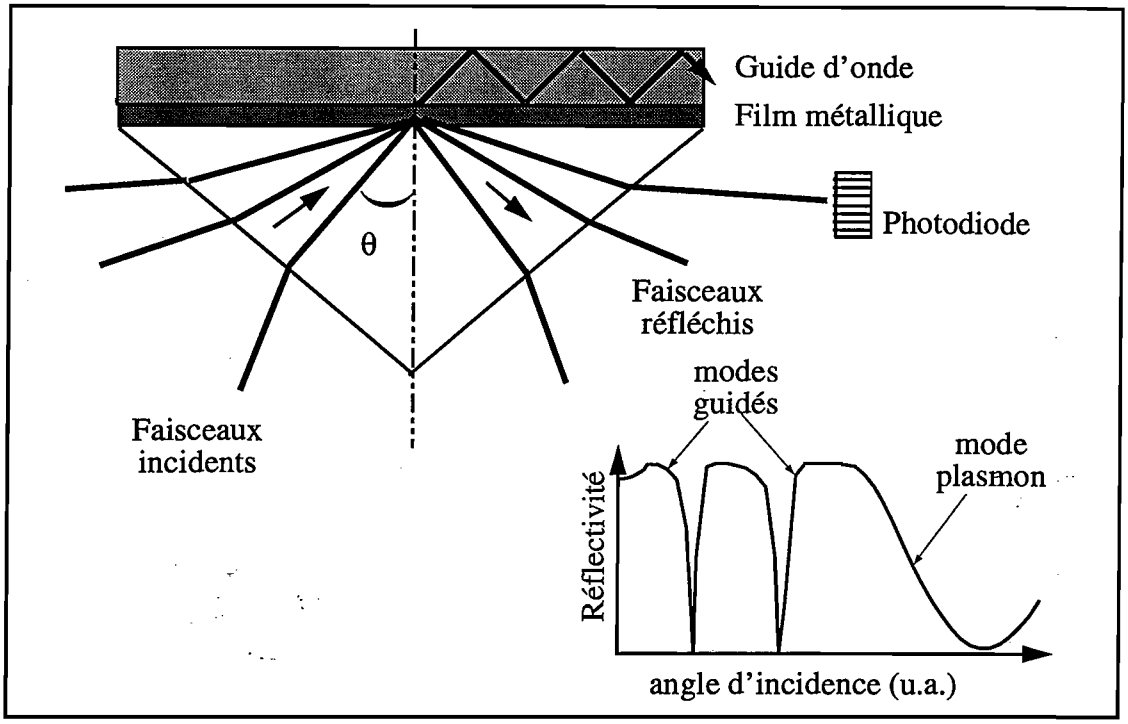


Figure 4: Schématisation du dispositif de Kretschman (1968). L'excitation des modes guidés (et du mode plasmon) est caractérisée par l'apparition de minima dans la courbe de réflectivité en fonction de l'angle d'incidence du faisceau.

Remarques:

- Lorsque nous appliquons un champ électrique sur l'échantillon, nous sommes amenés à avoir une couche métallique comme milieu extérieur.
- Nous avons rarement np>ng et le mode plasmon de surface ne peut être observé.
- Nous assimilons l'échantillon à un guide d'onde, il est aussi équivalent à un Fabry-Perot observé par réflexion.

B. Montage

Nous exposons, dans ce chapitre, le montage utilisé pour réaliser les expériences de réflexion totale atténuée sur des films de polymère d'environ 1µm d'épaisseur.

La mesure précise des différents paramètres nous intéressant nécessite une bonne qualité des échantillons. Ainsi, nous explicitons le procédé expérimental adopté pour la réalisation de nos échantillons, avant de présenter le dispositif utilisé pour la mesure de leurs paramètres optiques: leur épaisseur, leurs indices, et enfin leur variation sous l'effet d'une perturbation extérieure.

I. Réalisation des échantillons

Les mesures de coefficients électro-optiques par la méthode de la réflexion totale atténuée requièrent l'application d'un champ électrique statique, au moyen de deux électrodes évaporées. Pour des raisons de commodité dues à la géométrie du montage, l'empilement métal-polymère-métal est construit sur une lame de verre (lame de microscope). Les différentes étapes à suivre sont:

- évaporation d'une électrode sur la lame de verre,
- dépôt du polymère en solution par centrifugation sur l'empilement verre-métal,
- évaporation d'une seconde électrode sur le polymère (plus précisément, sur l'empilement verre-métal-polymère.

I.1. Réalisation des électrodes

Par évaporation de métal dans une cloche à vide ($\approx 10^{-7}$ mbar), nous obtenons un dépôt qui constitue les électrodes. Nous avons utilisé l'or, car il présente l'avantage d'être peu réactif chimiquement et donc d'être très stable. Il est aussi assez transparent dans le bleu et l'ultra-violet proche, tout en étant un bon réflecteur dans le rouge et l'infra-rouge. Ces propriétés le rendent très pratique pour le type d'expérience que nous réalisons.

Pendant l'évaporation, l'épaisseur de la couche métallique évaporée est mesurée à l'aide d'un quartz dont la fréquence d'oscillation dépend de la quantité de métal reçue. Celui-ci est placé au dessus du creuset contenant le métal et à proximité des lames de verre, soigneusement nettoyées au préalable.

L'épaisseur de la première électrode est choisie de façon à optimiser le couplage entre l'onde incidente et celle qui se propage dans le film de polymère.

I.2. Réalisation du film de polymère

La réalisation d'une couche de polymère suit le protocole suivant:

- le polymère et les molécules actives sont mis en solution,
- cette solution est ensuite déposée sur un substrat par centrifugation, technique connue sous le nom de dépôt "à la tournette" et couramment utilisée pour les dépôts de résines de masquage.

Les solutions de polymère sont préparées en dissolvant les molécules actives dans une solution de poly(méthyle méthacrylate) (P.M.M.A.) et mono-chlorobenzène. Cette solution est ensuite soigneusement filtrée (les pores du filtre ont un diamètre de 0,45 µm).

• L'épaisseur du film de polymère obtenue par un tel procédé dépend de:

- la vitesse de rotation du substrat (plus la vitesse est importante, plus le films est mince),
- la viscosité de la solution,
- la concentration du polymère (qui joue sur la viscosité); pour les polymères dopés, seule la concentration du polymère hôte contribue à l'épaisseur du film, l'effet de la concentration des molécules actives n'est pas notable,
- la nature du substrat (de la tension superficielle); en effet, pour une même vitesse de rotation et pour une solution de même concentration, l'épaisseur du film déposé sur une lame de verre est plus grande que celle obtenue sur une lame recouverte de métal.

• L'homogénéité de la couche de polymère dépend de la volatilité du solvant: des solvants trop volatiles conduisent à des couches d'une mauvaise qualité optique. En effet, les chaînes de polymères n'ont pas eu le temps de se répartir sur le substrat avant l'évaporation totale du solvant, l'aspect d'un tel échantillon est celui d'une "peau d'orange".

Ce procédé de dépôt conduit à la réalisation de films centrosymétriques. Il est souvent admis que les chaînes de polymères sont plus ou moins parallèle à la surface du substrat, mais ils sont orientés d'une manière aléatoire dans ce plan. Les molécules actives, responsables des non-linéarités, sont généralement de petites molécules et n'ont pas d'orientation déterminée après le dépôt. Nous considérons alors que le film ainsi obtenu est isotrope.

I.3. Opération de recuit

Pour étudier les coefficients électro-optiques du film ainsi réalisé, la réalisation d'une seconde électrode sur le polymère est nécessaire. L'épaisseur relativement mince de la couche (environ 1 µm) rend délicate une deuxième évaporation de métal. En effet, les risques de court-circuit sont accrus s'il reste des molécules de solvant dans le film. L'élimination de ces molécules est obtenue par recuit dans une étuve à une température de 90 à 100°C pendant une trentaine de minutes.

Le recuit a aussi pour effet de combler les espaces libres laissés par le solvant et de rendre le matériau plus compact.

La seconde évaporation de métal suit le même protocole que la première. Nous pouvons choisir, pour cette seconde électrode, une épaisseur plus importante que pour la première; cependant si un pompage optique à travers celle-ci doit être effectué, le choix d'une faible épaisseur est judicieux (plus l'épaisseur est faible, moins le faisceau lumineux est absorbé).

II. Dispositif expérimental

La figure 5 illustre le montage utilisé pour réaliser les expériences de R.T.A. sur des films minces de polymère.

Nous utilisons une demi-boule (n_b=1,507 à 829 nm) au lieu du prisme présenté dans le principe de cette méthode. En effet, la demi-boule présente l'intérêt de garder fixe le point d'impact du faisceau sonde (λ=829 nm) sur l'échantillon, et ceci quelle que soit l'incidence.

Ce dispositif nous permet d'explorer une large plage d'incidence (de 8 à 80 degrés) à l'aide d'une platine goniométrique. L'échantillon à étudier est mis en contact avec la base de la demi-boule à l'aide d'une huile d'indice (la face "verre" de la lame est placée contre la demi-boule).

La diode laser (λ=829 nm) est placé sur un micro-banc, lui-même fixé sur une platine goniométrique. Une lentille est placée devant la diode laser pour focaliser le faisceau au point focal objet de la demi-boule de façon à former un faisceau parallèle dans la boule. Le faisceau sonde forme alors une tâche de 1 à 2 mm de diamètre sur l'échantillon au centre de la demi-boule.

Sur une autre platine goniométrique, un prisme de Wollaston est placé pour séparer le faisceau réfléchi sur la base de la demi-boule en deux faisceaux de polarisations TE et TM. Ces derniers sont alors renvoyés séparément sur deux détecteurs placés sur cette même platine.

Ce système est constitué de trois moteurs pas-à-pas dont la précision sur la position est de 0,01 degrés. Il permet ainsi d'envisager deux géométries d'expérience:

- la diode laser reste fixe, par contre la demi-boule et les détecteurs sont mobiles (lorsque la demi-boule se déplace d'un angle θ, les détecteurs se déplacent de 2θ),
- la demi-boule reste immobile alors que la diode laser et les détecteurs sont mobiles (lorsque la diode se déplace d'un angle $-\theta$, les détecteurs se déplacent de θ).

C'est cette deuxième configuration que nous utilisons dans nos expériences. En effet, elle permet la réalisation d'un pompage optique, sous angle co nstant sur l'échantillon, au centre de la demi-boule, quelle que soit l'incidence du faisceau sonde fourni par la diode.

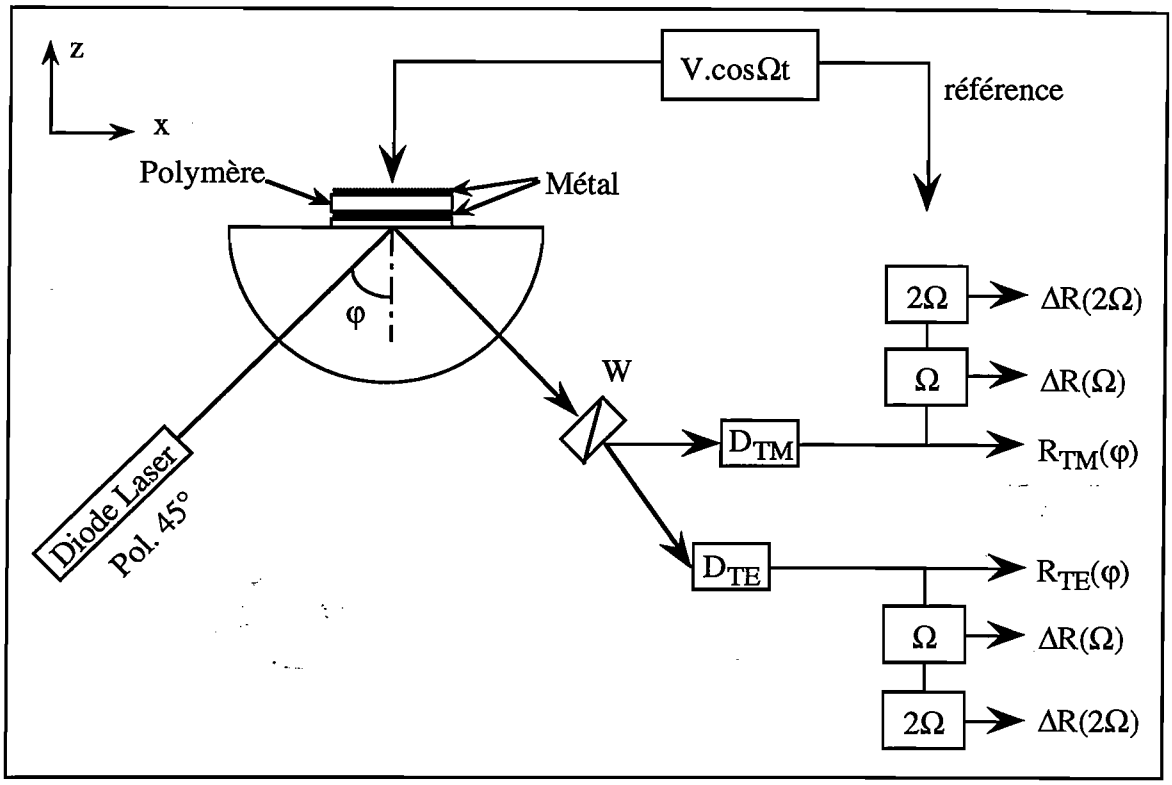


Figure 5: Montage expérimental de la R.T.A.

Lors d'un balayage des angles, des minima apparaissent sur la courbe de réflectivité. La position angulaire φ_m de ces derniers nous permet de déterminer l'épaisseur et les indices de l'échantillon.

Les perturbations extérieures (champ électrique ou pompage optique) induisent des variations anisotropes de l'indice et de l'épaisseur; et de ce fait, les minima de réflectivité se déplacent. La mesure de ces déplacements nous permet de mesurer l'effet des perturbations sur l'épaisseur et les indices de l'échantillon. Lorsque nous appliquons un champ électrique (pour la mesure des effets électro-optiques) ces déplacements sont petits. Il est alors nécessaire de moduler la tension à basse fréquence et de détecter la modulation du faisceau réfléchi à l'aide d'une détection synchrone. La fréquence de modulation doit être faible comparée à la fréquence optique ($f \approx 10^{15}$ Hz) mais aussi comparée à toutes les autres résonances moléculaires (vibrationnelles). Dans ce cas, le champ électrique lentement modulé peut être assimilé à un champ statique. La fréquence de modulation que nous utilisons est de 2kHz.

L'ensemble du montage est piloté par un micro-ordinateur. Un programme informatique permet la commande des rotations des platines et l'acquisition des courbes de réflectivité en fonction de l'angle. Il permet aussi, par l'intermédiaire des détections synchrones, d'acquérir les courbes de modulation de réflectivité. Nous représentons, sur la figure 6, l'allure de ces différentes courbes.

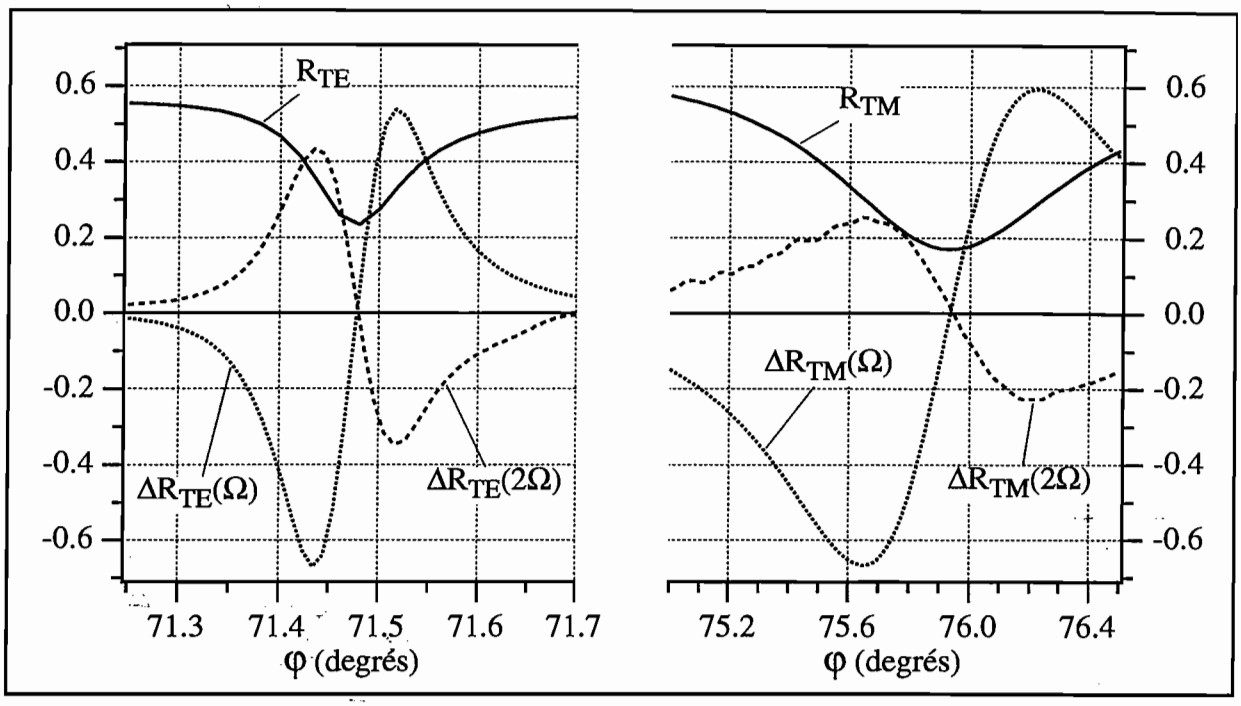


Figure 6: Les minima de réflectivité (R_{TE} et R_{TM}) et les courbes de modulation correspondantes.

C. Détermination des différents paramètres de la couche

La méthode de réflexion totale atténuée peut être facilement généralisée au cas où la couche de polymère est anisotrope, à condition que deux des trois directions principales du matériau soient dans le plan d'incidence. Si cette condition n'est pas réalisée, les modes TE et TM ne peuvent plus être définis. Nous imposons alors:

- x: la direction de propagation de l'onde guidé dans le plan d'incidence,
- y: la normale au plan d'incidence dans le plan défini par l'échantillon,
- z: la normale au plan défini par l'échantillon.

D. Morichère [12] a utilisé un calcul rigoureux de la réflectivité d'un empilement de couches anisotropes. A partir de ce calcul, elle a pu déterminer l'épaisseur h et les indices $n_e=n_z$ et $n_o=n_x=n_y$ de couches minces grâce à une méthode d'ajustement aux courbes expérimentales. Cette méthode présente l'avantage de déterminer, en plus, la partie imaginaire des indices de l'échantillon (l'absorption). Néanmoins, cette méthode est très difficile d'emploi puisque l'ajustement de tous les paramètres des trois couches (métal-polymère-métal) est nécessaire. Le moindre défaut expérimental (inhomogénéité d'épaisseur en particulier) rend la détermination des paramètres difficile; elle est souvent impossible.

Pour cette raison, nous utilisons une méthode approchée beaucoup plus rapide, fondée sur la condition de résonance (2.2) appliquée aux milieux anisotropes.

I. Épaisseur et indices

Nous rappelons que lors d'un balayage de l'angle d'incidence du faisceau sonde, des minima apparaissent sur la courbe de réflectivité. La position angulaire φ_m de ces derniers nous permet de déterminer l'épaisseur et les indices de l'échantillon, puisque φ_m vérifie l'équation caractéristique de propagation des modes dans le guide. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, la position angulaire de chaque mode dépend de l'épaisseur du métal et de celle du film de polymère. Elle dépend d'autre part de leurs indices respectifs. Les caractéristiques du métal étant connues, les paramètres inconnus apparaissant dans l'équation caractéristique de propagation des modes se réduisent à:

- l'ordre m,
- l'épaisseur et les indices du polymère.

D'autre part, il faut rappeler que la composante transversale du vecteur d'onde associée au mode guidé d'ordre m n'est pas définie de la même manière pour les modes TE et pour les modes TM. Il en est de même pour l'expression des déphasages ψ_s et ψ_c.

L'expression de ces paramètres est donnée par les formules (2.3); ces dernières nous permettent de remarquer que:

- pour les modes TE, les paramètres inconnus sont m, h et n_y:

$$k_{zm}^{TE} = k(m, n_y) \text{ et } \psi_i^{TE} = \psi(m, n_y) \text{ (h par l'intermédiaire de (2.2))} \qquad (2.6)$$

- pour les modes TM, les paramètres inconnus sont m, h, n_x et n_z:

$$k_{zm}^{TM} = k'(m, n_x, n_z) \text{ et } \psi_i^{TM} = \psi'(m, n_x, n_z) \text{ (h par l'intermédiaire de (2.2))} \qquad (2.7)$$

La connaissance des positions angulaires φ_m pour les modes TE nous permet donc de déterminer les paramètres h et n_y; pour les modes TM, connaissant déjà h, nous sommes en mesure de déterminer les paramètres n_x et n_z.

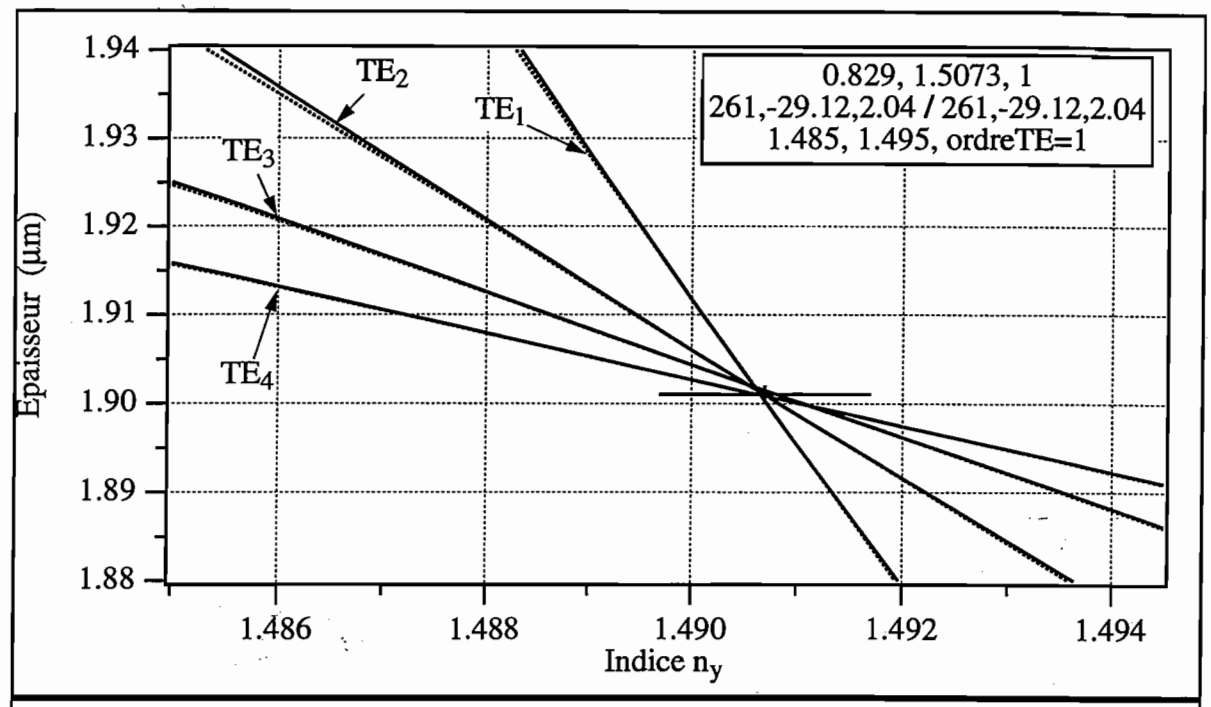
Un programme informatique permet de tracer, pour chaque mode TE, la courbe $h=f(n_y,m)$ à partir de l'équation caractéristique de propagation des modes. Si ces courbes se coupent raisonnablement au même point, le choix du jeu de valeurs de m est correct (sinon, un autre essai s'impose avec d'autres valeurs de m). L'intersection des courbes donne les valeurs de h et n_y.

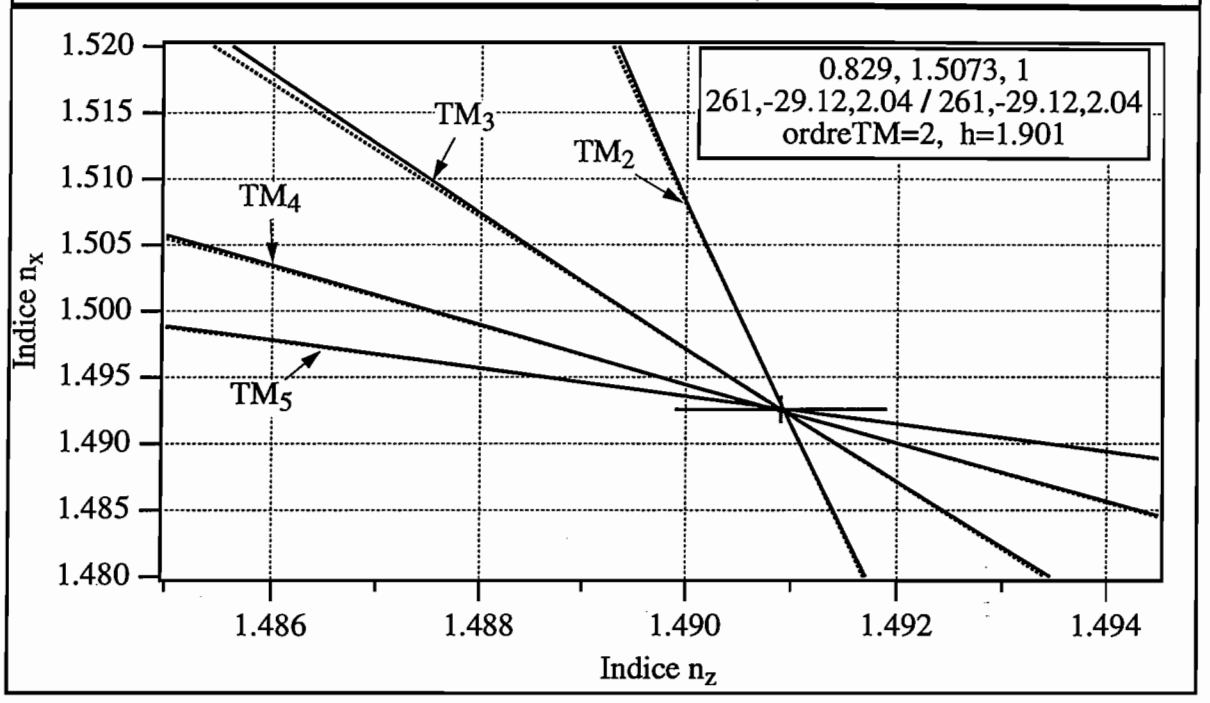
Nous utilisons la valeur de h ainsi obtenue pour l'analyse de la position angulaire des modes TM. De façon analogue, le programme informatique nous permet de tracer les courbes $n_x=f(n_z,m)$ pour chaque mode TM. Comme précédemment, les valeurs de m sont choisies de manière à obtenir un seul point d'intersection.

Nous présentons, sur la figure 7, un exemple de détermination des paramètres h, n_x, n_y et n_z. Pour cet exemple, nous disposons de quatre modes TE et quatre modes TM. Remarquons que seuls deux modes de chaque suffisent; cependant, la précision du résultat est d'autant plus grande que le nombre de modes est important.

Bien que cette méthode ne soit pas rigoureuse (puisque les couches métalliques ne sont ni parfaites, ni semi-infinies), elle permet d'obtenir une précision meilleure que 10^{-3} sur les indices n_y et n_z et de 10^{-3} sur l'épaisseur et l'indice n_x. La précision a pu être améliorée en tenant compte de l'épaisseur finie des couches métalliques pour le calcul des déphasages (programme de Gwilherm Froc).

Cette méthode approchée est rapide et ne nécessite pas une connaissance de la forme exacte des minima de réflectivité (uniquement leur position angulaire). L'erreur absolue faite sur les indices et l'épaisseur n'empêche pas d'avoir une excellente sensibilité sur leur variation (avec les détections synchrones, nous pouvons facilement mesurer des modulations Δn jusqu'à 10^{-7}).





Ordre TE	Angle TE
1	71,478
2	63,468
3	54,486
4	44,144

et

Ordre TM	Angle TM
2	75,932
3	66,934
4	57,19
5	46,60

Résultat:

h = 1,901

n_x = 1,4926

n_y = 1,4907

n_z = 1,4909

Figure 7: Détermination de h et n_y à partir de la position angulaire des modes TE ainsi que de n_x et n_z à partir de la position angulaire des modes TM.

Remarque: L'écart de 2.10^{-3} de nx par rapport à n_y et n_z est typique de la méthode de dépouillement approchée.

II. Modulations de l'épaisseur et des indices

La variation de h, n_x, n_y et n_z causée par une perturbation extérieure produit un déplacement des minima sur la courbe de réflectivité. Celui-ci s'exprime pour chaques modes TE et TM par les relations suivantes:

$$\Delta\varphi_m^{TE} = \frac{\partial\varphi_m^{TE}}{\partial h}.\Delta h + \frac{\partial\varphi_m^{TE}}{\partial n_y}.\Delta n_y \qquad (2.8)$$

et

$$\Delta\varphi_m^{TM} = \frac{\partial\varphi_m^{TM}}{\partial h}.\Delta h + \frac{\partial\varphi_m^{TM}}{\partial n_x}.\Delta n_x + \frac{\partial\varphi_m^{TM}}{\partial n_z}.\Delta n_z \qquad (2.9)$$

où les dérivées partielles sont calculées à partir de l'équation caractéristique de propagation (elles sont données en annexe I). La figure 8 présente un exemple de variation de ces dernières en fonction de l'angle φ_m.

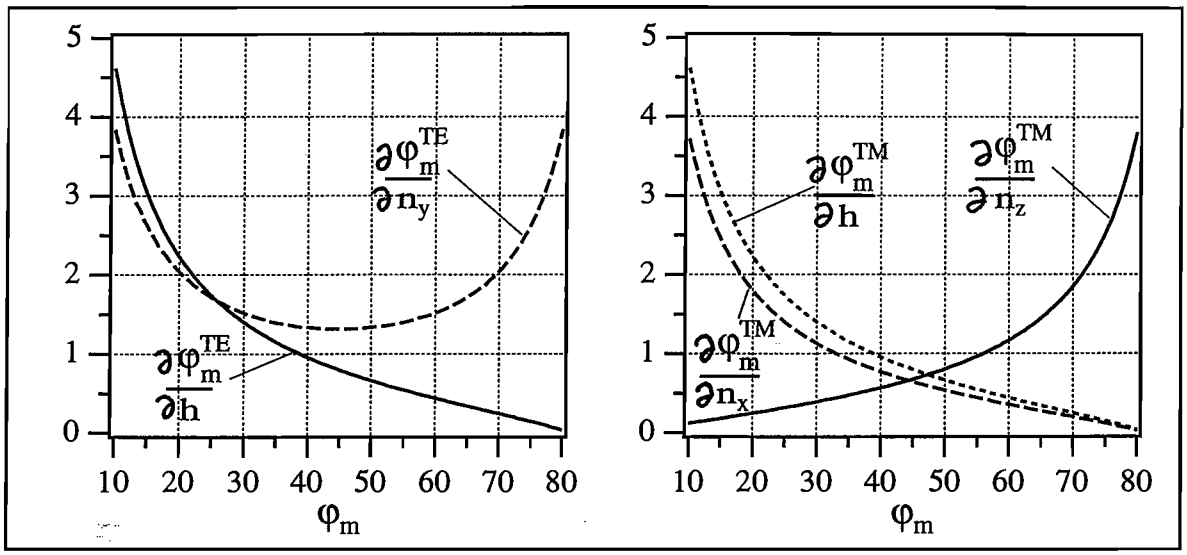


Figure 8: Exemple de variation des dérivées partielles, évaluées analytiquement à partir de l'équation caractéristique des modes de propagation, en fonction de l'angle d'incidence. Ces dérivées n'ont de sens physique que pour des valeurs de φ_m vérifiant l'équation (2.2), elles dépendent des indices, de l'épaisseur et de la nature du métal mais leur allure varie peu.

Le déplacement angulaire $\Delta\varphi_m$ de chaque mode est une combinaison linéaire de Δh et Δn_y pour les modes TE et une combinaison linéaire de Δh, Δn_x et Δn_z pour les modes TM. La mesure du déplacement angulaire d'au moins deux modes TE et deux modes TM nous permet d'évaluer la variation de l'épaisseur et des indices (la précision est d'autant plus grande que le nombre de modes est important). Avec les valeurs des déplacement $\Delta\varphi_m$ et des dérivées analytiques pour chaque mode φ_m, la détermination de Δh, Δn_x, Δn_y et Δn_z est faite graphiquement par un programme informatique (figure 10).

Dans le cas où le déplacement des modes est très faible (cas de l'application d'un champ statique pour la mesure des coefficients électro-optiques), il est nécessaire de moduler la tension à basse

fréquence. Nous pouvons alors mesurer la modulation, ainsi produite, du faisceau réfléchi $\Delta R(\varphi_m)$, à l'aide d'une détection synchrone.

En considérant que l'absorption dans le polymère est négligeable, la courbe de réflectivité au voisinage d'un minimum n'est pas déformée et la modulation $\Delta R(\varphi_m)$ est entièrement due au déplacement du mode. Cette dernière est définie par:

$$\Delta R(\varphi - \varphi_m) = -\frac{\partial R(\varphi_m)}{\partial \varphi}.\Delta\varphi_m \quad \text{avec} \quad \Delta\varphi_m = \varphi_m(0) - \varphi_m(E^0) \tag{2.10}$$

où $\varphi_m(0)$ et $\varphi_m(E^0)$ sont les positions angulaires du minimum de réflectivité en l'absence et en la présence du champ statique.

En pratique, un programme informatique calcule la dérivée numérique de $R(\varphi_m)$ et la compare au signal $\Delta R(\varphi_m)$. Nous déterminons ainsi la valeur de $\Delta\varphi_m$ que nous ne pouvions mesurer sans détection synchrone. La figure 9 présente un exemple d'ajustement informatique de $\Delta R(\varphi_m)$ en fonction de la dérivée numérique de $R(\varphi_m)$.

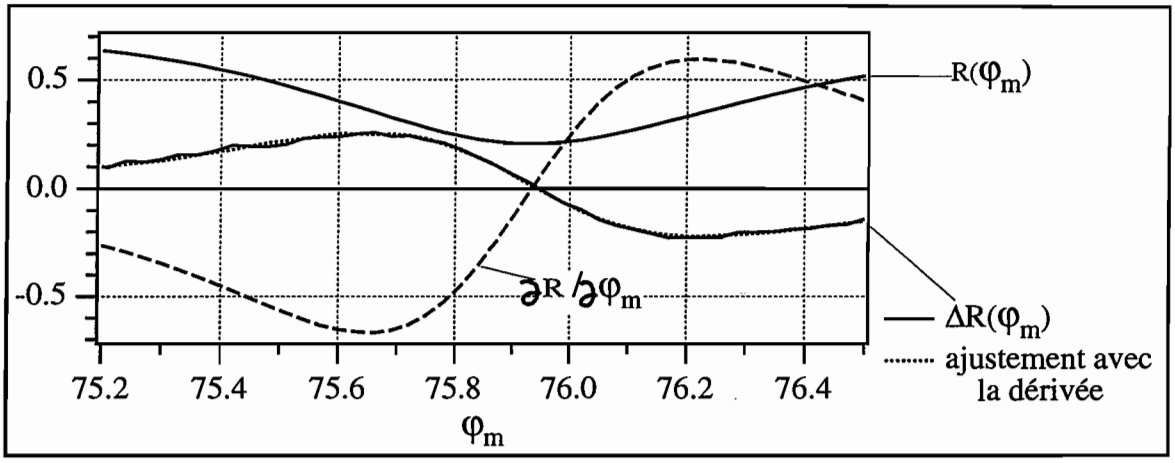


Figure 9: Ajustement informatique de $\Delta R(\varphi_m)$.

Remarque: (simplifications d'après les expressions des dérivées partielles)

• Si l'épaisseur est grande devant la longueur d'onde $\left(h >> \lambda_0/2\pi\right)$, les variations de phase dues au deux réflexions deviennent négligeables devant celles provenant de la propagation dans la couche. Les expressions des dérivées se simplifient alors:

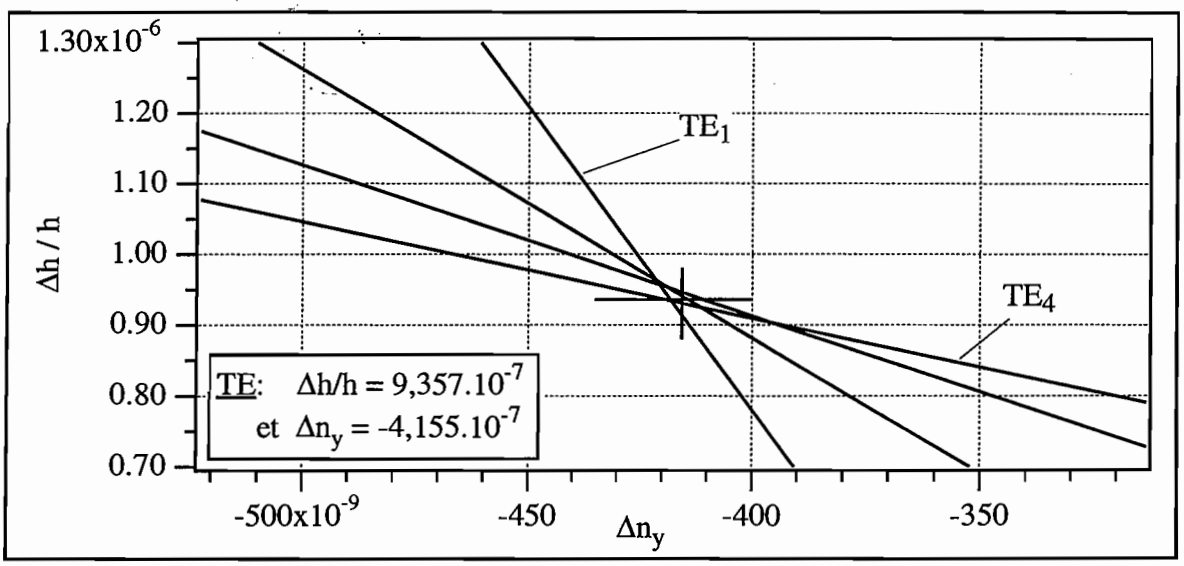
$$\frac{\partial\varphi_m^{TM}}{\partial n_x} \approx \frac{h}{n_x}.\frac{\partial\varphi_m^{TM}}{\partial h} \tag{2.11}$$

• Lorsque φ_m tend vers 90°, les dérivées $\frac{\partial\varphi_m^{TE}}{\partial n_y}$ et $\frac{\partial\varphi_m^{TM}}{\partial n_z}$ l'emportent sur les autres dérivées.

Les modes de fortes incidences (ordre m faible) sont alors beaucoup plus sensibles aux variations d'indice et peuvent être utilisés pour une détermination rapide de Δn (, Δn_y pour le mode TE et , Δn_z pour le mode TM).

Ordre E	Angle TE	$(\Delta\varphi_m)^{TE}$	$\partial\varphi_m^{TE}/\partial n_y$	$h.(\partial\varphi_m^{TE}/\partial h)$
1	71,478	$-3,85\ 10^{-5}$	124,78	14,59
2	63,468	$-1,58\ 10^{-5}$	94,01	24,72
3	54,486	$2,10\ 10^{-6}$	79,40	37,10
4	44,144	$1,98\ 10^{-5}$	74,89	54,68

Ordre M	Angle TM	$(\Delta\varphi_m)^{TM}$	$\partial\varphi_m^{TM}/\partial n_x$	$h.(\partial\varphi_m^{TM}/\partial h)$	$\partial\varphi_m^{TM}/\partial n_z$
2	75,932	$-3,99\ 10^{-4}$	9,13	11,29	150,44
3	66,934	$-2,26\ 10^{-4}$	17,81	23,65	88,92
4	57,19	$-1,36\ 10^{-4}$	26,56	36,73	58,73
5	46,60	$-6,87\ 10^{-5}$	35,03	49,47	36,57



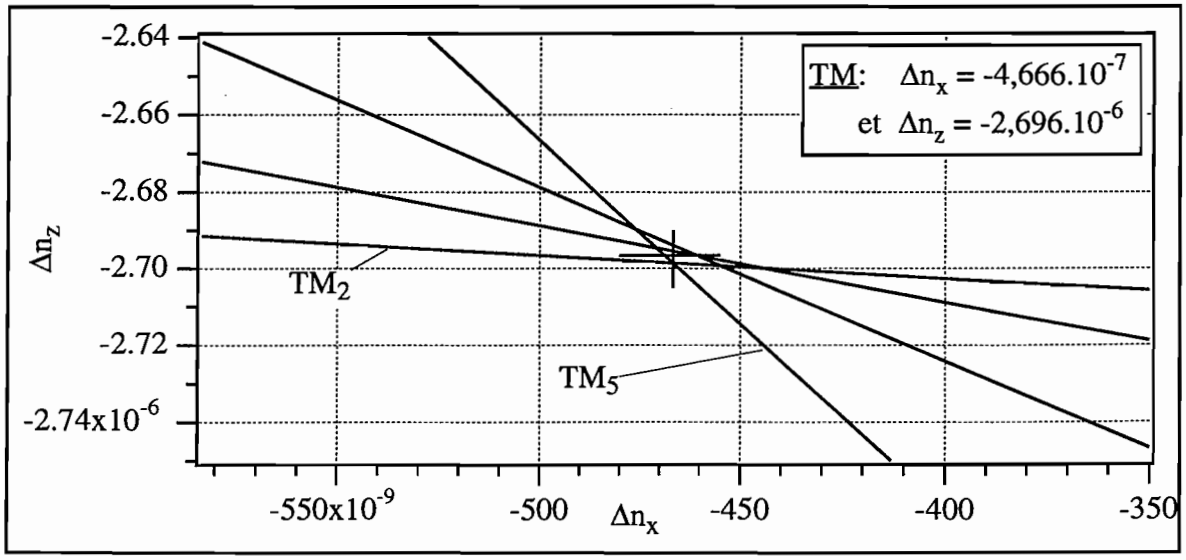


Figure 10: Détermination de Δh et Δn_y à partir des modes TE ainsi que de Δn_x et Δn_z à partir des modes TM.

De la même manière que pour la détermination des indices et de l'épaisseur, un programme informatique permet de tracer, pour chaque mode TE, la courbe $\Delta h=f(\Delta n_y,m)$ à partir de l'équation (2.8). L'intersection des courbes donne les valeurs de Δh et Δn_y. Nous utilisons la valeur de Δh ainsi obtenue pour l'analyse des modes TM: le programme informatique nous permet de tracer les courbes $\Delta n_x=f(\Delta n_z,m)$ pour chaque mode TM.

Nous avons présenté, sur la figure 10, un exemple de détermination des paramètres Δh, Δn_x, Δn_y et Δn_z.

III. Détermination des coefficients électro-optiques

Les variations d'indice induites par l'application d'un champ électrique statique sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-7}, ce qui correspond à des variations très faibles de la position angulaire des minima de réflectivité. Comme nous l'avons dit précédemment, il est alors indispensable de moduler à basse fréquence le champ électrique et d'utiliser une détection synchrone, pour mesurer la modulation $\Delta R(\varphi_m)$. Le champ électrique (normal au film) est de la forme:

$$E^0 = E_0 + E_1.\cos(\Omega.t) \qquad (2.12)$$

où Ω est une basse fréquence par rapport aux fréquences de résonance du système.

Dans la suite de notre exposé, nous considérons que le champ est appliqué suivant la normale au film de polymère et que celui-ci présente une symétrie par rapport à ce même axe. Ainsi, nous supposons que les indices n_x et n_y sont identiques (et que les variations de n_x et n_y dues au champ appliqué sont identiques): $n_x = n_y = n_o$ et $n_z = n_e$.

La variation de la permittivité s'écrit pour chaque composante (ordinaire ou extraordinaire):

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{e.o.} + \Delta\varepsilon_{e.m.} \qquad (2.13)$$

où $\Delta\varepsilon_{e.o.}$ est la variation de ε due à l'effet électro-optique pur et $\Delta\varepsilon_{e.m.}$ la variation de ε due à l'effet électro-mécanique. Elles s'expriment de la manière suivante (cf. chapitre I.B):

$$\Delta\varepsilon_{e.o.} = \chi^{(2)}.\left(E_0 + E_1.\cos(\Omega.t)\right) + \chi^{(3)}.\left(E_0 + E_1.\cos(\Omega.t)\right)^2 \qquad (2.14)$$

et

$$\Delta\varepsilon_{e.m.} = a.\left\{d^P.\left(E_0 + E_1.\cos(\Omega.t)\right) + d^E.\left(E_0 + E_1.\cos(\Omega.t)\right)^2\right\} \qquad (2.15)$$

Notes:

• Quelle que soit la fréquence, nous supposons que la réponse électro-mécanique du matériau est identique:

$$a_{13}(0) = a_{13}(\Omega) = a_{13}(2\Omega) = a_{13} \quad \text{et} \quad a_{33}(0) = a_{33}(\Omega) = a_{33}(2\Omega) = a_{33} \qquad (2.16)$$

• Les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont purement électro-optiques. Les termes équivalents, dus à l'effet électro-mécanique, seront notés χ^P pour la premier ordre et χ^E pour le deuxième ordre. Ils sont définis par les relations suivantes:

$$\chi^P = \frac{a}{E_1}.\frac{\Delta h^{(1)}}{h} = a.d^P \text{ et } \chi^E = \frac{a}{E_1^2}.\frac{\Delta h^{(2)}}{h} = a.d^E \tag{2.17}$$

Le signal détecté à la fréquence Ω est:

$$\Delta\varepsilon_{tot}^{(1)} = \Delta\varepsilon_{e.o.}^{(1)} + \Delta\varepsilon_{e.m.}^{(1)} \text{ avec } \begin{cases} \Delta\varepsilon_{e.o.}^{(1)} = \left[\chi^{(2)} + 2.E_0.\chi^{(3)}\right].E_1 \\ \Delta\varepsilon_{e.m.}^{(1)} = \left[a.p^P + 2.E_0.a.d^E\right].E_1 \end{cases} \tag{2.18}$$

Et le signal détecté à la fréquence 2Ω est:

$$\Delta\varepsilon_{tot}^{(2)} = \Delta\varepsilon_{e.o.}^{(2)} + \Delta\varepsilon_{e.m.}^{(2)} \text{ avec } \begin{cases} \Delta\varepsilon_{e.o.}^{(2)} = \chi^{(3)}.\frac{E_1}{2} \\ \Delta\varepsilon_{e.m.}^{(2)} = a.d^E.\frac{E_1}{2} \end{cases} \tag{2.19}$$

Il est évident que nous avons à résoudre le système à la fréquence 2Ω avant le système à la fréquence Ω (lorsqu'il y a un champ statique E_0). En effet, le système à la fréquence Ω contient des termes détectés à la fréquence 2Ω.

III.1. Résolution du système à la fréquence 2Ω

En décomposant, dans le repère principal de l'échantillon, les équations (2.18) s'écrivent:

$$2.n_o.\Delta n_o^{(2)} = \chi_{1133}^{(3)}.\frac{E_1^2}{2} + \frac{a_{13}}{2}.\frac{\Delta h^{(2)}}{h} \quad \text{et} \quad 2.n_e.\Delta n_e^{(2)} = \chi_{3333}^{(3)}.\frac{E_1^2}{2} + \frac{a_{33}}{2}.\frac{\Delta h^{(2)}}{h} \tag{2.20}$$

Ce système d'équations peut être facilement résolu en posant les hypothèses suivantes:

• Le matériel est optiquement et mécaniquement isotrope:

$$a_{33} + 2.a_{13} = 3.\bar{a} \text{ avec } \bar{a} = -\frac{1}{3}\left(n^2 - 1\right).\left(n^2 + 2\right) \tag{2.21}$$

(n est l'indice du matériau)

• Les molécules sont distribuées aléatoirement:

$$\chi_{3333}^{(3)} = 3.\chi_{1133}^{(3)} \tag{2.22}$$

En tenant compte de ces hypothèses, le système (2.19) a pour solution:

$$\begin{cases} \chi_{3333}^{(3)} = \dfrac{1}{5.E_1^2}.\left[12.n_e.\Delta n_e^{(2)} + 24.n_o.\Delta n_o^{(2)} - 9.\bar{a}.\dfrac{\Delta h^{(2)}}{h}\right] \\ \chi_{1133}^{(3)} = \dfrac{1}{3}.\chi_{3333}^{(3)} \\ \chi_3^E = \dfrac{a_{33}^{(2)}}{E_1^2}.\dfrac{\Delta h^{(2)}}{h} = \dfrac{1}{5.E_1^2}.\left[8.n_e.\Delta n_e^{(2)} - 24.n_o.\Delta n_o^{(2)} + 9.\bar{a}.\dfrac{\Delta h^{(2)}}{h}\right] \\ \chi_1^E = \dfrac{a_{13}^{(2)}}{E_1^2}.\dfrac{\Delta h^{(2)}}{h} = \dfrac{1}{5.E_1^2}.\left[-4.n_e.\Delta n_e^{(2)} + 12.n_o.\Delta n_o^{(2)} + 3.\bar{a}.\dfrac{\Delta h^{(2)}}{h}\right] \end{cases} \quad (2.23)$$

III.2. Résolution du système à la fréquence Ω

Connaissant les termes d'ordre deux, il nous est désormais facile de déterminer ceux du premier ordre.

Nous ne présentons pas les résultats de ce calcul, mais nous présentons plutôt une *astuce* de calcul. Pour les éléments à la fréquences Ω, elle nous permet de ne pas tenir compte des éléments à la fréquence 2Ω.

En effet, nous remarquons que l'expression des équations (2.17) peut être écrite sous la forme suivante:

$$\Delta\varepsilon_{e.o.}^{(1)} = \chi^{(2)}.E_1 + \frac{4.E_0}{E_1}.\Delta\varepsilon_{e.o.}^{(2)} \text{ et } \Delta\varepsilon_{e.m.}^{(1)} = \frac{a}{E_1}.\frac{\Delta h^{(1)}}{h}.E_1 + \frac{4.E_0}{E_1}.\Delta\varepsilon_{e.m.}^{(2)} \quad (2.24)$$

Donc, si au lieu de mesurer $\Delta\varepsilon^{(1)}$, nous mesurons $\Delta\varepsilon^{(cor)} = \Delta\varepsilon^{(1)} - \dfrac{4.E_0}{E_1}.\Delta\varepsilon^{(2)}$, notre système sera analogue au système défini par (2.19). $\Delta\varepsilon^{(cor)}$ se mesure en remplaçant pour chaque mode $\Delta\varphi(\Omega)$ par $\Delta\varphi(\Omega) - \dfrac{4.E_0}{E_1}.\Delta\varphi(2\Omega)$ lors du dépouillement informatique. En effet, en faisant cette substitution et en utilisant la méthode graphique décrite dans le paragraphe B de ce chapitre, nous obtenonsdirectement les valeurs "corrigées":

$$\begin{cases} \Delta h^{(cor)} = \Delta h^{(1)} - \dfrac{4.E_0}{E_1}.\Delta h^{(2)} = h.E_1.d^P \\ \Delta n_e^{(cor)} = \Delta n_e^{(1)} - \dfrac{4.E_0}{E_1}.\Delta n_e^{(2)} = \dfrac{E_1}{2.n_e}.\left[\chi_{333}^{(2)} + \dfrac{a_{33}}{E_1}.\dfrac{\Delta h^{(cor)}}{h}\right] \\ \Delta n_o^{(cor)} = \Delta n_o^{(1)} - \dfrac{4.E_0}{E_1}.\Delta n_o^{(2)} = \dfrac{E_1}{2.n_o}.\left[\chi_{113}^{(2)} + \dfrac{a_{13}}{E_1}.\dfrac{\Delta h^{(cor)}}{h}\right] \end{cases} \quad (2.25)$$

La résolution des systèmes à la fréquence 2Ω et Ω est effectuée à l'aide d'un programme informatique dans lequel nous introduisons les valeurs des paramètres suivants:

- E_0, E_1, h, n_e et n_o,
- $\Delta h^{(2)}$, $\Delta n_e^{(2)}$, $\Delta n_o^{(2)}$, $\Delta h^{(cor)}$, $\Delta n_e^{(cor)}$ et $\Delta n_o^{(cor)}$,

et nous permet d'obtenir les valeurs des différentes susceptibilités (électro-optique et électro-mécanique).

Chapitre 3

- Principe de l'orientation par photo-isomérisation -

L'effet Weigert qui exprime la possibilité pour certains matériaux de devenir dichroïques et biréfringents lorsqu'ils sont éclairés par une lumière polarisée, est connu depuis le début du siècle (dans les matériaux photographiques). La première application du dichroïsme a été l'holographie de polarisation [1,2]. Dans les années 60-70, l'effet Weigert a été largement étudié sur des molécules d'azobenzène et a été reconnu comme la conséquence de la photo-isomérisation "cis-trans" autour de la double liaison N=N de la molécule. Plus récemment, la biréfringence de ces molécules a été utilisée dans différents films de polymère pour l'optique intégrée (guide d'onde [3,4], mémoires optiques [5], propriétés optiques non-linéaires ...): dans la plupart des cas, pour ces applications, les molécules sont chimiquement liées à la chaîne de polymère pour obtenir une bonne stabilité de la biréfringence induite.

La méthode que nous utilisons est basé sur cet effet; elle nous permet, par voie optique, d'induire un ordre orientationnel à partir de molécules photo-isomérisables. Cette orientation est la conséquence de plusieurs mécanismes (qui sont d'ailleurs en compétition):

- le pompage sélectif des molécules parallèles à la polarisation de la pompe ("Hole Burning" angulaire en $\cos^2\theta$)
- la redistribution angulaire, qui exprime le fait que les molécules tournent dans un cycle de photo-isomérisation,
- et enfin, la relaxation angulaire qui est responsable de la destruction de l'ordre orientationnel lorsque la pompe est arrêtée.

Nous présentons, dans ce chapitre, les différents mécanismes intervenants dans l'orientation des molécules, ainsi que les équations permettant de modéliser l'orientation photo-induite.

I. Photo-isomérisation de la molécule de DR1

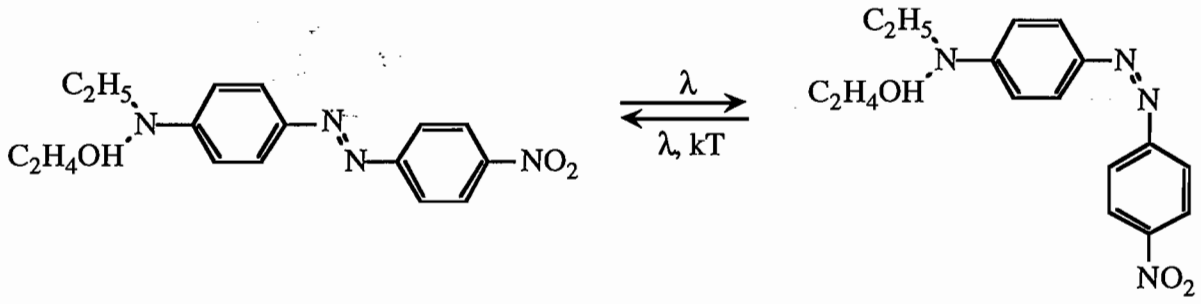
Les molécules organiques qui sont employées en optique non-linéaire quadratique obéissent généralement au schéma classique introduit par Davidov *et al* [6] qui ont les premiers établi la relation entre une forte hyperpolarisabilité moléculaire et l'existence d'un transfert de charge dans les molécules conjuguées. La plupart des molécules présentant de larges effets non-linéaires du second ordre sont construites sur le schéma suivant: un groupement accepteur d'électrons est séparé d'un groupement donneur d'électrons par une chaîne transmettrice possédant des électrons π délocalisés.

La structure moléculaire de la molécule de DR1 (Disperse Red One) suit, en tout point, le schéma moléculaire que nous venons de décrire.

Le groupement NO_2 est un groupement accepteur d'électrons (δ^-) alors que le groupement NRR' est donneur d'électrons (δ^+). La chaîne transmettrice d'électrons est constituée par la double liaison N=N et les noyaux aromatiques. Le transfert de charges se fait du groupement NRR' vers le groupement NO_2.

Cette structure permet au DR1 d'avoir une forte hyperpolarisabilité du second ordre (β) et un moment dipolaire important (μ). Cette dernière propriété est particulièrement intéressante car elle nous permet d'orienter ces molécules, sous l'effet d'un champ statique.

Cette molécule se présente sous la forme de deux isomères: l'isomère "trans" et l'isomère "cis":



Isomère "trans" **Isomère "cis"**

DR1 = 4-(N-(2-hydroxyéthyle)-N-éthyle)-amino-4'-nitroazobenzène

L'isomère "trans" présente une large bande d'absorption dans le visible (maximum à 490 nm). Par absorption d'un photon, la molécule passe dans un état électronique excité qui, de façon non radiative, retombe dans l'état fondamental, soit dans l'état "trans", soit dans l'état "cis". A température ambiante, la forme "cis" relaxe spontanément dans la forme "trans", avec une constante de temps qui dépend de l'environnement (polarité, viscosité...). Dans le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), cette constante de temps est de l'ordre de quelques secondes.

Deux mécanismes sont proposés pour la photo-isomérisation de l'azobenzène:

- le mécanisme de *rotation* par lequel la molécule s'isomérise en opérant une rotation autour de la double liaison "N=N" (une fois l'électron excité, la liaison n'est plus rigide),
- le mécanisme d'*inversion* par lequel l'un des cycles benzénique se déplace latéralement dans le plan de la molécule.

Cependant, il ne semble pas qu'un des deux mécanismes soit prépondérant par rapport à l'autre dans le mécanisme de photo-isomérisation de la molécule.

La molécule "cis" peut également absorber un photon et revenir dans l'état "trans" par photo-isomérisation inverse. Pour la molécule de DR1 dans le PMMA, les rendements quantiques des deux isomérisations ont été mesurés: $\Phi_{t\to c} = 0,11 \pm 0,03$ et $\Phi_{c\to t} = 0,7 \pm 0,1$, ce qui a permis de

calculer le spectre d'absorption de l'isomère instable "cis" [7]. La compétition entre les deux processus de photo-isomérisation conduit à l'état photostationnaire.

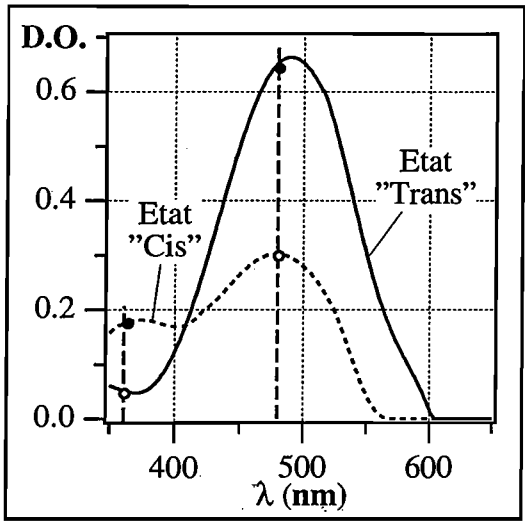


Figure 1: Spectre d'absorption du DR1 (caractérisé par la densité optique: D.O.).

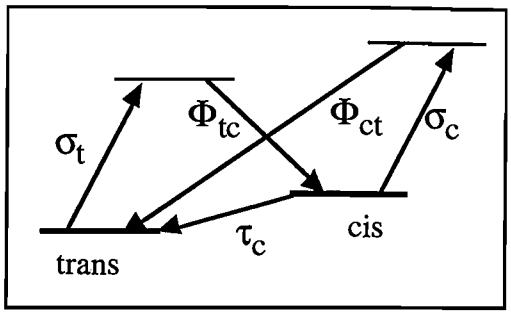
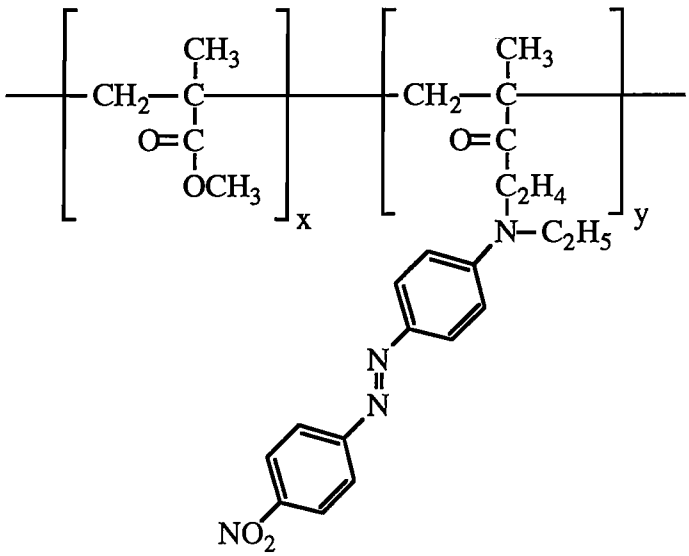


Figure 2: Schématisation de la photo-isomérisation du DR1.

- à 480 nm: $\sigma_t \approx 2,5.\sigma_c$,
- à 360 nm: $\sigma_c \approx 3.\sigma_t$.

Les molécules simplement dissoutes dans un polymère présentent un inconvénient important: les molécules sont très mobiles. Ainsi, quel que soit le processus d'orientation, le matériau se désoriente rapidement à température ambiante. Pour pallier à cet inconvénient, la molécule peut être greffée à la chaîne du polymère. La formule du copolymère obtenu est la suivante:



II. Propriétés d'anisotropie de la molécule

II.1. Rappels

La photo-isomérisation des dérivées de l'azobenzène (comme le DR1) est très sensible à la polarisation de la lumière: le film de polymère (dopé ou copolymère) devient fortement biréfringent

lorsqu'il est éclairé par une lumière pompe polarisée linéairement. Cette biréfringence qui provient de la forte anisotropie des molécules produit une diminution du nombre de molécules parallèles à la direction de la polarisation de la lumière. Ainsi, le pompage optique à l'aide d'une lumière polarisée linéairement se traduit par une formation de "trous" dans la distribution angulaire des molécules "trans". Ce phénomène est appelé "Hole Burning" angulaire.

Cette forte anisotropie a été étudiée par la méthode de Réflexion Totale Atténuée [8] qui a permis la mesure des trois indices de l'échantillon, pendant le pompage en lumière polarisée linéairement et après l'interruption de ce dernier. L'anisotropie persiste après l'arrêt du pompage dans le cas du copolymère alors que dans le cas du polymère dopé, l'anisotropie relaxe.

L'étude de l'anisotropie photo-induite montre que l'orientation des molécules change sous l'effet d'un pompage optique polarisé, mais la distribution des molécules reste centrosymétrique: il s'agit d'un alignement des molécules. Par contre, l'application d'un champ électrique pendant le pompage optique permet de briser cette centrosymétrie. Dans ces conditions, de fortes non-linéarités du second ordre; ont été mises en évidence par la mesure du coefficient électro-optique Pockels [8] et par génération de second harmonique [9].

Une comparaison a été faite entre le polymère dopé et le copolymère. Elle permet d'observer des comportements différents.

Dans le cas d'un polymère dopé, les molécules de colorant sont très mobiles: elles tournent spontanément sous l'effet d'un champ électrique. Cependant, lorsque le film est éclairé par un faisceau pompe polarisé, le signal ($\chi^{(2)}$) déjà observé sous champ seul augmente encore d'un facteur deux environ. Cette augmentation manifeste l'existence d'une catégorie de molécules qui sont normalement bloquées dans le polymère; la photo-isomérisation peut les libérer, grâce à un changement de configuration des molécules. Lorsque le champ électrique et la pompe sont arrêtés, la rémanence de l'orientation photo-induite est faible mais elle est plus longue lorsqu'il y a eu un pompage optique.

Dans le cas du copolymère, aucune rotation des molécules de colorant n'est observée sous champ seul et à température ambiante. Par contre, l'application simultanée d'un champ électrique et d'un pompage optique polarisé induit une très forte polarisation du film. L'orientation photo-induite ainsi réalisée est pratiquement permanente (le coefficient électro-optique Pockels r_{33} d'un tel échantillon est passé de 5,7 à 4,5 pm/V en trois mois).

L'association d'un champ électrique et d'un pompage optique polarisé fournit une méthode originale pour polariser ce type de matériau: elle évite le chauffage que nécessite les méthodes habituelles de polarisation. Cette méthode est appelée "orientation photo-assistée" (Photoassisted Poling).

II.2. Modèle pour l'anisotropie photo-induite et l'orientation photo-assistée

La forme très allongée de la forme "trans" lui donne une très forte anisotropie, aussi bien pour les propriétés linéaires que pour les propriétés non-linéaires.

Le moment de transition étant parallèle au moment dipolaire, la probabilité d'absorption d'un photon, pour une molécule, est fonction de $\cos^2\theta$ (où θ est l'angle entre l'axe de la molécule et celui défini par la polarisation de la lumière). Ainsi, le pompage optique est sélectif; il produit un "trou" dans la distribution angulaire des molécules "trans" ("Hole Burning" angulaire). De plus, puisque les molécules changent de forme à chaque étape du cycle de pompage, il y a très peu de chance pour que la molécule retourne dans la forme "trans" avec la même orientation qu'initialement; c'est ce nous appelons la "redistribution angulaire".

Enfin, les molécules tendent à retourner vers une distribution angulaire isotrope par un mouvement aléatoire (comme le mouvement Brownien): c'est la relaxation thermique qui peut détruire complètement l'ordre établi quand le pompage optique est arrêté. Certains auteurs modélisent cette relaxation angulaire par une constante de diffusion $D = \frac{k.T}{\zeta}$, où T est la température et où ζ est proportionnel à la viscosité [10].

C'est la compétition entre le "Hole Burning", la redistribution angulaire et la relaxation qui détermine la dynamique et l'état stationnaire de l'anisotropie photo-induite.

Nous présentons, dans ce paragraphe, ces différents phénomènes de façon plus détaillée ainsi que le modèle mathématique introduit dans les références [8,11,12].

II.2.1. L'anisotropie

Le caractère unidimensionnel de la molécule de DR1 est très prononcé dans l'état "trans", mais beaucoup moins dans l'état "cis". Cependant, nous supposerons que, même dans l'état "cis", nous pouvons caractériser l'orientation de la molécule par $\Omega = \{\theta,\varphi\}$, angles décrivants l'orientation de son moment dipolaire μ. Comme précédemment (chapitre 1), nous appelons $\alpha_{//}$ et $\alpha_{\perp}$ les polarisabilités, parallèlement et perpendiculairement à l'axe défini par μ. Toutes nos expériences préservent la symétrie axiale du matériau, les distributions angulaires des molécules "trans" et "cis" ne dépendent alors uniquement que de l'angle θ. Nous avons vu, dans le chapitre 1 (équations (1.21) et (1.22)), que, dans ce cas, les susceptibilités s'écrivent, pour une classe de molécules:

$$\chi_{11}^{(1)} = \frac{N}{3}.\left\{-A_2.\left(\alpha_{//} - \alpha_{\perp}\right) + \left(\alpha_{//} + 2.\alpha_{\perp}\right)\right\} \qquad (3.1)$$

$$\chi_{33}^{(1)} = \frac{N}{3}.\left\{2.A_2.\left(\alpha_{//} - \alpha_{\perp}\right) + \left(\alpha_{//} + 2.\alpha_{\perp}\right)\right\} \qquad (3.2)$$

En définissant les paramètres $\overline{\alpha}$, la polarisabilité moyenne, et a, l'anisotropie de la molécule, nous pouvons écrire:

$$\chi_{11}^{(1)} = \chi_{22}^{(1)} = N.\overline{\alpha}.\left(1 - a.A_2\right) \text{ et } \chi_{33}^{(1)} = N.\overline{\alpha}.\left(1 + 2.a.A_2\right) \qquad (3.3)$$

où $$\overline{\alpha} = \frac{\alpha_{//} + 2.\alpha_{\perp}}{3} \quad \text{et} \quad a = \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{//} + 2.\alpha_{\perp}} \tag{3.4}$$

Comme la densité des molécules dans les états "trans" et "cis" (N_t et N_c) varie avec le pompage optique, il est plus agréable de définir des paramètres d'ordre (non-normalisés) incluant la population. Ces paramètres correspondent à la décomposition de la distribution angulaire des molécules "trans" et "cis" ($n_T(\Omega)$ et $n_C(\Omega)$) dans la base des polynômes de Legendre:

$$\begin{cases} n_T(\Omega) = \frac{1}{2\pi}.n_T(\theta) = \frac{1}{4\pi}\sum_{i=0}^{+\infty}(2i+1).T_i.P_i(\cos\theta) \\ n_C(\Omega) = \frac{1}{2\pi}.n_C(\theta) = \frac{1}{4\pi}\sum_{i=0}^{+\infty}(2i+1).C_i.P_i(\cos\theta) \end{cases} \tag{3.5}$$

Ainsi, nous avons:

$$T_0 = N_t \quad \text{et} \quad T_i = N_t.A_i(\text{trans}) \qquad C_0 = N_c \quad \text{et} \quad C_i = N_c.A_i(\text{cis}) \tag{3.6}$$

Ce qui nous permet d'écrire:

$$\begin{aligned} \chi_{11}^{(1)}(\text{trans}) &= \overline{\alpha}_{\text{trans}}.(T_0 - a_t.T_2) & \chi_{33}^{(1)}(\text{trans}) &= \overline{\alpha}_{\text{trans}}.(T_0 + 2.a_t.T_2) \\ \chi_{11}^{(1)}(\text{cis}) &= \overline{\alpha}_{\text{cis}}.(C_0 - a_c.C_2) & \chi_{33}^{(1)}(\text{cis}) &= \overline{\alpha}_{\text{cis}}.(C_0 + 2.a_c.C_2) \end{aligned} \tag{3.7}$$

Nous définissons, d'autre part, les sections efficaces d'absorption $\sigma_{//}$ et $\sigma_{\perp}$ de la molécule. Elles sont proportionnelles à la partie imaginaire de $\alpha_{//}$ et $\alpha_{\perp}$ (respectivement) à la fréquence de la lumière pompe. Nous définissons, de la même manière que pour la polarisabilité, les termes:

$$\overline{\sigma} = \frac{\sigma_{//} + 2.\sigma_{\perp}}{3} \quad \text{et} \quad e = \frac{\sigma_{//} - \sigma_{\perp}}{\sigma_{//} + 2.\sigma_{\perp}} \tag{3.8}$$

Ces termes vont nous permettre d'établir une loi de pompage pour chaque orientation moléculaire. Nous pouvons alors définir la probabilité pour qu'une molécule (repérée par θ) quitte l'état "trans" par absorption d'un photon (celle-ci dépend de la polarisation de la lumière):

- pour une lumière polarisée linéairement le long de l'axe 3:

$$Pr(\theta) = \Phi_{TC}.I.\left[\sigma_{\perp} + (\sigma_{//} - \sigma_{\perp}).\cos^2\theta\right] \tag{3.9}$$

- pour une lumière non polarisée (ou polarisée circulairement) se propageant suivant l'axe 3:

$$Pr(\theta) = \Phi_{TC}.I.\left[\sigma_{\perp} + \frac{1}{2}.(\sigma_{//} - \sigma_{\perp}).\sin^2\theta\right] \tag{3.10}$$

I est la densité de flux de photon de l'éclairement.

Les deux formules peuvent être regroupées en une seule en introduisant le paramètre ε (ε=1 pour la polarisation rectiligne et ε=-1/2 pour la polarisation circulaire):

$$Pr(\theta) = \Phi_{TC}.I.\overline{\sigma}.\left[1 + 2.e.\varepsilon.P_2(\cos^2\theta)\right] \tag{3.11}$$

II.2.2. Modèle du "Hole Burning"

Si la molécule ne tourne pas pendant le cycle de pompage et, si nous considérons que la durée de vie des niveaux excités intermédiaires ainsi que la section efficace d'absorption de l'état "cis" sont négligeables, l'équation d'évolution de la population "trans" s'écrit:

$$\frac{dn_T(\theta)}{dt} = -Pr(\theta).n_T(\theta) + \frac{1}{\tau_c}.n_C(\theta) \tag{3.12}$$

avec $n_T(\theta) + n_C(\theta) = N$ où N est la densité totale de molécules et τ_c la durée de vie de l'état "cis". La solution de (3.12) est:

$$n_T(\theta,t) = n_T(\theta,\infty) + \left[N - n_T(\theta,\infty)\right].\exp\left(\frac{-t}{\tau(\theta)}\right) \tag{3.13}$$

avec $n_T(\theta,\infty) = \frac{N}{1+\tau_c.Pr(\theta)}$ et $\frac{1}{\tau(\theta)} = \frac{1}{\tau_c}.\left(1+\tau_c.Pr(\theta)\right)$.

Tant que $t<\tau(\theta)$ (juste après le début du pompage), nous pouvons développer l'expression de $n_T(\theta,t)$ au premier ordre. Nous obtenons alors:

$$n_T(\theta,t) = N.[1 - Pr(\theta)] \tag{3.14}$$

A l'aide des équations (3.12) et (3.8) nous obtenons alors:

$$\begin{aligned}\chi_{11}^{(1)}(t) &= \overline{\alpha}.N.\left\{1 - t.\Phi_{TC}.I.\overline{\sigma}.\left(1 - \frac{2}{5}.e.a.\varepsilon\right)\right\}\\ \chi_{33}^{(1)}(t) &= \overline{\alpha}.N.\left\{1 - t.\Phi_{TC}.I.\overline{\sigma}.\left(1 + \frac{4}{5}.e.a.\varepsilon\right)\right\}\end{aligned} \tag{3.15}$$

Remarque:
$\chi_{11}^{(1)}(t)$ et $\chi_{33}^{(1)}(t)$ dépendent de la polarisation de la lumière pompe puisque ε=1 pour une polarisation rectiligne et ε=-1/2 pour une polarisation circulaire (ou une lumière non polarisée).

Pour de faibles intensités de la pompe ($\tau_c.Pr(\theta)<<1$), les équations (3.15) sont toujours valables si t est remplacé par $\tau_c.\left(1-\exp(-t/\tau_c)\right)$. Par contre, dans le cas de fortes intensités, une intégration informatique (calcul numérique) est nécessaire pour le calcul de la moyenne de la distribution angulaire des molécules.

Cependant, la solution, à temps infini, est analytique et nous donne [12]:

$$\begin{aligned}T_0 &= N_T = N.F(I).G(I)\\ T_2 &= N_T.A_2 = N\left[(\varepsilon.\tau_c.\Phi_{TC}.\overline{\sigma}.I).(1-G(I)) - F(I).G(I)\right]\end{aligned} \tag{3.16}$$

avec

$$F(I) = \frac{1}{1+\tau_c.\Phi_{TC}.\bar{\sigma}.I.(1-\varepsilon.e)} \quad \text{et} \quad G(I) = \frac{\text{Arctg}(\sqrt{x})}{\sqrt{x}} \text{ pour de faibles intensités}$$

$$G(I) = \frac{\text{Argth}(\sqrt{|x|})}{\sqrt{|x|}} \text{ pour de fortes intensités}$$

$$\text{où } x = 3.\varepsilon.e.\tau_c.\Phi_{TC}.\bar{\sigma}.I.F(I)$$

(Dans la cas de fortes intensités, $\sqrt{x}$ est imaginaire).

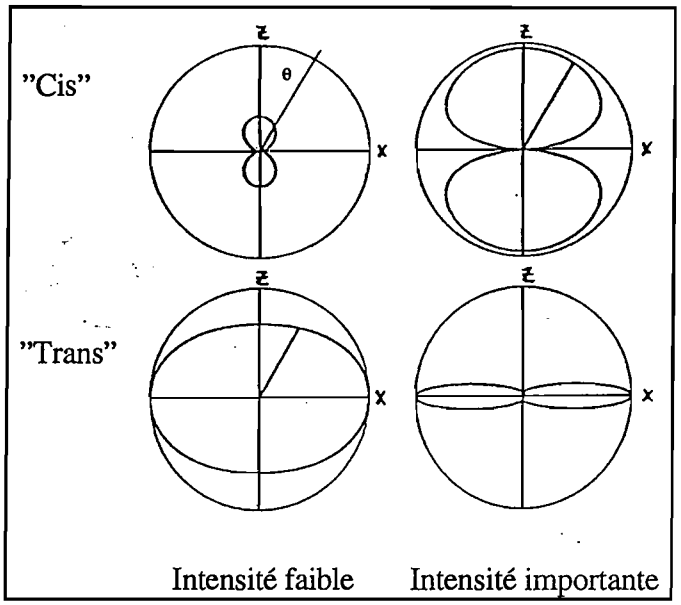


Figure 3: Distribution angulaire dans le repère {x,z} des états "trans" et "cis" pour un "Hole Burning" angulaire uniquement (le pompage en lumière polarisée est suivant z).

Il est clair, cependant, que les coordonnées $\{\theta,\varphi\}$ pose une question de principe pour l'état "cis" dont la forme est très différente de celle de l'état "trans". Plus précisément, elles correspondent à l'orientation de la molécule "trans" avant et après le cycle de pompage puisque nous avons supposé qu'il n'y avait pas de rotation de la molécule pendant le cycle de pompage.

Le moment de transition de la forme "cis" n'est pas nécessairement orienté de la même façon que celui de la forme "trans". En considérant que la différence d'orientation des deux moments de transition est l'angle δ, l'évolution de C_2 (alignement des molécules "cis") doit être multipliée par un facteur, fonction décroissante de δ. Cependant, les expériences décrites dans le prochain paragraphe montreront que cet angle est faible dans le cas du DR1.

II.2.3. Redistribution angulaire

Si le processus de "Hole Burning" intervient seul, l'anisotropie doit disparaître après le temps τ_c (durée de vie de l'état "cis") après le pompage. Puisque ce n'est pas le cas, les molécules tournent pendant le processus de photo-isomérisation. Cette rotation peut avoir lieu durant une des trois étapes du processus (ou durant plusieurs d'entre-elles):

- pendant le pompage de la forme "trans" à la forme "cis",

- lorsque la molécule est dans l'état "cis" (par diffusion, puisque la molécule est de forme plus ramassées),
- durant le retour thermique (cis->trans) et le retour cis $\xrightarrow{h\nu}$ trans.

Seule une étude précise de l'absorption de la molécule "cis" peut nous donner des informations sur ce mécanisme.

Cependant, nous pouvons dire que la redistribution, par nature aléatoire, est un processus isotrope, uniquement fonction de l'angle α entre la direction initiale $\{\theta,\varphi\}$ et la direction finale $\{\theta',\varphi'\}$ de la molécule; elle peut, par exemple, être imaginée comme une redistribution isotrope des molécules dans un cône d'angle α [8]. Un modèle basé sur une diffusion fictive a aussi été utilisé [13]: sans prétendre représenter le mécanisme réel, ce modèle est sûrement plus réaliste d'un point de vue thermodynamique.

Du fait de son isotropie, la redistribution ne peut, à elle seule, créer de l'ordre, mais elle est indispensable pour rendre permanente l'anisotropie créée par le pompage optique. Effectivement, du fait de la redistribution, les molécules parallèles à la polarisation de la pompe (qui sont excitées préférentiellement) tendent à s'accumuler dans les directions perpendiculaires à cette polarisation. Elles y seront moins facilement "re-pompées" et elles y resteront s'il n'y a pas de relaxation orientationnelle dans l'état "trans".

Au contraire, si un champ électrique est appliqué, la redistribution n'est plus isotrope et tend à orienter les dipôles dans la direction du champ, ce qui a pour effet de rompre la centrosymétrie de l'échantillon. Dans ce processus de polarisation photo-assistée, la lumière pompe ne crée pas d'orientation, mais elle provoque la redistribution qui n'est pas centrosymérique.

Nous présentons, dans le paragraphe suivant, un modèle qui permet de tenir compte de tous ces éléments.

II.2.4. Modèle théorique général

Ce modèle décrit l'évolution temporelle de la distribution angulaire de molécules photo-isomérisables soumises à un pompage optique et à un champ électrique.

Nous considérons que le matériau et toutes les excitations externes présentent une symétrie de révolution autour de l'axe 3. Pour cela il faut que le champ électrique éventuel soit appliqué parallèlement à cet axe et que la polarisation de la lumière pompe soit linéaire selon cet axe (propagation dans le plan $\{1,2\}$) ou soit circulaire (ou non-polarisée) dans le plan $\{1,2\}$ (propagation selon l'axe 3). Les molécules sont repérées par l'angle θ entre leur moment dipolaire et l'axe 3. La distribution angulaire ($n_C(\theta)$ et $n_T(\theta)$) dans les formes "trans" et "cis" s'écrivent [13]:

$$\frac{dn_T(\theta)}{dt} = -Pr(\theta).n_T(\theta) + \frac{1}{\tau_c}\int R_{CT}^{(\theta'\to\theta)}.n_C(\theta').d\theta' + \frac{kT}{\zeta_T}.\Delta n_T(\theta) + \frac{\mu_T.E_0}{\zeta_T}.\left(n_T(\theta).\nabla(\cos\theta)\right) \qquad (3.17)$$

$$\frac{dn_C(\theta)}{dt} = \int P_{TC}^{(\theta'\to\theta)}.Pr(\theta').n_T(\theta').d\theta' - \frac{1}{\tau_c}.n_C(\theta) + \frac{kT}{\zeta_C}.\Delta n_C(\theta) + \frac{\mu_C.E_0}{\zeta_C}.\left(n_C(\theta).\nabla(\cos\theta)\right) \qquad (3.18)$$

- Dans les deux équations, le premier terme traduit le pompage optique.
- $P_{TC}^{(\theta'\to\theta)}$ et $R_{CT}^{(\theta'\to\theta)}$ sont les probabilités pour qu'une molécule tourne de la position θ' à θ dans les transition trans->cis et cis->trans (respectivement). Pour une molécule prise individuellement, il peut aussi y avoir une rotation autour de l'axe azimutal; mais en moyennant sur toutes les molécules, la distribution angulaire des molécules garde sa symétrie axiale.
- Dans chaque équations, les deux derniers termes traduisent la diffusion angulaire des molécules en présence d'une interaction de type Brownien avec l'environnement (à la température T), ainsi que d'un champ électrique (E_0) agissant sur le dipôle permanent de la molécule [14].

Pour la résolution des équations (3.17) et (3.18), la décomposition de $n_C(\theta)$ et $n_T(\theta)$ dans la base des polynômes de Legendre (équations (3.5)) permet d'obtenir deux ensembles (infinis) d'équations couplées entre tous les $T_\ell(t)$ et les $C_\ell(t)$. Pour le pompage optique, le couplage a lieu entre $T_\ell(t)$, $T_{\ell+2}(t)$ et $T_{\ell-2}(t)$; alors que pour la diffusion angulaire sans champ fait intervenir un couplage entre T_ℓ, $T_{\ell+1}$ et $T_{\ell-1}$ (ce couplage introduit forcement des ordres impairs). Nous obtenons:

$$\frac{dT_\ell}{dt} = -I.\left\{M_{\ell-}.T_{\ell-2} + M_\ell.T_\ell + M_{\ell+}.T_{\ell+2}\right\} - \ell.(\ell+1).D_T.\left[T_\ell + \frac{x_T}{2\ell+1}(T_{\ell+1} - T_{\ell-1})\right] + \frac{1}{\tau_c}.\sum_{\ell'} R_{\ell\ell'}.C_{\ell'} \qquad (3.19)$$

$$\frac{dC_\ell}{dt} = I.\sum_{\ell'} P_{\ell\ell'}.\left\{M_{\ell'-}.T_{\ell'-2} + M_{\ell'}.T_{\ell'} + M_{\ell'+}.T_{\ell'+2}\right\} - \ell.(\ell+1).D_C.\left[C_\ell + \frac{x_C}{2\ell+1}(C_{\ell+1} - C_{\ell-1})\right] - \frac{1}{\tau_c}.C_\ell \qquad (3.20)$$

avec: $C_0 = N - T_0$, $D_{T,C} = kT/\zeta_{T,C}$, $x_{T,C} = \mu_{T,C}.E_0/\zeta_{T,C}$,
et I remplace $\bar{\sigma}.\Phi_{TC}.I$.

ainsi que: $M_{\ell-} = 3.\varepsilon.e.\ell.(\ell-1).(2\ell-1)^{-1}.(2\ell+1)^{-1}$,
$M_\ell = 1 - \varepsilon.e.\left[1 - 3.\left(2.\ell^2 + 2.\ell - 1\right).(2\ell-1)^{-1}.(2\ell+3)^{-1}\right]$
$M_{\ell+} = 3.\varepsilon.e.\ell.(\ell+1).(2\ell+1)^{-1}.(2\ell+1)^{-1}$
Ces coefficients proviennent de la projection du produit $P_2.P_\ell$ sur $P_{\ell'}$.

Lorsqu'il n'y a pas de champ électrique, le processus de redistribution angulaire est isotrope et les matrices $R_{\ell\ell'}$ et $P_{\ell\ell'}$ sont diagonales (les ℓ éléments de chacune d'elle sont les projections de R_{TC} et P_{CT} sur le polynôme de Legendre $P_\ell(\cos\alpha)$ où α est l'angle de rotation). Par contre, la présence du champ électrique brise l'isotropie de ce processus; par conséquent, les matrices ne sont plus diagonales. Un modèle phénoménologique est donné dans la référence [13] pour le calcul de ces éléments de matrice.

La résolution d'un tel système nécessite la troncature des paramètres d'ordre à partir d'un certain rang. En tronquant le système au dessus de 2, le système peut être résolu analytiquement [11], mais la précision est pauvre. Nous obtenons une meilleure estimation en tenant compte des paramètres d'ordre supérieurs à T_3. Michel Dumont a réalisé un programme informatique (basé sur l'inversion de matrice) permettant de résoudre le système en prenant les 6 premiers paramètres d'ordre (même plus si nécessaire).

III. Expériences complémentaires de spectroscopie en lumière polarisée linéairement (sur la molécule de DR1)

Nous présentons, dans ce paragraphe, une expérience complémentaire que nous avons réalisé sur la molécule de DR1.

En effet, puisque le pompage optique polarisé crée une forte anisotropie, l'absorption du matériau ne sera pas la même suivant différentes directions: dans ce cas, le matériau devient dichroïque et une simple expérience pompe/sonde permet de visualiser ce dichroïsme. Des expériences de ce type ont déjà été réalisées [14] mais seule l'anisotropie de l'état "trans" a été étudiée à l'aide d'une seule longueur d'onde. Nous présentons, ici, une expérience permettant d'obtenir des informations sur le dichroïsme des molécules pompées dans l'état "cis".

Nous venons de voir que le pompage optique polarisé a pour effet une diminution du nombre de molécules "trans" dans la direction de la polarisation de la lumière pompe et éventuellement une augmentation dans le direction perpendiculaire. La mesure de l'absorption de la sonde doit donc être faite avec une sonde $S_{//}$, polarisée parallèlement à la pompe, et avec une autre sonde $S_\perp$ polarisée perpendiculairement. Nous définissons les absorptions $A_{//}$ et $A_\perp$ des sondes $S_{//}$ et $S_\perp$ par les relations suivantes:

$$A_{//} = -\ln\left(\frac{I_{//}}{I_0}\right) \text{ et } A_\perp = -\ln\left(\frac{I_\perp}{I_0}\right), \tag{3.21}$$

où $I_{//}$ représente l'intensité transmise de la sonde $S_{//}$, $I_\perp$ l'intensité transmise de $S_\perp$ et I_0 l'intensité incidente de la sonde. Habituellement, les opticiens définissent la densité optique en utilisant un logarithme décimal, donc: $D.O. = A.\log_{10}(e)$.

Les matériaux absorbant la lumière sont représentés par une susceptibilité linéaire complexe $\chi=\chi'+i.\chi''$ (qui correspond à une permittivité complexe). Une onde qui traverse un tel milieu voit sa phase modifiée (à cause de la dispersion) et son amplitude atténuée. Le milieu est défini par un indice complexe $\tilde{n}$ tel que $\tilde{n}^2 = (n(\nu)+i.\kappa(\nu))^2 = 1+\chi'(\nu)+i.\chi''(\nu)$; celui-ci nous permet de déterminer l'amplitude de l'onde à la sortie du milieu:

$$A(h) = A_0.\exp\left(i.\tilde{n}.\frac{2\pi}{\lambda_0}.h\right) = A_0.\exp(i.\Phi).\exp\left(-\frac{\sigma.N}{2}.h\right)$$

avec:

$$\Phi = n(\nu).\frac{2\pi}{\lambda_0}.h \quad \text{et} \quad \sigma.N = 2.\kappa(\nu).\frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{2\pi}{\lambda_0}.\frac{\chi''(\nu)}{n(\nu)}$$

n et h sont l'indice et l'épaisseur du milieu traversé, λ_0 est la longueur d'onde de la sonde.

σ est la section efficace d'absorption, N est la densité de molécules et le produit de ces deux termes correspond au coefficient d'absorption.

L'absorption de l'onde qui traverse le matériau est alors: $A = \frac{2.\pi}{\lambda_0}.\frac{\chi''}{n}.h.$

Lorsque le matériau est dichroïque, les absorptions $A_{//}$ et $A_{\perp}$, que nous mesurons, sont alors définies par les relations suivantes:

$$A_{//} = \frac{2.\pi}{\lambda_0}.\frac{\chi_{33}^{(1)''}}{n}.h \quad \text{et} \quad A_{\perp} = \frac{2.\pi}{\lambda_0}.\frac{\chi_{11}^{(1)''}}{n}.h, \tag{3.22}$$

Le calcul de la partie imaginaire de la susceptibilité linéaire est identique à celui de sa partie réelle (chapitre 1); il nous donne:

$$\begin{aligned} \chi_{11}^{(1)''} &= \chi_{22}^{(1)''} = N.\left\{\alpha_{\perp}'' + \frac{1}{2}.\langle\sin^2\theta\rangle.(\alpha_{//}'' - \alpha_{\perp}'')\right\} = \frac{N}{3}.\left\{\alpha_{//}'' + 2.\alpha_{\perp}'' - A_2(\alpha_{//}'' - \alpha_{\perp}'')\right\} \\ \chi_{33}^{(1)''} &= N.\left\{\alpha_{\perp}'' + \langle\cos^2\theta\rangle.(\alpha_{//}'' - \alpha_{\perp}'')\right\} = \frac{N}{3}.\left\{\alpha_{//}'' + 2.\alpha_{\perp}'' + 2.A_2(\alpha_{//}'' - \alpha_{\perp}'')\right\} \end{aligned} \tag{3.23}$$

où α'' est la partie imaginaire de la polarisabilité de la molécule (elle contient la correction du champ local).

En terme de sections efficaces $\sigma_{//}$ et $\sigma_{\perp}$ (équation (3.8)), nous avons:

$$N.\sigma_{//} = \frac{2\pi}{\lambda_0.n}.\alpha_{//} \quad \text{et} \quad N.\sigma_{\perp} = \frac{2\pi}{\lambda_0.n}.\alpha_{\perp} \tag{3.24}$$

soit

$$\begin{aligned} A_{//} &= \frac{N}{3}.\left[\sigma_{\perp} + 2.\sigma_{//} + 2.A_2.(\sigma_{//} - \sigma_{\perp})\right] = N.\bar{\sigma}.(1 + 2.e.A_2) \\ A_{\perp} &= \frac{N}{3}.\left[\sigma_{\perp} + 2.\sigma_{//} - A_2.(\sigma_{//} - \sigma_{\perp})\right] = N.\bar{\sigma}.(1 - e.A_2) \end{aligned} \tag{3.25}$$

Nous définissons, d'autre part, les quantités absorption moyenne (A_m) et anisotropie ($\mathscr{A}$), obtenues à partir des absorptions $A_{//}$ et $A_{\perp}$:

$$A_m = \frac{A_{//} + 2.A_{\perp}}{3} = \left(\frac{2.\pi}{\lambda_0}.\frac{h}{n}\right).\frac{\chi_{33}^{(1)''} + 2.\chi_{11}^{(1)''}}{3} = \left(\frac{2.\pi}{\lambda_0}.\frac{h}{n}\right).N.(\alpha_{//}'' + 2.\alpha_{\perp}'') \tag{3.26}$$

Nous constatons que l'absorption moyenne est proportionnelle à la population totale de molécules. De l'expression de l'absorption moyenne, nous pouvons remarquer que: $A_{\perp} - A_m = \frac{1}{2}.(A_{//} - A_m)$. Ainsi, lorsque la population totale est conservée, toute modification de

l'orientation des molécules (préservant la symétrie axiale) entraîne une variation de $A_{//}$ deux fois plus importante que celle de $A_{\perp}$ (et de signe contraire):

$$\Delta A_{//} = -2.\Delta A_{\perp} \tag{3.27}$$

De plus, nous remarquons que l'anisotropie est proportionnelle au paramètre d'ordre A_2 qui rend compte de l'alignement:

$$\mathscr{B} = A_{//} - A_{\perp} = \left(\frac{2.\pi}{\lambda_0}.\frac{h}{n}\right).\left(\chi_{33}^{(1)"} - \chi_{11}^{(1)"}\right) = \left(\frac{2.\pi}{\lambda_0}.\frac{h}{n}\right).\frac{N}{3}.A_2.\left(\alpha_{//}^{"} - \alpha_{\perp}^{"}\right) \tag{3.28}$$

Ainsi, en visualisant A_m et $\mathscr{B}$, lors de nos expériences, nous obtiendrons une indication sur l'évolution de la population, et de l'alignement dans la direction de la sonde.

Dans les expériences qui suivent, la sonde est généralement à la fois sensible aux molécules "trans" et aux molécules "cis". Dans ce cas, avec les définitions non-normalisées des paramètres d'ordre (équations (3.5)), nous obtenons:

$$\begin{aligned}
A_{//} &= \overline{\sigma}^{T}.T_0 + \overline{\sigma}^{C}.C_0 + 2.\left(\sigma_{//}^{T} - \sigma_{\perp}^{T}\right).T_2 + 2.\left(\sigma_{//}^{C} - \sigma_{\perp}^{C}\right).C_2 \\
A_{\perp} &= \overline{\sigma}^{T}.T_0 + \overline{\sigma}^{C}.C_0 - \left(\sigma_{//}^{T} - \sigma_{\perp}^{T}\right).T_2 - \left(\sigma_{//}^{C} - \sigma_{\perp}^{C}\right).C_2 \\
A_m &= \overline{\sigma}^{T}.T_0 + \overline{\sigma}^{C}.C_0 \\
A_{//} - A_{\perp} &= \left(\sigma_{//}^{T} - \sigma_{\perp}^{T}\right).T_2 + \left(\sigma_{//}^{C} - \sigma_{\perp}^{C}\right).C_2
\end{aligned} \tag{3.29}$$

III.1. Dispositif expérimental

Le film de polymère est éclairé par un faisceau pompe (λ_p=514 nm) polarisé linéairement, sous incidence normale. Le faisceau sonde est obtenu à l'aide d'une lampe au xénon XBO et d'un monochromateur; il sonde le point de l'échantillon éclairé par le faisceau pompe (faisant un très petit angle avec le faisceau pompe). Sa polarisation est à 45° par rapport à celle du faisceau pompe. Un prisme de Wollaston, situé derrière l'échantillon, permet de séparer le faisceau sonde en deux faisceaux polarisés orthogonalement. L'un des deux est polarisé parallèlement à la polarisation de la pompe et l'autre perpendiculairement. Ainsi, nous pouvons mesurer, simultanément, l'intensité transmise des deux sondes. De plus, les deux sondes coïncident parfaitement sur le même point (point pompé) de l'échantillon à étudier.

Les échantillons que nous étudions sont des films de polymère déposés sur une lame de verre. L'échantillon est fixé sur un support permettant des déplacements en translation; celui-ci nous permet donc de changer le point à étudier très facilement. Sur ce même support, nous avons également fixé une lame de verre vierge. En la substituant à l'échantillon, par une translation, nous pouvons mesurer l'intensité I_0 en tenant compte des pertes par réflexion (que nous supposons presque identiques) et de l'absorption du verre (qui est sensible dans l'ultra-violet, longueur d'onde à laquelle nous pouvons sonder).

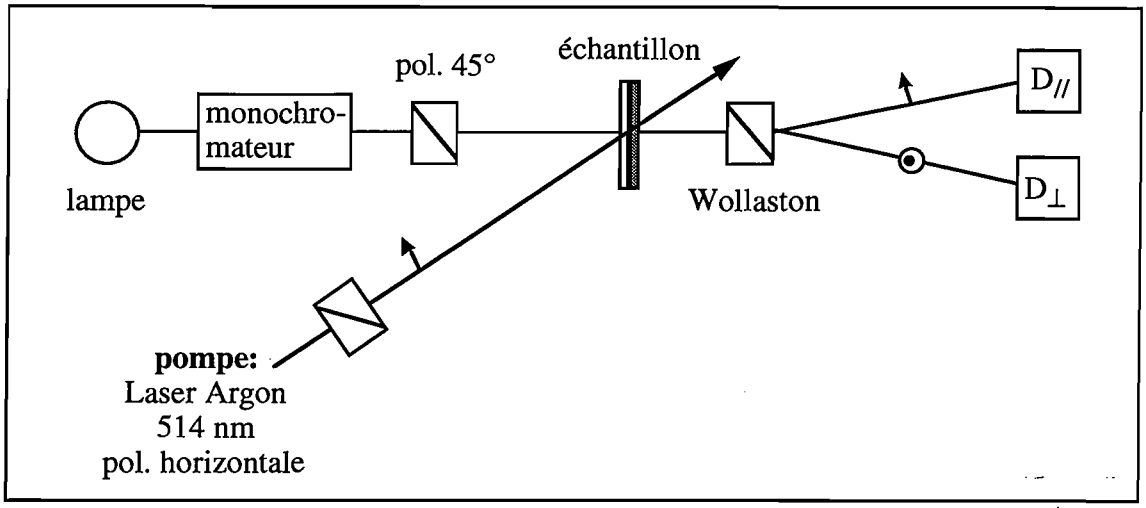


Figure 4: Dispositif expérimental.

Nous présentons, dans la suite, les résultats que nous avons obtenus sur des échantillons préparés avec un copolymère PMMA-DR1. Le copolymère a été dilué dans du PMMA pur afin de diminuer la densité optique de l'échantillon.

III.2. Résultats

À l'aide du dispositif que nous venons de décrire, nous avons réalisé des mesures de dichroïsme à différentes longueurs d'onde (360, 480, 550 nm). Nous présentons, dans la suite de ce travail, les résultats que nous avons obtenus pour deux longueurs d'onde uniquement (360 et 480 nm). En effet, les résultats à 480 et 560 nm sont semblables, leur présentation n'apporte aucun renseignement supplémentaire. Par contre, les résultats obtenus à 360 nm apportent des informations complémentaires pour la compréhension des différents mécanismes. Effectivement, d'après le spectre d'absorption de la molécule (figure 1), 480 nm correspond à une longueur d'onde où l'isomère "trans" absorbe plus que l'isomère "cis", tandis que, à 360 nm, l'absorption observée est essentiellement due à l'isomère "cis".

Les figures 5 illustrent les transitoires obtenues à ces longueurs d'onde et pour trois intensités différentes de la pompe (P=2mW, P=8mW et P=12mW sur $\varnothing = 3$ mm). Pour chaque expérience, nous avons tracé l'évolution des absorptions $A_{//}$ et $A_{\perp}$, celle de l'absorption moyenne A_m (qui, nous le rappelons, est proportionnel à la population totale) ainsi que l'anisotropie (pour des raisons de commodité, nous avons tracé -$\mathscr{A}$).

L'évolution du paramètre A_m exprime l'échange de population entre les deux états de la molécule. À 480 nm, nous observons principalement l'évolution du nombre de molécules "trans" alors qu'à 360 nm, nous suivons surtout celle des molécules "cis" (bien que aucun des deux signaux ne soit dû uniquement à un seul niveau). D'autre part, l'évolution du paramètre $\mathscr{A}$ nous informe sur la création de l'alignement des molécules, suivant la direction de polarisation de la pompe dans le niveau considéré.

III.2.1. Sonde à 480 nm: évolution de la population "trans"

Nous présentons sur les figures 5 les transitoires que nous avons obtenues.

Avant tout pompage, $\mathscr{A}=0$, car $A_{//}=A_{\perp}$. En effet, au départ, le matériau est isotrope, puisque les molécules sont distribuées de façon aléatoire dans le polymère. Lorsque la lumière pompe est allumée, $A_{//}$ a une évolution en deux étapes: elle décroît brusquement au début, puis elle suit encore une évolution décroissante mais beaucoup plus lente. Cette dernière évolution est plus prononcée pour une intensité pompe importante (figure 5f). $A_{\perp}$ présente aussi une évolution en deux étapes lorsque l'intensité de la pompe est faible: dans un premier temps, $A_{\perp}$ décroît brutalement (mais nettement moins que $A_{//}$) puis il augmente légèrement. Les expériences citées en référence [11] ont même montré que dans certains cas $A_{\perp}$ pouvait devenir plus important que sa valeur initiale A_0. A forte intensité de la pompe, la croissance de $A_{\perp}$, dans la deuxième étape, ne s'inverse plus mais $\mathscr{A}$ continue à croître.

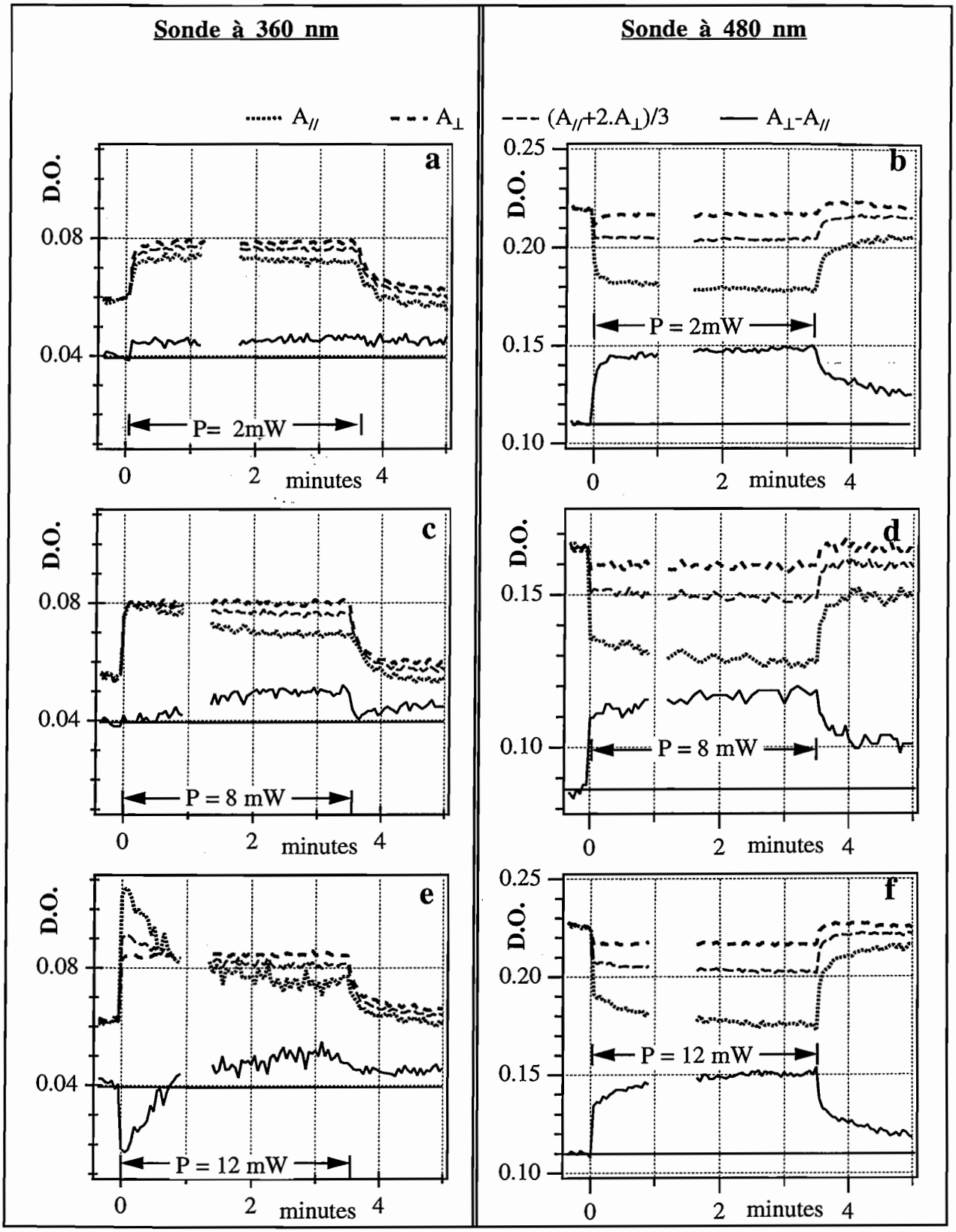
Comme attendu, nous observons toujours une variation de $A_{//}$ ($\Delta A_{//}$) supérieure à celle de $A_{\perp}$ ($\Delta A_{\perp}$); il y a donc un plus grand nombre de molécules "trans" alignées perpendiculairement à la polarisation de la lumière pompe, que dans la direction parallèle.

Nous distinguons deux périodes pendant le pompage optique: la première correspond à la période où $A_{//}$ et $A_{\perp}$ décroissent simultanément, la seconde correspond à celle où $A_{//}$ et $A_{\perp}$ ont une évolution opposée ($A_{//}$ continue à décroître alors que $A_{\perp}$ croît).

Durant la première période, l'anisotropie observée est due au "Hole Burning" angulaire: la population "trans" est transférée en "cis"; comme ce processus est sélectif en angle (en $\cos^2\theta$), nous comprenons que $\Delta A_{//}$ soit supérieur à $\Delta A_{\perp}$. Les deux signaux sont décroissants suivant la théorie du "Hole Burning" (cf. § II.2.2.) qui prévoit que, à faible pompe, ou dans tous les cas au début du pompage: $\Delta A_{//}=3.\Delta A_{\perp}$. Les molécules "cis" n'étant pas stables à température ambiante, elles retournent dans l'état "trans", orientées dans une direction plus ou moins aléatoire. C'est ce qui détermine la seconde période: la redistribution angulaire commence après un temps de l'ordre de τ_c (durée de vie de l'état "cis"). Cependant, elle peut se manifester plus tardivement si la rotation moyenne est plus faible lors du retour "trans". Il faut alors plusieurs cycles de pompage pour produire une redistribution sensible.

À faible intensité pompe, la variation de $A_{\perp}$ s'inverse, puisque la redistribution angulaire est plus efficace que le pompage optique (figure 5b): la population "cis" restant faible, T_0 (donc A_m) est peu modifiée tandis que l'accumulation de molécules en position perpendiculaire fait croître lentement T_2.

À forte intensité pompe, T_0 (population "trans") et A_m sont fortement réduits et même si $A_2=T_2/T_0$ croît, la croissance de l'anisotropie ($\propto T_2$) est limitée.



*Figures 5 Mesure du dichroïsme d'échantillons de DR1 greffé au PMMA. La longueur d'onde de la pompe (symbolisée par P) est λ_p=514nm. Les figures **a**, **c** et **e** correspondent aux résultats obtenus avec une sonde à 360 nm et les figures **b**, **d** et **f** sont obtenues avec une sonde à 480 nm. Elles diffèrent entre elles par la puissance de la pompe (indiquée sur chaque figure).*

Lorsque nous arrêtons le pompage, les absorptions relaxent vers leur valeur initiale. Cependant, leur évolution n'est pas identique: A_m relaxe très rapidement du fait de la relaxation très rapide des molécules "cis" (τ_c de l'ordre de quelques secondes) mais le dichroïsme, provenant de l'orientation moléculaire, a une relaxation moins rapide (quelques minutes). La relaxation du dichroïsme est due, dans un premier temps, à la redistribution angulaire (pendant τ_c, juste après l'arrêt de la pompe) et, dans un second temps, à la diffusion des molécules "trans" dans le polymère. Ces relaxations ne sont pas mono-exponentielles; ceci s'explique probablement par une dispersion des tailles de volumes libres (dans lesquels peuvent tourner les molécules).

Remarque: nous observons une légère dérive des signaux. La valeur finale atteinte par l'absorption moyenne, par exemple, est légèrement plus faible que sa valeur initiale; il en est de même pour $A_{//}$ et $A_{\perp}$. Nous interprétons ceci par un pompage par la sonde (λ_{sonde}=480 nm) que nous ne pouvons trop réduire sous peine de trop dégrader le rapport signal/bruit.

Ces expériences nous ont permis d'observer les différents mécanismes intervenant dans l'orientation par photo-isomérisation. La comparaison des mesures de dichroïsme créé par des pompages optiques d'intensité différente, permet de montrer une compétition entre le "Hole Burning" angulaire et la redistribution angulaire.

Dans la littérature, nous pouvons trouver deux cas limites correspondant chacun à un de ces mécanismes:

- Le premier correspond seulement à une distribution angulaire; elle a été observée par Todorov *et al* [15]. La population "cis" est négligeable puisqu'il utilise une pompe de faible intensité (et la durée de vie τ_c est peut être très faible dans son cas). Il observe alors une variation de l'absorption parallèle deux fois plus importante que celle de l'absorption perpendiculaire, et de signe contraire $\left(\frac{\Delta A_{//}}{\Delta A_{\perp}} = -2\right)$.

- Le second cas correspond à un "Hole Burning" angulaire pur, observé par Shi *et al* [3,4]. La redistribution angulaire est absente (soit parce qu'il n'y a pas de rotation de la molécule lorsqu'elle relaxe de l'état "cis" vers l'état "trans", soit parce qu'il n'y a pas de relaxation: $\tau_c = \infty$). Dans ce cas, $\frac{\Delta A_{//}}{\Delta A_{\perp}} = 3$ à faible intensité de la pompe. La valeur de ce rapport peut évoluer de 3 à 1 lorsque l'état "trans" est complètement dépeuplé.

III.2.2. Sonde à 360 nm: évolution de la population "cis"

L'étude du dichroïsme à 360 nm va nous permettre de vérifier notre analyse à 480 nm.

Lors du pompage, nous observons une augmentation des absorptions; cela est prévisible puisque le pompage optique provoque un transfert de la population "trans" vers le "cis". D'autre part, la différence entre $\Delta A_{//}$ et $\Delta A_{\perp}$ indique que l'état "cis" est anisotrope.

La comparaison des figures 4a, 4c et 4e nous permet de voir que la formation du dichroïsme dépend de l'intensité de la pompe. À forte intensité pompe (P=12mW), l'anisotropie a le signe opposé à celle obtenue à 480 nm ($A_{//} > A_{\perp}$) durant la première minute, puis elle se renverse. Nous n'observons pas ce phénomène dans le cas d'une faible (P=2mW) ou moyenne (P=8mW) intensité de la pompe.

Pour un pompage de forte intensité (figure 5e):

Au début du pompage (dans les premières secondes), la variation $\Delta A_{//}$ est deux fois plus importante que $\Delta A_{\perp}$. À ce stade de l'expérience, la redistribution angulaire n'a pas encore lieu, ce phénomène est entièrement dû au "Hole Burning" angulaire. La supériorité de $\Delta A_{//}$ devant $\Delta A_{\perp}$ au début du pompage indique d'une part que l'angle entre le dipôle de transition (à 360 nm) de l'état "cis" et celui de l'état "trans" est faible, et, d'autre part, que la molécule ne tourne pas beaucoup pendant la transition "trans->cis". Au bout de 5 secondes environ (c'est à dire environ τ_c), l'amplitude de $\Delta A_{//}$ diminue, puisque la redistribution angulaire entre en compétition avec le processus de "Hole Burning". Les molécules retombant dans une autre direction, non-parallèle à la polarisation de la pompe, seront moins facilement "re-pompées". Cette redistribution angulaire (cis->trans) augmente ainsi l'anisotropie de la population "trans" (comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent); par contre, elle efface celle de la population "cis" (il n'y a plus de molécule parallèle à "pomper"). La lente décroissance de $\Delta A_{//}$ indique que la rotation des molécules est faible à chaque cycle de pompage.

Notre expérience ne nous permet pas, dans ce cas, de conclure sur le moment exact où a lieu la rotation. En effet, comme il faut beaucoup de cycles de pompage par molécule pour que la rotation soit sensible, nous ne pouvons pas dire si celle-ci a lieu durant la durée de vie du "cis", le retour thermique cis->trans, ni même la photo-isomérisation trans->cis: au premier "coup de pompe", la rotation est négligeable et les molécules "cis" sont alignées selon la polarisation de la pompe.

Pour un pompage de faible intensité (figure 5a):

L'intensité de la pompe, dans cette expérience n'est pas suffisante pour nous permettre d'observer ce phénomène: le "Hole Burning" est alors dominé par la redistribution angulaire car il n'y a pas assez de molécule pompée "d'un seul coup" dans un temps inférieur à τ_c. Cependant, la croissance rapide de $A_{//}$, au début du pompage, est surprenante: on s'attendrait logiquement à voir le signal augmenter en un temps de l'ordre d'une minute (temps qui correspond au temps de redistribution qui apparaît sur la figure 5e). Ce point reste à élucider.

Pour un pompage d'intensité intermédiaire (figure 5c):

L'évolution de $\Delta A_{//}$ est intermédiaire entre les évolutions à forte intensité et à faible intensité. Au début du pompage optique, nous pouvons distinguer l'effet du "Hole Burning", qui est très rapidement dominé par la redistribution angulaire.

Après l'extinction de la pompe, nous observons une décroissance très rapide de Am et une beaucoup plus lente de l'anisotropie. Comme pour les expériences réalisées avec une sonde à 480

nm, nous observons des décroissances qui ne sont pas mono-exponentielles, et qui sont plus longues que la durée de vie de l'état "cis".

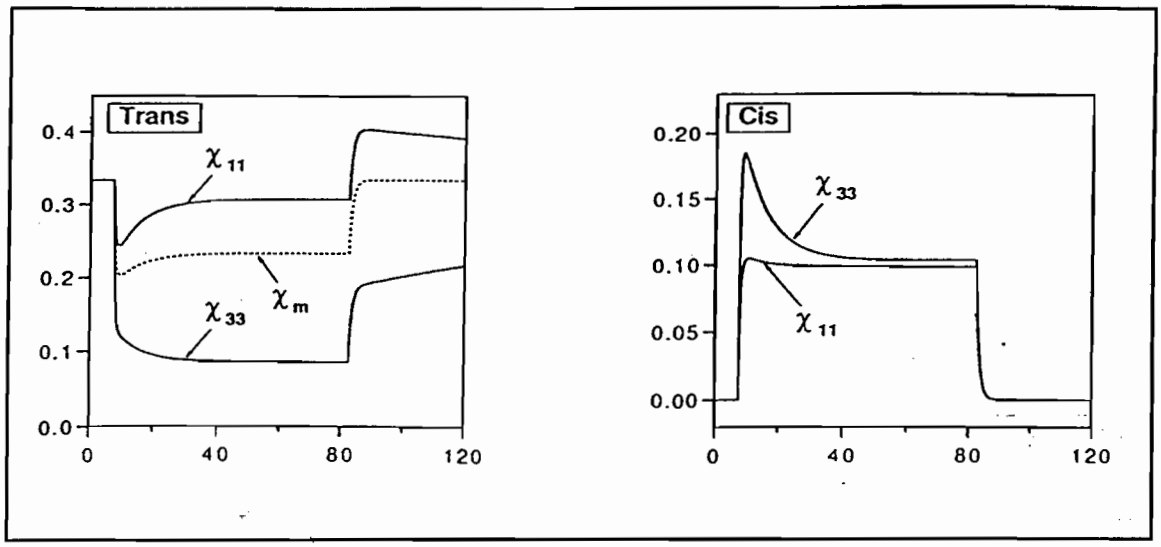


Figure 6: Susceptibilités dans l'état "trans" et l'état "cis" calculées grâce au modèle du paragraphe II.2.4.

Cette figure montre $\chi_{11}^{(1)}$ et $\chi_{33}^{(1)}$ dans l'état "trans" et l'état "cis" calculés grâce au modèle du paragraphe II.2.4. en supposant $\tau_c = 2{,}8\,s$, $\sigma_T.\Phi_{t\to c}.I.\tau_c = 1$, $D_T^{-1} = 2.D_C^{-1} = 10^3.\tau_c$ et une rotation faible lors de la rotation cis->trans (perte de 26% de l'alignement à chaque cycle de pompage, c'est à dire R_{22}=0,74). On voit que l'anisotropie de l'état "cis" disparaît lorsque la redistribution est achevée (si D_T=0, elle est rigoureusement nulle). Le fait que, pour les temps longs (ou les faibles intensités de la pompe), l'anisotropie à 360 nm soit du même signe que celle à 480 nm provient de la partie de l'absorption due à l'état "trans" (C_2 étant négligeable, nous mesurons: $\left(\sigma_{//}^T - \sigma_\perp^T\right).T_2\right)$.

Nous avons aussi réalisé ces expériences sur des échantillons de PMMA dopé avec du DR1. À 360 nm, celles-ci ne nous ont pas permis d'observer l'effet du "Hole Burning" au début du pompage même aux plus fortes intensités de la pompe que nous avons pu réaliser (45 mW sur $\varnothing = 3$ mm). Nous pouvons interpréter cela en constatant que les molécules tournent très vite lorsqu'elles sont simplement dissoutes dans le polymère: les constantes de temps de relaxation à la fin du pompage sont beaucoup plus faibles que dans le polymère greffé. Il en résulte que la distribution est beaucoup plus rapide et l'emporte beaucoup plus facilement sur le "Hole Burning".

Remarque:

Les échantillons de polymère greffé dilué dans le PMMA présentent une relaxation orientationnelle plus lente que les échantillons où le DR1 n'est pas greffé, cependant l'alignement n'est pas permanent. Dans le polymère greffé non-dilué, les mesures d'indice par Réflexion Totale Atténuée ont montré que l'anisotropie induite était permanente. Nous n'avons pu le vérifier par des

mesures de dichroïsme du fait de la trop forte densité optique des échantillons dont nous disposions.

IV. Conclusion

Ces expériences nous ont permis de faire une étude de l'isomère "cis". Notre discussion (à 480 et 360 nm) est en accord avec le modèle présenté pour cette molécule. Cependant, nous avons pu voir qu'une orientation nécessite plusieurs cycles "trans-cis-trans", puisque la rotation de la molécule est faible pour chacun des cycles. Malgré la nécessité de nombreux cycles, un alignement important peut être obtenu à l'aide de cette molécule (les cycles sont rapides). Par contre, du fait de la brièveté des cycles et de la faible rotation à chaque cycle, nous n'avons pas été en mesure de distinguer les trois processus qui interviennent dans la photo-isomérisation.

Il serait peut être possible de résoudre cette question en étudiant plus finement le dichroïsme de la forme "cis" dans le cas du DR1 dissous. Pour cela, il faut améliorer le montage dans plusieurs directions:

-réduire le pompage par la sonde (sonde en impulsions brèves),

- étudier simultanément l'absorption à plusieurs longueurs d'onde, car, actuellement, les mesures à 360 nm et à 480 nm sont faites successivement et il faut changer de point sur l'échantillon (à cause de l'effet mémoire), d'où une grande difficulté à faire des mesures quantitatives,

- améliorer le temps de mesure du montage pour voir plus précisément le comportement pour des temps inférieurs à τ_c.

Toutes ces améliorations sont en cours de réalisation sur un nouveau dispositif (sonde polychromatique pulsée). En attendant, nous montrerons sur le système Spiropyrane-Mérocyanine que la longue durée de vie du photo-isomère permet d'obtenir des informations sur les mécanismes de rotation des molécules dans un polymère.

Chapitre 4:
- Étude de l'orientation de molécules de -
- Spiropyrane et Spirooxazine -

Nos études se sont focalisées sur des molécules qui présentent à la fois une non-linéarité optique du second ordre et du photochromisme. La combinaison de ces deux propriétés apporte des fonctionnalités intéressantes à nos matériaux.

Premièrement, le photochromisme induit un changement chimique réversible entre deux espèces possédant des hyperpolarisabilités moléculaires différentes. Ce phénomène offre ainsi la possibilité de moduler ou commuter les propriétés optiques non-linéaires du film.

Deuxièmement, la réaction photochimique (photo-isomérisation) induit un changement d'orientation de la molécule. Nous pouvons alors orienter ces molécules de façon à obtenir un arrangement non-centrosymétrique, nécessaire à l'obtention d'un matériau actif en optique non-linéaire du deuxième ordre.

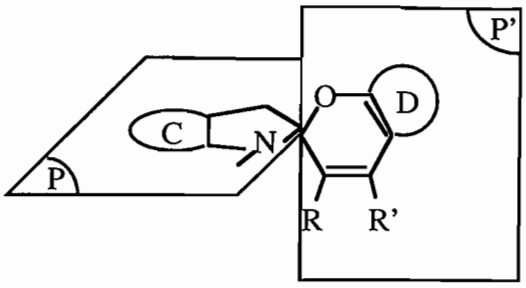
Nous présentons, dans le paragraphe qui suit, deux systèmes photochromiques que nous avons étudiés. Ces deux systèmes ont été utilisés pour étudier plus en détail les mécanismes d'orientation photo-assistée.

Nous avons vu, avec la molécule de DR1, que la combinaison d'un pompage optique et d'un champ électrique statique permet d'orienter ces molécules dans un film de PMMA: la mobilité des molécules est créée par la réaction photochimique; ainsi, l'orientation a lieu à température ambiante.

Bien que les mécanismes d'isomérisation puissent être différents pour chaque molécule, l'étude présentée dans ce chapitre montera que la méthode d'orientation photo-induite peut être généralisée à des molécules photo-isomérisables autres que les dérivées de l'azobenzène. Cette étude nous apportera des informations nouvelles sur les mécanismes d'orientation moléculaire.

I. Présentation des systèmes étudiés

Notre étude s'est attachée à des molécules appartenant à la famille des Spiropyranes et Spirooxazines. Celles-ci sont étudiées dans une matrice de PMMA. Les Spiropyranes sont constitués principalement d'un groupement benzopyrane et d'un groupement hétérocyclique. Les deux groupements sont reliés par un carbone.



Le groupement benzopyrane est dans le plan P' et le groupement hétérocyclique est dans le plan P. Ainsi, de part sa structure, la molécule n'est pas plane: les deux parties qui la composent se trouvent dans deux plans perpendiculaires.

Il en résulte une délocalisation d'électrons peu importante et donc un β faible. Ces molécules sont typiquement transparentes avec un maximum d'absorption dans le proche ultra-violet, à 360 nm environ. Par irradiation à cette longueur d'onde, la molécule se transforme en une molécule colorée (bleue) que l'on nomme Photomérocyanine. Cette dernière présente une bande d'absorption importante dans le visible (son maximum est situé à 580 nm environ). La réaction inverse (forme ouverte -> forme fermée) peut se faire soit thermiquement, soit par irradiation dans la bande visible du photo-produit. La formule générale de ces molécules est la suivante:

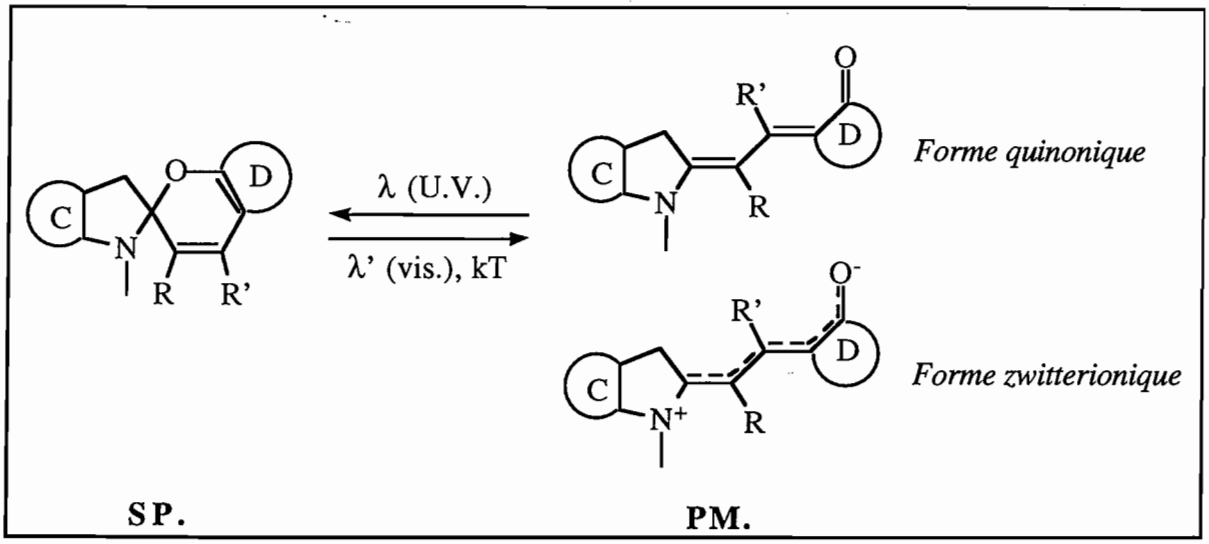


Figure 1: Formules générale des molécules (SP. désigne les molécules de Spiropyrane et PM. désigne les molécules de Photomérocyanine).

où C et D sont des cycles aromatiques ou des hétérocycles conjugués et R, R' des substituants divers. D'autres molécules de la même famille peuvent avoir un atome O ou S à la place de l'azote. Sous l'action d'un rayonnement U.V., le cycle pyranique de la molécule (SP.) s'ouvre pour donner un composé coloré (PM.).

Ce schéma nous permet de voir que la molécule de Photomérocyanine possède un moment dipolaire qui va nous permettre de l'orienter sous champ électrique. La forme ouverte possède, de plus, une hyperpolarisabilité importante (du fait de la présence simultanée des formes quinoniques et zwitterioniques de la molécule de Photomérocyanine), nécessaire en optique non-linéaire quadratique (celle de la forme fermée est négligeable).

Signification des abréviations: (utilisées sur la figure 2)

- SPI: 6-nitro-1',3',3'-triméthylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline,
- SNO 1: 1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]naphtoxazine],
- SNO 2: 1,3,3,4,5-pentaméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]naphtoxazine],
- SNO 10: 1,3,3-triméthyl-6'-pipéridinylspiro[indoline-2,3'-[3H]naphtoxazine],
- SPO: 1,3-dihydro-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]napht[2,1b][1,4]oxazine].

Les formules développées des molécules étudiées sont représentées sur la figure 2.

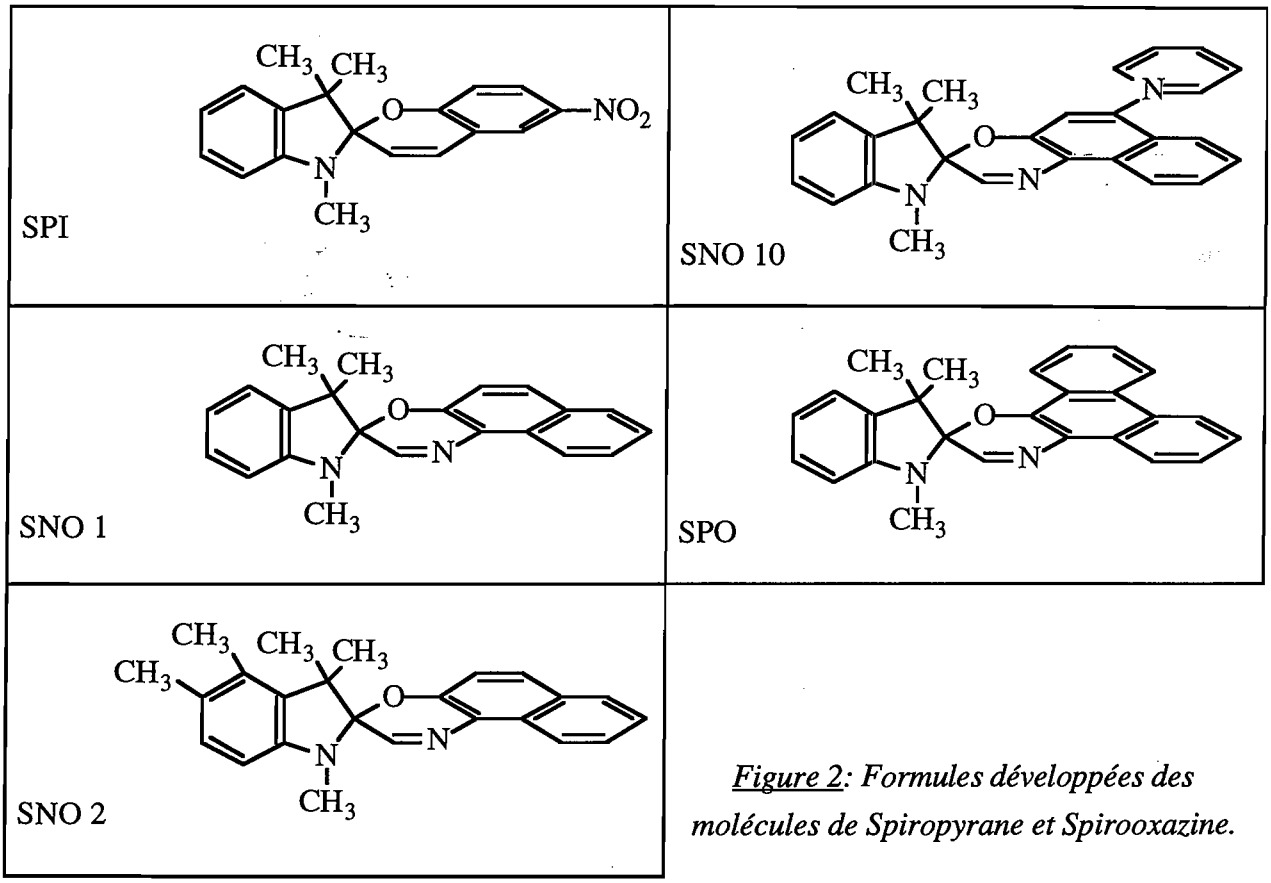


Figure 2: Formules développées des molécules de Spiropyrane et Spirooxazine.

Présentation de la molécule de Spiropyrane (SPI.):

L'éclairement dans l'ultra-violet est utilisé pour activer l'opération d'ouverture de la molécule de Spiropyrane. Cependant, nous pouvons remarquer, sur le spectre d'absorption (figure 3), que dans cette région, les deux formes de la molécule absorbent. Ainsi, la réaction photochimique se produit dans les deux sens: Spiropyrane -> Photomérocyanine et Photomérocyanine -> Spiropyrane. Les rendements quantiques de conversion (c'est à dire la probabilité de conversion d'une forme de la molécule vers une autre), dans du PMMA, sont [1]:

à 372 nm: - $\Phi_{PM \to SP} = 0,023$,
- $\Phi_{SP \to PM} = 0,135$.

Nous présentons, sur la figure 3, le spectre d'absorption de la molécule de Spiropyrane avec la courbe de dispersion correspondante. Cette dernière est obtenue à l'aide des relations de Kramers-

Kronig; ces relations permettent de déterminer la partie réelle de la susceptibilité $\chi(\nu)$ à partir de sa partie imaginaire et inversement:

$\chi(\nu)=\chi'(\nu)+i.\chi''(\nu)$ est la susceptibilité en fonction de la fréquence caractérisant le matériau. Les relations de Kramers-Kronig se traduisent ainsi:

$$\chi'(\nu)=\frac{1}{\pi}.P.\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\chi''(\nu')}{\nu'-\nu}.d\nu' \quad \text{et} \quad \chi''(\nu)=\frac{1}{\pi}.P.\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\chi'(\nu')}{\nu'-\nu}.d\nu' \qquad (4.1)$$

(P signifie: valeur principale de l'intégrale au sens de Cauchy). La fonction $\chi'(\nu)$ représente la courbe de dispersion alors que $\chi''(\nu)$ représente la courbe d'absorption. Le programme de Didier Riehl que nous avons utilisé pour déterminer $\chi''(\nu)$ calcule en tout point l'intégrale définie par l'équation (4.1).

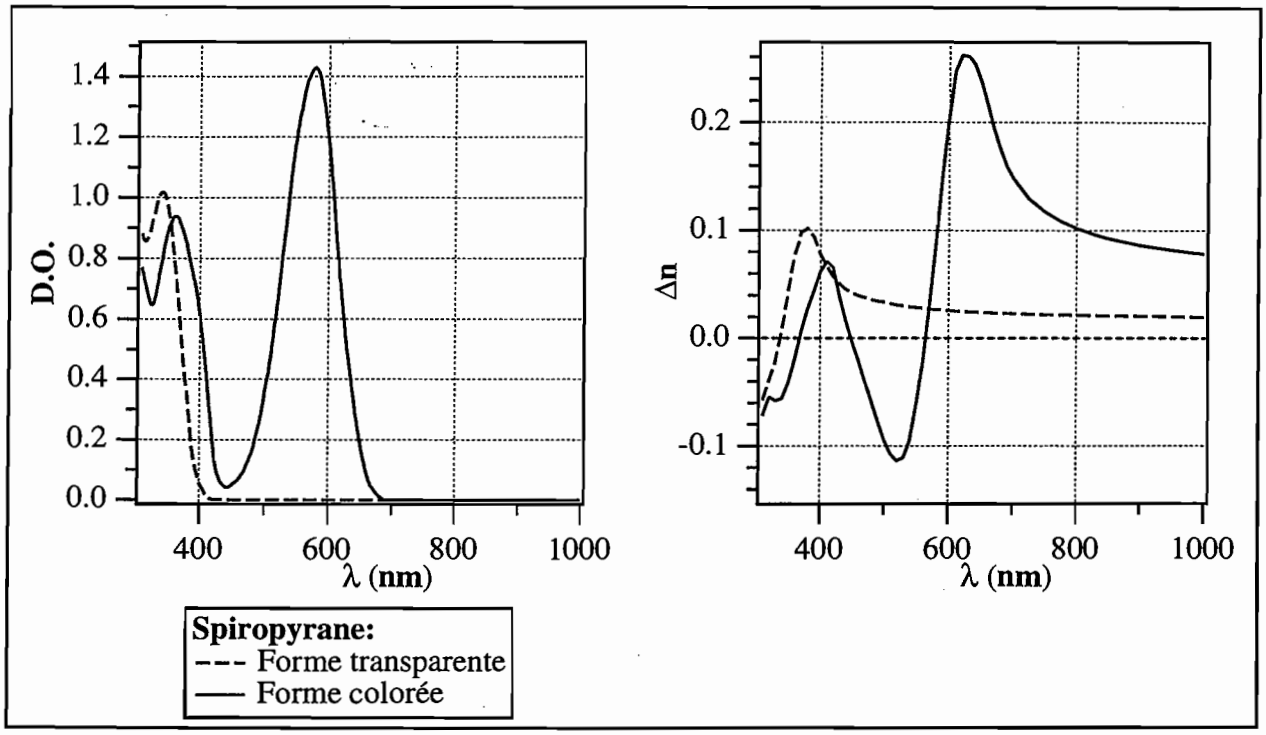


Figure 3: Spectre d'absorption (caractérisée par la densité optique: D.O.) et courbe de dispersion (caractérisée par sa variation d'indice par rapport à celui du PMMA) des molécules de Spiropyrane.

II. Orientation des molécules de Spiropyrane

L'association d'un pompage optique et d'un champ électrique permet d'obtenir une orientation moléculaire. Celle-ci peut être observée par la mesure des effets électro-optiques et, plus particulièrement, par la mesure du coefficient r_{33}. En suivant l'évolution de ce coefficient nous pourrons observer l'évolution de l'état d'orientation de l'échantillon pour différentes expériences. La comparaison de celles-ci nous donnera un premier élément de réponse sur le moment du cycle où a lieu l'orientation.

II.1. Méthodes de mesure

Le but de notre travail s'appuie sur l'étude de l'évolution de l'orientation moyenne des molécules de Photomérocyanine pendant l'application du champ électrique et du pompage optique. Pour cela, il est nécessaire d'étudier, dans le temps, la population en molécules de Photomérocyanine (N_{PM}) et le coefficient électro-optique Pockels ($r_{33}(t)$).

D'après la courbe de dispersion de la figure 3, nous remarquons que la mesure de la variation d'indice à 829 nm correspond essentiellement à la variation de la population "Photomérocyanine": l'étude des variations de l'indice moyen $\bar{n}$ permet donc de connaître la dynamique de création des molécules.

En raison de l'anisotropie que peuvent créer le pompage et le champ électrique, la mesure de l'indice moyen $\bar{n} \propto N_{PM} = A_0$ nécessite la mesure des trois indices (ou tout au moins de deux: n_z et $n_y=n_x$). Il est donc nécessaire de mesurer la position angulaire d'au moins deux modes TE et deux modes TM. De plus, la mesure du coefficient r_{33} requiert la connaissance des valeurs de Δn_z aux fréquences Ω et 2Ω; ces valeurs nécessitent elles-mêmes l'enregistrement de la modulation de réflectivité d'au moins deux modes TE et deux modes TM. Finalement, pour la mesure de $\bar{n}(t)$ et $r_{33}(t)$, nous avons besoin d'enregistrer la position angulaire φ_m et la modulation $\Delta R(\varphi_m)$ des quatre modes au minimum. Sachant que l'enregistrement d'un pic de réflectivité et des modulations associées nécessite 3 à 4 minutes pour un seul mode, il est clair qu'une mesure complète n'est pas possible en régime transitoire. Dans le paragraphe II.5., nous décrivons une méthode d'interpolation que nous avons employée pour contourner cette difficulté et avoir une idée de l'évaluation de l'anisotropie. Pour l'étude dynamique présentée maintenant, nous avons sacrifié un peu la rigueur pour augmenter la résolution temporelle.

Nous avons signalé, dans le chapitre 2, que les modes TM de forte incidence sont très sensibles aux variations de l'indice n_z. Ainsi, la mesure de φ_m et $\Delta R(\varphi)$ de ce mode nous permet d'évaluer approximativement les valeurs de n_z et r_{33}. Nous avons donc choisi d'enregistrer de façon répétitive $R(\varphi)$ et $\Delta R(\varphi)$ autour du sommet du mode TM, ce qui nous donne une valeur (pour φ et ΔR) toutes les 3 minutes. r_{33} est calculé à posteriori en comparant les courbes $\Delta R(\Omega)$ à la dérivée numérique de la courbe R correspondante (cf. chapitre 2). Dans les parties de la transitoire où l'évolution est rapide, le glissement du mode pendant les 3 minutes d'enregistrement fausse le calcul numérique de la dérivée: la dérivée "instantanée" $dR/d\varphi$ qui gouverne la modulation est différente de la dérivée apparente sur l'enregistrement de $R(\varphi)$. Nous avons partiellement corrigé cette erreur suivant une méthode donnée en annexe. Toutes les courbes que nous présentons dans le paragraphe II.2. ont été obtenues de cette manière. La résolution temporelle de nos expériences reste donc au mieux de l'ordre de 3 minutes: nous ne pourrons pas voir les phénomènes se produisant à très courts instants.

Lorsqu'un état stationnaire est presque atteint, la mesure systématique (toutes les 3 minutes) n'est plus nécessaire; nous pouvons donc prendre le temps d'acquérir la position angulaire ainsi que la modulation de la réflectivité de deux modes TE et deux modes TM. Ces mesures nous permettent alors de mesurer plus précisément les indices, l'épaisseur et les susceptibilités (électro-

optiques et électro-mécaniques) de notre matériau et en particulier l'anisotropie créée par l'application du champ électrique et du pompage optique. Lorsqu'une telle mesure est possible à la fin d'une transitoire, elle permet de calibrer les résultats approximatifs obtenus avec le seul mode TM dans la partie rapide. Dans le paragraphe II.5., nous présentons une expérience précisant l'anisotropie et les différentes composantes de $\chi^{(2)}$, au détriment de la résolution temporelle.

II.2. Expériences

Nous avons réalisé trois séries d'expériences qui diffèrent suivant le moment où nous appliquons le pompage optique, par rapport au champ électrique. Nous comparons, alors, l'efficacité d'orientation des molécules pour ces trois expériences.

La première, que nous appelons M1, correspond à un pompage optique alors que le champ électrique est appliqué: la photo-isomérisation a lieu sous champ électrique.

La deuxième expérience, appelée M2, correspond à un pompage optique réalisé juste avant l'application du champ électrique. Les molécules de Photomérocyanine sont donc créées avant l'opération d'orientation par champ électrique.

Enfin, la troisième expérience (M3) est une variante de l'expérience M2 dans laquelle nous laissons un délai de 2 heures entre le pompage optique et l'application du champ électrique.

La chronologie de ces différentes expériences est représentée par le schéma suivant:

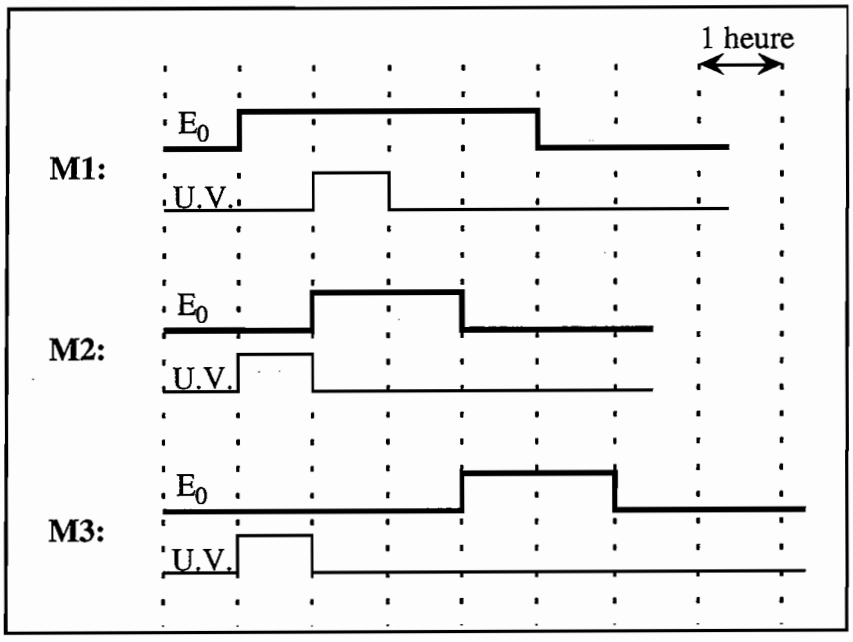


Figure 4: Chronologie des trois expériences.

Pour chaque expérience, nous appliquons, entre les deux électrodes, une tension V_0=50 V superposée à une tension modulée V_1=±15 V à la fréquence Ω=2 kHz. L'épaisseur des échantillons utilisés pour ces expériences est d'environ 1,45 µm; le champ statique E_0 est alors de l'ordre de 35 MV/m.

Le pompage optique est réalisé à l'aide de la raie 365 nm d'une lampe à vapeur de mercure (la raie est isolée grâce à un verre de Wood, placé devant la lampe). Cette lumière n'est pas polarisée,

son vecteur polarisation est aléatoire dans le plan de l'échantillon (équivalent, pour le pompage, à une lumière polarisée circulairement). Le pompage se fait à travers la contre-électrode d'or de 260 Å d'épaisseur, sous incidence normale.

Avant de réaliser les différentes expériences (M1, M2 ou M3), nous effectuons une expérience préliminaire qui nous permet d'obtenir un signal de modulation de référence (à Ω). Il s'agit, en fait, d'appliquer uniquement un champ statique sur notre échantillon (pas de pompage optique).

Lorsque nous appliquons le champ statique seul, un signal de modulation (à Ω) apparaît instantanément, puis augmente lentement au cours du temps (voir le signal référence pour chaque courbe). De façon formelle, le signal détecté à Ω est proportionnel à (cf. chapitre 2):

$$\chi^{(2)} + 2.E_0.\chi^{(3)} \qquad (4.2)$$

Le signal détecté à 2Ω nous permet d'évaluer le terme $\chi^{(3)}$; ainsi, nous déterminons la contribution de ce terme dans le signal détecté à Ω. Toutes nos mesures ont montré que cette augmentation rapide du signal-référence est entièrement due au terme $\chi^{(3)}$. Par contre, la croissance lente du signal est due à la polarisation du matériau (apparition d'un "petit $\chi^{(2)}$"). Comme la molécule de Spiropyrane ne possède ni forte hyperpolarisabilité (β), ni fort moment dipolaire, nous pouvons penser que cette légère polarisation est essentiellement due au polymère.

Lorsque nous enlevons le champ statique, le signal décroît très rapidement. En effet, en l'absence de champ statique, le signal détecté à Ω se réduit au terme $\chi^{(2)}$ du matériau qui - nous venons de le voir - est faible. Ce signal de faible amplitude qui subsiste demande plusieurs heures pour disparaître complètement. Cette lente décroissance est le symétrique de la lente croissance observée durant l'application du champ électrique; elles correspondent à l'orientation et à la désorientation du polymère.

L'expérience-référence est réalisée la veille de chacune des expériences de façon à laisser le polymère relaxer durant la nuit. Pour la référence de l'expérience M1, le champ électrique est appliqué pendant 4 heures alors que pour la référence des expériences M2 et M3, il n'est appliqué que durant 2 heures.

Durant les expériences proprement dites, nous observons l'évolution de:

- la position angulaire du mode TM le plus rasant,
- l'amplitude de modulation de ce mode, détectée à la fréquence Ω (=2 kHz).

En soustrayant l'amplitude de modulation de référence $\left(\Delta R_{TM}(\text{réf.})\right)$ de celle obtenue pour chaque expérience $\left(\Delta R_{TM}(\text{exp.})\right)$, nous supprimons la contribution du $\chi^{(3)}$ et du $\chi^{(2)}$ du polymère et des molécules "non-pompées" (à 2Ω, le signal $\chi^{(3)}$ ne varie pas sensiblement avec le pompage). Ainsi, nous obtenons un signal de modulation dR_{TM} entièrement dû au $\chi^{(2)}$ des molécules récemment créées par le pompage (molécules de Photomérocyanine):

$$dR_{TM} = \Delta R_{TM}(\text{réf.}) - \Delta R_{TM}(\text{exp.}) \propto \chi^{(2)}_{PM}$$

Comme nous l'avons vu plus haut, le déplacement du mode TM rasant, $\Delta\varphi_{TM}$, permet d'évaluer approximativement la variation de l'indice n_z qui est proportionnel à la susceptibilité linéaire $\chi_{33}^{(1)}$ (cf. chapitre 1); ce qui nous donne:

$$\Delta n_z \propto A_0 + 2.a.A_2 \qquad (4.3)$$

A_0 et A_2 sont les paramètres d'ordre 0 et 2 (incluant la population) et a est l'anisotropie de la molécule de Photomérocyanine.

Toutes les mesures (cf. § II.5.) ont montré que l'anisotropie créée par le pompage optique est très faible (sans doute parce que la molécule de Spiropyrane est peu anisotrope et que le pompage est peu sélectif angulairement); donc $A_2 << A_0$ et nous avons approximativement:

$$\Delta n_z \approx \Delta\bar{n} \propto A_0 = N_{PM}$$

Par conséquent, en divisant le signal dR_{TM} par $\Delta\varphi_{TM}$ $(\propto N_{PM})$, nous obtenons un signal représentant le taux d'orientation par molécule Photomérocyanine:

$$\left(\Delta R_{TM}(\text{réf.}) - \Delta R_{TM}(\text{exp.})\right)/\Delta\varphi_{TM} \qquad (4.4)$$

Ce signal (qui est approximativement proportionnel à $\langle\cos^3\theta\rangle$) nous donne une indication sur l'aptitude de ces molécules à s'orienter sous champ; il constitue ainsi l'élément de comparaison pour nos différentes expériences.

II.2.1. Expérience M1

Dans cette expérience, le pompage optique a lieu une heure après l'application du champ et dure une heure. Après l'arrêt du pompage optique, nous attendons deux heures avant de supprimer le champ électrique. Enfin, nous observons l'évolution des différents signaux pendant encore deux heures environ (figure 5).

• *Déplacement du mode*:

Tant que nous n'éclairons pas l'échantillon, aucun déplacement du mode n'est observé. Par contre, à partir du moment où le pompage optique est effectué, nous observons un déplacement très rapide du mode vers les fortes incidences. Ce phénomène indique l'apparition rapide de molécules de Photomérocyanine. Au bout d'une vingtaine de minutes (dans le cas d'un échantillon de concentration 5%: cas de la figure 5), le mode se stabilise, le signal a atteint un état d'équilibre: toutes les molécules susceptibles d'être transformées en molécules de Photomérocyanine l'ont été. Nous remarquons, d'ailleurs, que la zone éclairée est devenue bleu foncé.

Lorsque nous arrêtons le pompage optique, nous observons un retour lent du mode vers sa position initiale. Ce qui exprime le retour des molécules de Photomérocyanine vers l'état Spiropyrane. Comme l'échantillon n'est pas éclairé il s'agit d'un retour thermique des molécules. Nous analyserons en détail cette transitoire dans le paragraphe II.3.2. mais nous remarquons dès

maintenant qu'elle dure plusieurs heures et qu'elle est d'autant plus rapide que la concentration est faible (figures 6 à 8).

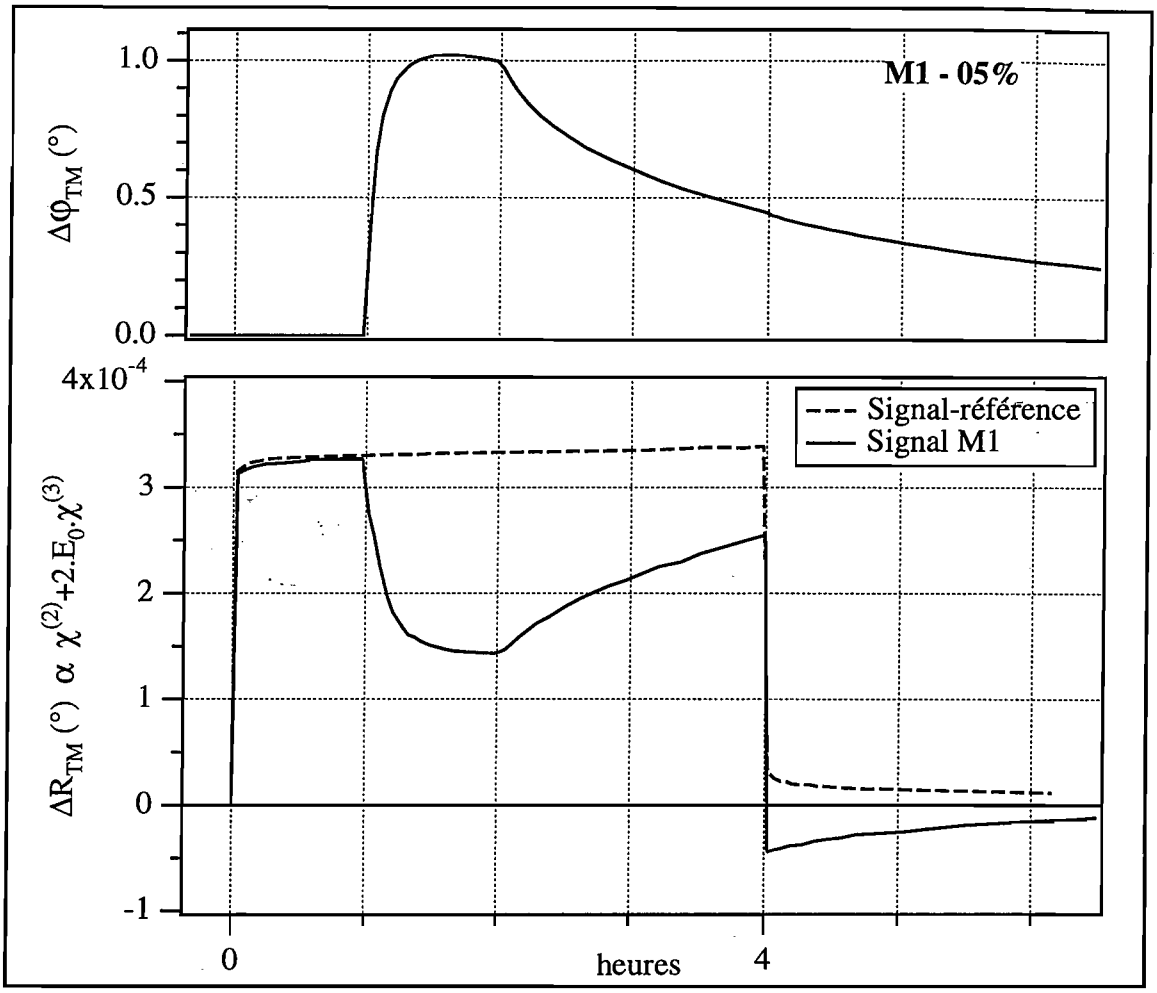


Figure 5: Courbes obtenues pour une expérience faite sur un échantillon dont la concentration est de 5% en masse par rapport au polymère. Nous présentons: la variation de la position angulaire du mode TM rasant ($\Delta\varphi_{TM}$), la variation du signal de modulation sans pompage optique (signal référence) et avec pompage optique (signal M1).

• *Évolution de la modulation (à Ω):*

Tant qu'il n'y a pas de pompage optique, l'évolution de la modulation est identique à celle du signal-référence. Par contre, lorsque l'échantillon est éclairé, nous observons une diminution importante de l'amplitude du signal qui se stabilise au bout d'une trentaine de minutes. Dans le cas d'échantillons dont la concentration est plus importante (10% et 25%), au delà de la diminution d'amplitude, le signal change de signe (nous avons regroupé, sur les figures 6 à 8, les différentes courbes obtenues pour les trois expériences et différentes concentrations). Sous l'effet du champ statique, les molécules de Photomérocyanine s'orientent et créent un signal de type $\chi^{(2)}$, de signe opposé à $E_0.\chi^{(3)}$ (et au petit $\chi^{(2)}$ du PMMA). Il est évident que plus la concentration de l'échantillon est importante, plus le nombre de molécules susceptibles de s'orienter est important; le signal $\chi^{(2)}$ sera donc d'autant plus important (en valeur absolue). Il peut même être plus

important que le terme $2.E_0.\chi^{(3)}$; dans ce cas, nous observons un changement de signe de la modulation.

Lorsque le champ électrique est supprimé, nous observons une chute brutale de l'amplitude du signal qui devient même négative. Ce signal est dû au $\chi^{(2)}$ qui subsiste dans le matériau quand le terme $2.E_0.\chi^{(3)}$ a disparu; il est donc normal qu'il soit négatif. Nous assistons ensuite à la relaxation lente de l'orientation des molécules.

Remarques:

- Le signe négatif de $\chi^{(2)}$ (en supposant $\chi^{(3)}>0$) est en accord avec les calculs théoriques sur les molécules de type Photomérocyanine qui donnent $\vec{\mu}.\vec{\beta}<0$ [1].
- La contribution des molécules de Spiropyrane au $\chi^{(3)}$ et au "petit $\chi^{(2)}$" du signal-référence semble faible comparée à celle du PMMA (comparaison avec des échantillons de PMMA pur); ce qui n'est pas surprenant si nous nous référons aux calculs théoriques.

II.2.2. Expériences M2 et M3

Pour ces deux expériences, nous constatons une évolution identique dans le déplacement du mode. L'évolution du signal de modulation des deux expériences présente une évolution différente de celle qui est observée pour l'expérience M1.

Comme dans le cas de l'expérience M1 et comme pour les expériences de référence, nous observons une augmentation rapide du signal lorsque le champ électrique est appliqué, du fait de la contribution du signal $\chi^{(3)}$. Mais aussitôt après, le signal commence à décroître, ce qui traduit la création de $\chi^{(2)}$ par rotation progressive des molécules (nous rappelons que la contribution de ce signal est négative). Comme la résolution temporelle de nos dynamiques est de 3 minutes, il est normal que nous ne pouvons pas voir le signal M2 ou M3 atteindre le signal-référence. Après une heure pour l'échantillon à 10% et quelques minutes pour celui à 5%, le signal $\chi^{(2)}$ commence à décroître (pour l'échantillon à 25% l'attente de deux heures n'est pas suffisante pour l'observer). Pour expliquer la croissance puis la décroissance de $\chi^{(2)}$ il faut rappeler que, dans ces deux expériences, lorsque le champ est présent, le pompage a déjà eu lieu. Par conséquent, le nombre de molécules de Photomérocyanine est en train de décroître (cf. évolution du déplacement du mode). Au début, nous observons une augmentation du signal $\chi^{(2)}$ parce qu'un nombre croissant de molécules de Photomérocyanine s'orientent sous l'effet du champ électrique. À partir du moment où toutes les molécules de Photomérocyanine sont orientées, le signal $\chi^{(2)}$ ne peut plus augmenter en valeur absolue parce que la population de Photomérocyanine est en constante diminution; cela explique l'inversion dans l'évolution de la courbe.

Selon la concentration de l'échantillon, cette évolution en deux étapes est plus ou moins accentuée (cf. figures 7 et 8).

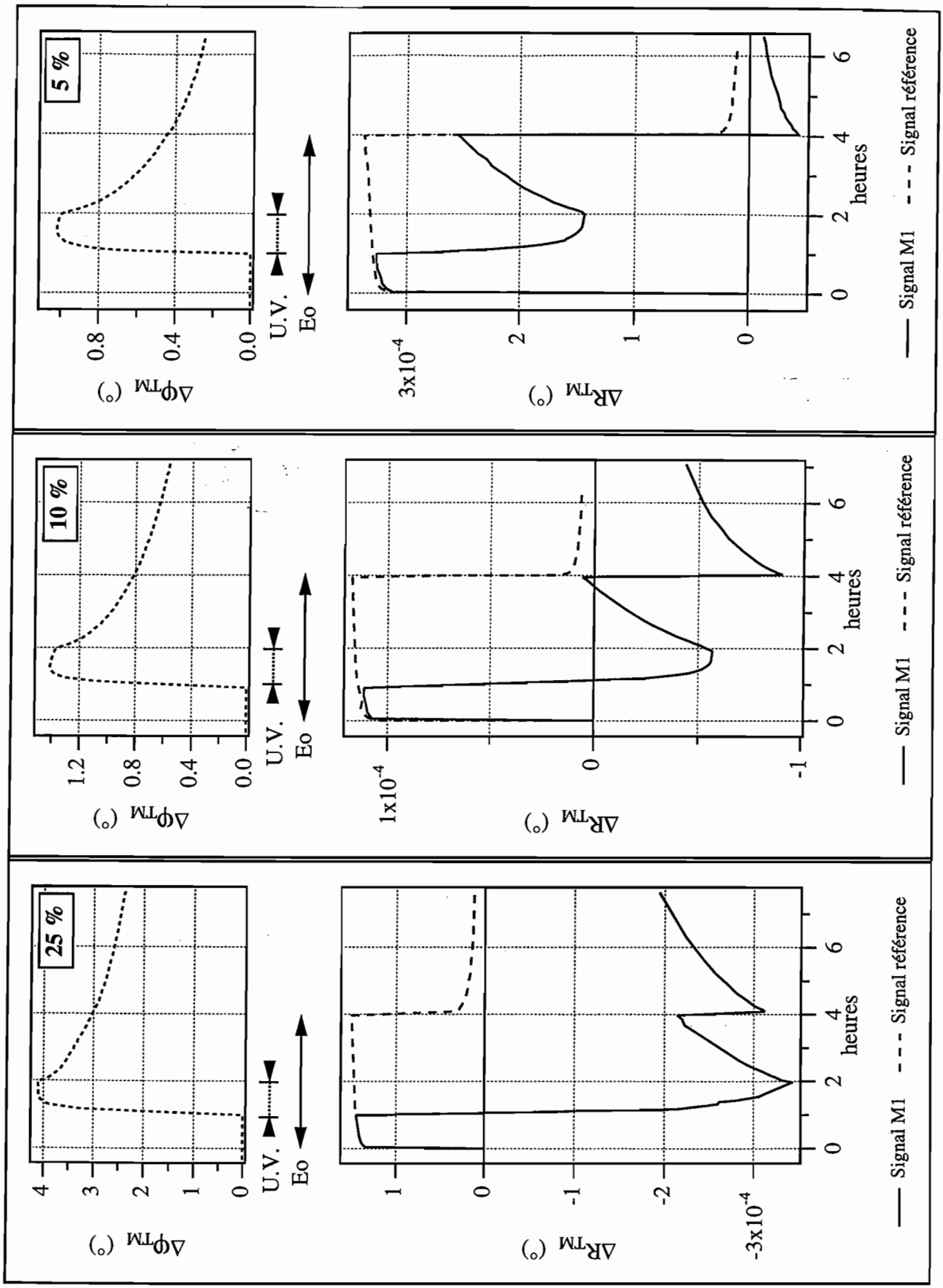


Figure 6: Expérience M1 pour des échantillons de Spiropyrane de concentrations différentes: 5%, 10% et 25%.

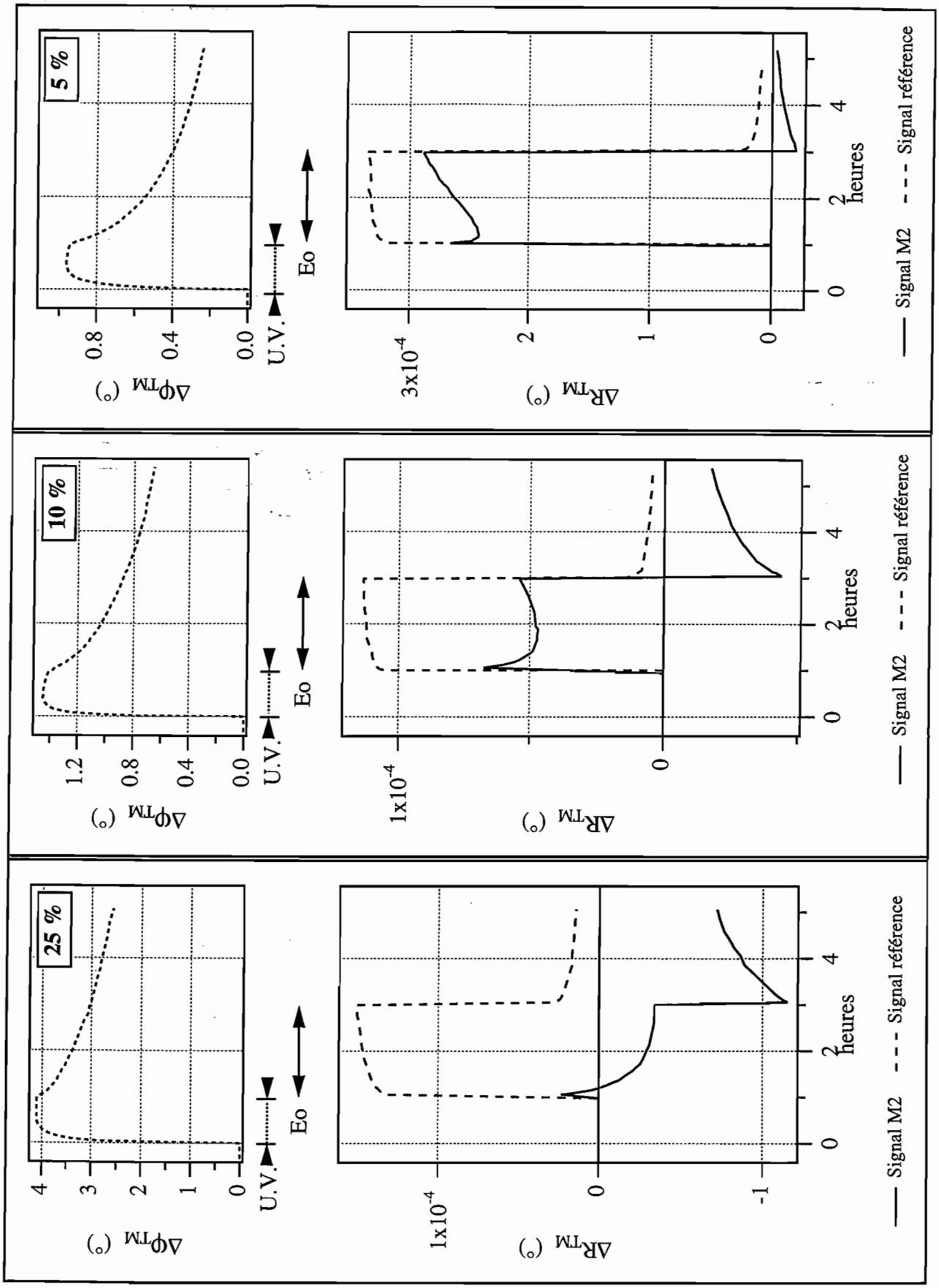


Figure 7: Expérience M2 pour des échantillons de Spiropyrane de concentrations différentes: 5%, 10% et 25%.

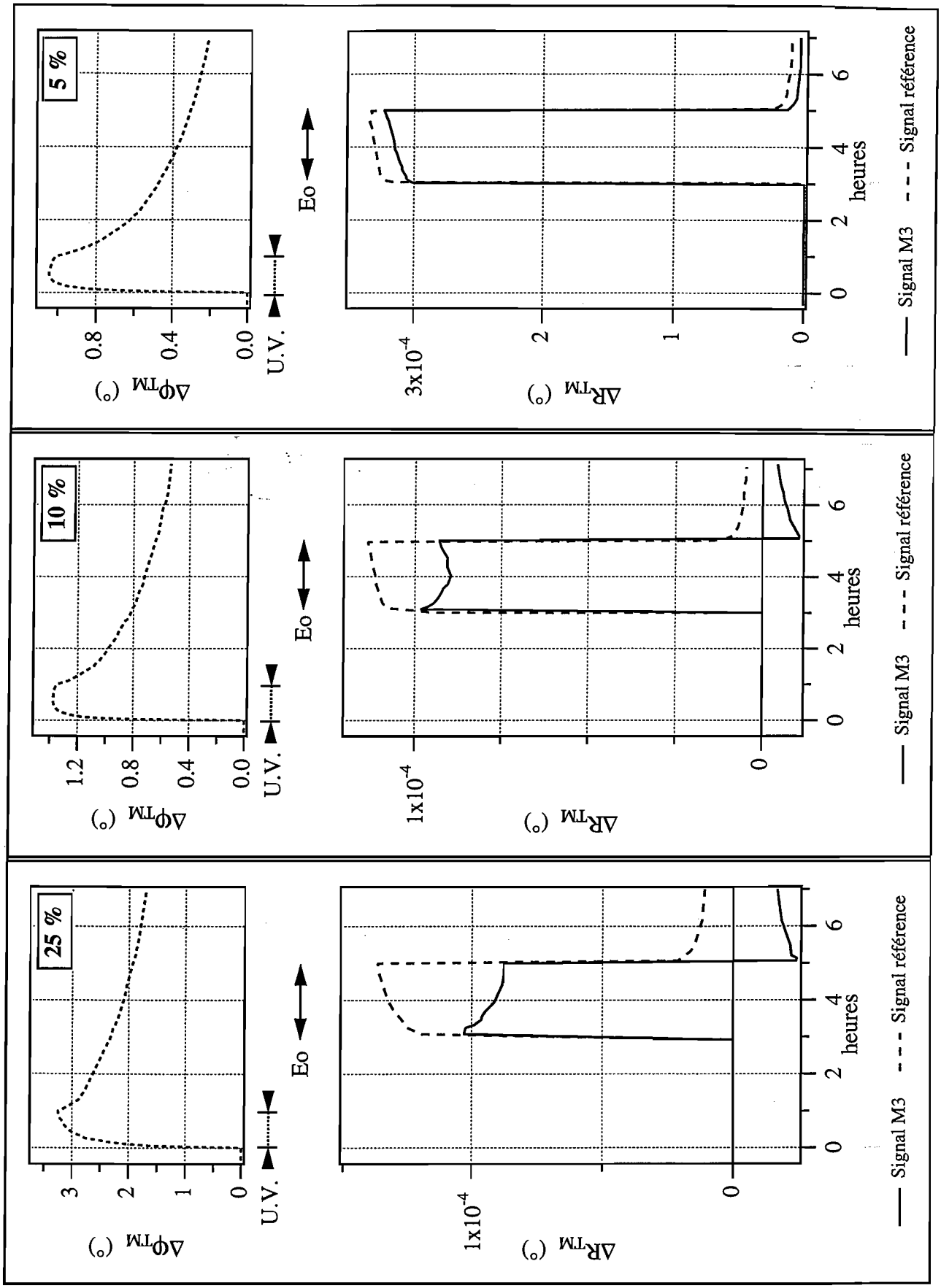


Figure 8: Expérience M3 pour des échantillons de Spiropyrane de concentrations différentes: 5%, 10% et 25%.

II.2.3. Taux d'orientation par molécule

La figure 9 donne les courbes représentant le taux d'orientation par molécule dans le cadre des trois expériences, pour différentes concentrations des échantillons. Nous rappelons qu'il s'agit du rapport du signal $\chi^{(2)}$ des molécules de Photomérocyanine et du déplacement du mode, lui-même proportionnel à la population (cf. équation (4.4)). Nous analysons ces résultats en ne tenant pas compte de la concentration, puisque l'allure de ces différentes courbes est la même, quelle que soit la concentration. Dans la suite de ce chapitre, nous appelons Tx1 le signal correspondant au taux d'orientation de l'expérience M1, Tx2 et Tx3 ceux qui correspondent aux expériences M2 et M3.

• *Pour l'expérience M1*:

Au début du pompage optique, au temps t=0, nous observons une forte croissance du signal Tx1 qui indique une forte orientation des molécules créées. Le signal Tx1 atteint un état d'équilibre en fin de pompage (peu visible pour la concentration 25%, mais très net pour les deux autres concentrations).

À l'arrêt du pompage optique une petite augmentation supplémentaire de Tx1 semble indiquer que le pompage optique limite l'orientation: il y aurait compétition entre l'orientation par le champ électrique et celle que provoque la lumière. En effet, rappelons que le rendement quantique de conversion (ou probabilité de conversion) Photomérocyanine -> Spiropyrane dans l'ultra-violet n'est pas négligeable même s'il est six fois moins important que la conversion inverse ($\Phi_{PM\to SP} = 0{,}023$ et $\Phi_{SP\to PM} = 0{,}135$ à 372 nm) [1] mais il n'est pas nul. Par conséquent, des molécules de Photomérocyanine sont "re-pompées" vers l'état Spiropyrane. Ce phénomène de pompage rétroactif est sans doute responsable du ralentissement de la croissance du signal Tx1; mais s'agit-il d'un pompage angulairement sélectif?

Un raisonnement très simple nous permet d'affirmer que ce pompage rétroactif est sélectif; en effet, dans le chapitre 1 nous avons montré que:

$$\chi^{(2)}_{333} = \frac{N}{5}.\left\{2.A_3.\left(\beta_{//} - 3.\beta_{\perp}\right) + 3.A_1.\left(\beta_{//} + 2.\beta_{\perp}\right)\right\} \qquad \text{(équation (1.34)}$$

$$\chi^{(1)}_{33} = \frac{N}{3}.\left\{2.A_2.\left(\alpha_{//} - \alpha_{\perp}\right) + A_0.\left(\alpha_{//} + 2.\alpha_{\perp}\right)\right\} \qquad \text{(équation (1.21)}$$

Comme $A_2 << A_0$ et en considérant que l'orientation est faible ($A_3 << A_1$), nous simplifions ces équations sous la forme suivante:

$$\chi^{(2)}_{333} = \frac{3.N}{5}.A_1.\left(\beta_{//} + 2.\beta_{\perp}\right) \text{ et } \chi^{(1)}_{33} = \frac{N}{3}.A_0.\left(\alpha_{//} + 2.\alpha_{\perp}\right)$$

Puisque le taux d'orientation par molécule(Tx) est proportionnel au rapport $\chi^{(2)}_{333}/\chi^{(1)}_{33}$, nous avons: $Tx \propto A_1/A_0$ soit $Tx \propto \langle\cos\theta\rangle$ (θ correspond à l'angle que fait la molécule avec l'axe z).

Ainsi, le signal Tx est ralenti dans sa croissance si les molécules "re-pompées" ont un "cosθ" proche de 1; est accéléré dans sa croissance si elles ont un "cosθ" proche de 0 (la fonction de distribution se "creuse" au voisinage de θ=0). Si c'est bien le pompage inverse qui limite l'orientation, il faut admettre que le dipôle de transition dans l'ultra-violet de la molécule de Photomérocyanine est perpendiculaire à son moment dipolaire permanent puisque la pompe est polarisée dans le plan {x,y}.

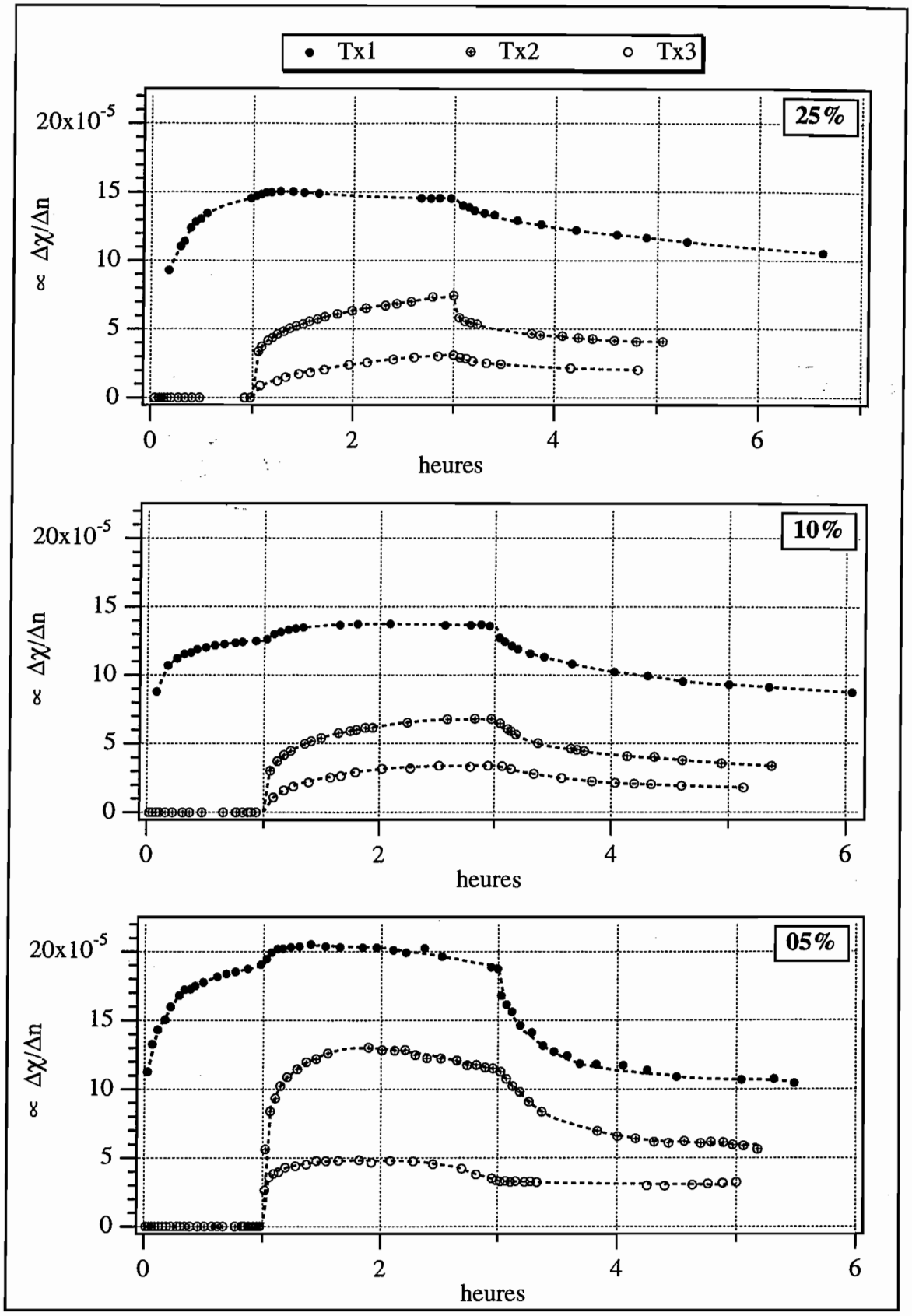


Figure 9: Taux d'orientation par molécule pour les trois types d'expériences.
Les figures sont classées selon la concentration pour chaque type d'expérience.

Après ce faible décrochement, nous observons la stabilité du signal pour la concentration de 10%; par contre, pour les concentrations de 25 et 5%, le signal décroît légèrement. Cette

décroissance peut s'expliquer par une mauvaise estimation d'un des paramètres intervenant dans l'expression du taux d'orientation. Effectivement, nous avons supposé (cf.§ II.2.) que l'indice n_z est proportionnel au paramètre A_0 en négligeant la contribution du paramètre A_2 (l'alignement des molécules). Comme $n_z \propto A_0 + 2.A_2$ (équation (4.3)), nous avons sur-estimé la population et ainsi sous-estimé la valeur du taux d'orientation. Dans la polarisation de type thermique qui se produit lorsque la pompe est éteinte, nous savons que l'alignement A_2 apparaît plus lentement que l'orientation A_1. Il est possible que la légère baisse du signal Tx soit due à la croissance de A_2.

Enfin, lorsque nous supprimons le champ électrique, nous observons une décroissance du signal Tx1. Cette évolution correspond à la relaxation de l'orientation des molécules de Photomérocyanine, c'est à dire à une rotation spontanée des molécules avant qu'elles ne retombent dans l'état Spiropyrane. Cette relaxation est d'autant plus rapide que la concentration est faible.

Nous présentons, dans le paragraphe IV, une analyse plus précise de la relaxation de l'orientation des molécules.

• *Pour les expériences M2 et M3*:

Pour ces deux expériences, le temps t = 1 heure correspond au moment où nous appliquons le champ électrique. Il est évident qu'avant cet instant, aucune orientation ne peut être observée. Par contre, à partir du moment où le champ est appliqué, nous pouvons observer une croissance des signaux Tx2 et Tx3. Cette évolution indique qu'une orientation moléculaire peut être obtenue en appliquant un champ électrique, après avoir créé les molécules de Photomérocyanine. Comme nous l'avons déjà observé sur la relaxation des signaux Tx1, les molécules de Photomérocyanine ont une certaine liberté de rotation et nous assistons, avec les signaux Tx2 et Tx3, à une polarisation de type thermique (par diffusion angulaire sous champ). Nous observons une croissance d'abord très rapide puis beaucoup plus lente. Nous discuterons plus longuement sur la forme de cette évolution au paragraphe II.4..

D'autre part, nous remarquons une cinétique de croissance de Tx3 plus lente que celle de Tx2 et une orientation plus faible au bout de deux heures. Nous pouvons alors supposer que le fait d'attendre deux heures après le pompage optique pour appliquer le champ électrique a pour conséquence de réduire la mobilité des molécules.

Lorsque nous supprimons le champ électrique, nous observons la décroissance des signaux Tx2 et Tx3 correspondant à la relaxation de l'orientation des molécules. L'évolution du signal Tx2 est plus prononcée que celle du signal Tx3 (les constantes de temps de relaxation semblent plus longues pour Tx3), ce que nous expliquons par la mobilité plus importante des molécules lors de l'expérience M2.

II.3. Discussion

Après l'analyse détaillée de chaque expérience, il faut à présent les comparer pour déterminer le moment où a lieu l'orientation des molécules. L'enjeu est de déterminer la méthode la plus efficace et d'optimiser les paramètres qui sont à notre disposition: choix du type d'expérience (M1, M2 ou M3), et choix de la concentration (25%, 10% ou 5%) donnant le meilleur rendement d'orientation.

II.3.1. Efficacité d'orientation

Nous remarquons, dans un premier temps, que les trois expériences permettent d'obtenir une orientation moléculaire. La comparaison des trois expériences (quelle que soit la concentration) nous permet de constater que l'expérience M1 est la plus efficace.

Les expériences M2 et M3 indiquent que l'orientation peut avoir lieu après l'ouverture de la molécule par une simple orientation thermique (bien que ce soit à température ambiante, c'est à dire en dessous de T_g). Cependant, si la rotation n'avait lieu qu'après l'ouverture des molécules, nous observerions un même taux d'orientation pour les expériences M1 et M2, ce qui n'est pas le cas. Effectivement, le taux d'orientation de l'expérience M1 est plus important que les deux autres: l'orientation peut aussi avoir lieu pendant l'ouverture de la molécule.

L'orientation se produit donc pendant et après l'ouverture de la molécule.

L'étude de l'évolution de l'expérience M1 nous montre que l'orientation pendant l'ouverture de la molécule est très efficace, puisque la cinétique de croissance du signal qui lui correspond est très rapide. Cependant, en comparant les valeurs obtenues des signaux Tx1 et Tx2, juste avant la coupure du champ électrique, nous constatons que Tx1 a une valeur double. Nous ne pouvons donc pas dire que l'orientation pendant l'ouverture est plus efficace que celle qui est produite après l'ouverture: elles sont comparables (si on considère que les deux processus sont indépendants). Néanmoins, nous constatons que l'association des deux mécanismes est la méthode la plus performante, surtout si l'on regarde l'orientation restante après plusieurs heures.

II.3.2. Effet de la concentration

a) Pour le déplacement du mode:

Le déplacement maximum du mode (le plateau des courbes $\Delta\varphi$) reflète à peu près le rapport des concentrations mais nous ne pouvons lui accorder une importance quantitative absolue car la sensibilité à la variation d'indice dépend de la position exacte du mode et de l'épaisseur de l'échantillon que nous n'avons pas toujours déterminées avec précision dans ces expériences dynamiques. Cependant, les expériences à 10% et 25% qui ont des modes à peu près aux mêmes angles (69°) donnent des déplacements dans un rapport trois (sauf pour M3 à 25% où l'équilibre n'est pas atteint) ce qui est raisonnable. Par contre, à 5%, le déplacement est nettement supérieur à la moitié de celui à 10% alors que l'angle du mode (62° au lieu de 69°) le rend moins sensible aux variations d'indice. Nous pouvons donc dire que la proportion de molécules transférées en Photomérocyanine est plus forte pour une concentration de 5% que pour les concentrations de 10% et 25% qui sont à peu près équivalentes.

Deux causes peuvent être évoquées: d'une part, la trop grande densité optique en U.V. à forte concentration, qui limite la pénétration du faisceau pompe et, d'autre part, une réduction du rendement quantique à forte concentration (formation de dimères ou d'agrégats?).

Sur la figure 10, nous avons rassemblé, après les avoir normalisées, les courbes de déclin de la population de Photomérocyanine après l'extinction de la pompe. Nous voyons très nettement que plus la concentration est forte, plus la relaxation Photomérocyanine->Spiropyrane est lente.

Remarque: à 10 et 5%, nous observons une légère descente du plateau en fin de pompage. Il s'agit peut être d'une dégradation des molécules.

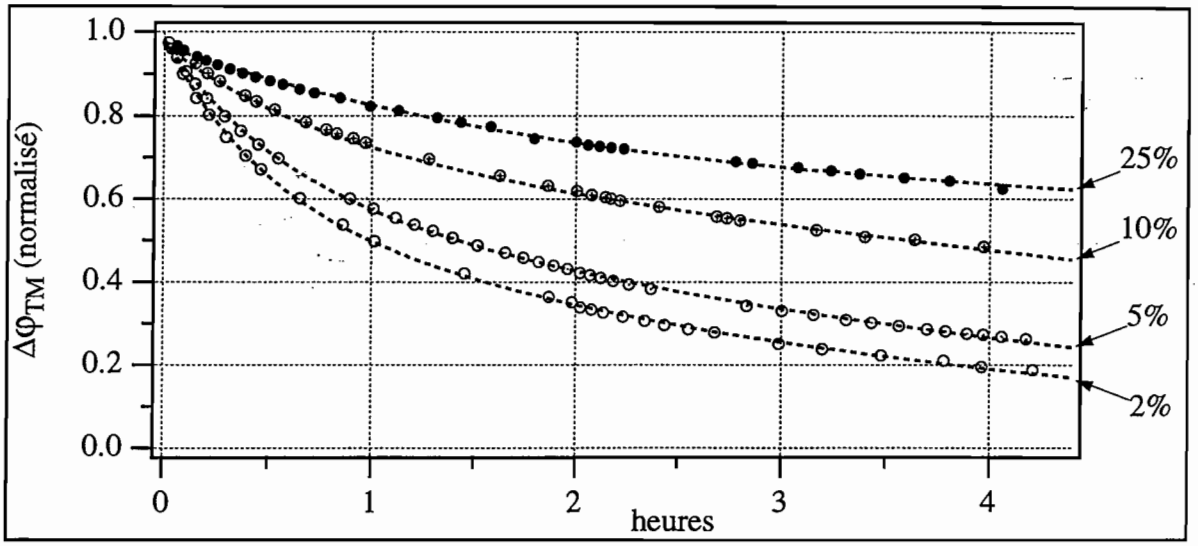


Figure 10: Évolution de la position angulaire du mode après l'extinction du pompage optique pour quatre concentrations différentes (pour l'expérience M2).

b) Le taux d'orientation par molécule:

Nous avons regroupé, sur la figure 11, les taux d'orientation par type d'expérience. Dans tous les cas, c'est à dire quel que soit le schéma temporel, le taux d'orientation est nettement supérieur avec la concentration de 5%. Pour 10 et 25%, les différences ne sont pas significatives: nous avons cherché à améliorer la précision en corrigeant ces courbes pour tenir compte de petites différences dans la position des modes sans obtenir de variation notable.

Pour l'orientation, comme pour la population, nous voyons que la relaxation est plus rapide à faible concentration.

c) Interprétations possibles:

Qu'il s'agisse de l'ouverture et la fermeture de la molécule ou de sa simple rotation, nous pouvons dire que la mobilité de la molécule est d'autant plus faible que la concentration est élevée. Comme il est d'usage courant de modifier les propriétés mécaniques d'une matière plastique par un dopant, nous pouvons penser que la plasticité du polymère dépend de la concentration. Cependant, dans le cas précis des spiropyranes, de nombreux auteurs ont évoqué et mis en évidence spectroscopiquement la formation de dimères et même d'agrégats. Il est évident que ces processus sont plus probables à forte concentration.

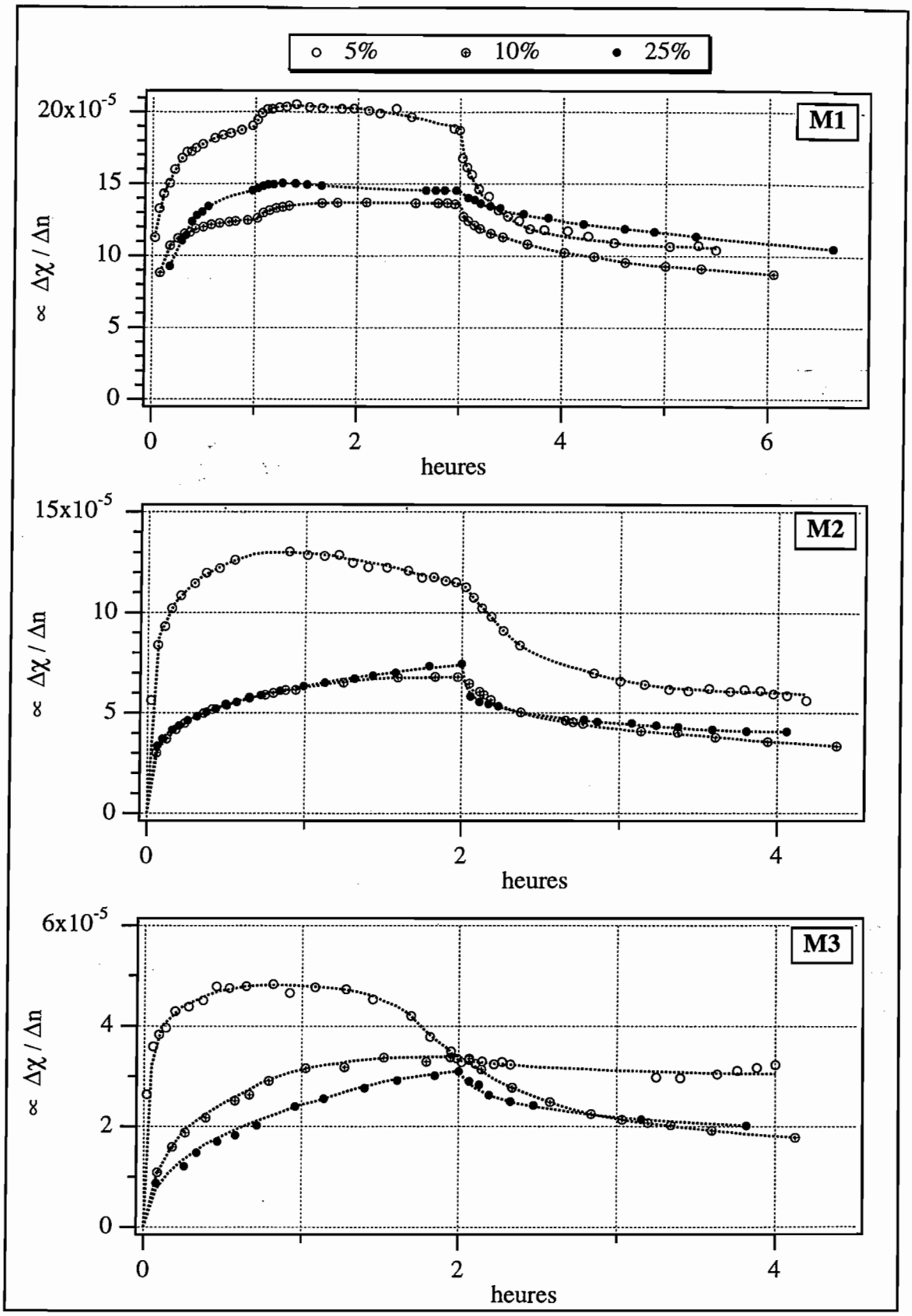


Figure 11: Taux d'orientation par molécule pour les trois types d'expériences. Les figures sont classées par type d'expérience pour trois concentrations.

Plusieurs configurations peuvent être envisagées:

- si les dimères existent à l'état Spiropyrane, le processus d'ouverture est freiné,

- s'ils existent à l'état Mérocyanine, cela a pour conséquence la limitation de la fermeture des molécules; si, de plus, l'association est suivant une configuration "tête-bêche", le dipôle résultant est nul et une orientation n'est plus possible,

- s'ils existent à l'état mixte (c'est à dire une association Spiropyrane-Mérocyanine), le retour à l'état Spiropyrane est bloqué.

Dans tous les cas, cette association est plus encombrante et la rotation est plus difficile.

Dans la littérature, nous avons trouvé différents cas:

• Yitzchaik *et al* [2] ont observé l'apparition d'agrégats par mesure de génération de seconde harmonique (GSH) dans des films dopés avec des molécules de Mérocyanine: l'association antiparallèle (c'est à dire "tête-bêche") des molécules leur permettent d'observer, en plus du signal conventionnel, un signal de GSH anormal (et important) dans la direction perpendiculaire.

• Kalisky *et al* [3] ont montré que le processus de photo-isomérisation des Spiropyranes en solution conduit inévitablement à la formation d'agrégats (étude par spectroscopie d'absorption picoseconde et nanoseconde). Ce phénomène n'a pas lieu après la formation des molécules de Photomérocyanine. Il s'agit plutôt d'une réaction entre une molécule de Spiropyrane (SP) et l'état excité triplet $^3SP^*$ (d'une molécule de Spiropyrane obtenu par absorption d'un photon), réaction qui donne l'agrégat "Spiropyrane-Mérocyanine" ("SP-PM").

Le processus de dimérisation "tête-bêche" ne doit pas avoir lieu dans l'expérience M1 puisque la présence d'un champ électrique empêche les molécules de se disposer "tête-bêche". Ce processus ne doit donc être constaté que dans le cadre des expériences M2 et M3, durant lesquelles la création des molécules dipolaires a lieu avant l'application du champ électrique. Nous n'avons pas été en mesure d'observer la spécificité de M2 et M3 (la gène est observée pour les trois expériences à concentration importante); nous ne pouvons alors conclure, concernant d'éventuelles dimérisations "tête-bêche" dans notre matériau.

Nous ne sommes pas non plus en mesure de savoir, dans le cadre de nos expériences, si la formation d'agrégats "mixtes" a lieu: seule une étude spectroscopique de nos échantillons pourrait permettre de donner une réponse (étude, plus particulièrement, dans la région 500-550 nm, région d'absorption du dimère "SP-PM"). Nous pouvons simplement dire qu'un phénomène ayant les mêmes conséquences que la formation d'agrégats est observée pour les trois expériences (M1, M2 et M3).

II.4. Rotation par diffusion des molécules pour les expériences M2 et M3

Les expériences M2 et M3 correspondent à une orientation par diffusion sous champ des molécules. Nous pouvons remarquer que la croissance des taux d'orientation, lors de l'application du champ électrique, est non-exponentielle. La théorie de la diffusion sous champ dit que cette transitoire est en principe multi-exponentielle (couplage des différents paramètres d'ordre: cf. annexe). Cependant, avec les intensités de champ dont nous disposons, A_2 est très faible (nous le vérifierons au paragraphe II.5.) ou en d'autre terme $x=\mu E/kT<1$, de telle sorte que la théorie de la

diffusion prévoit pratiquement une constante de temps unique: $\tau_1^{-1} = \lambda_1 = 2.D$. L'aspect non-exponentiel des transitoires de polarisation ne peut donc être dû qu'à la nature du polymère.

Cette évolution peut traduire la présence de différentes classes de molécules. En considérant, par exemple, deux classes de molécules, l'une correspondant à des molécules très mobiles, l'autre correspondant à des molécules de mobilité moindre, ce qui explique une cinétique d'orientation bi-exponentielle. Il est clair que notre hypothèse est extrêmement simplificatrice et qu'il existe plus de deux classes de molécules. Dans ce cas, l'évolution est multi-exponentielle. Ce comportement peut s'expliquer, de façon imagée, par des variations de la dimension de la cavité dans laquelle se trouve le chromophore, dans le polymère. Suivant la taille de ce "volume libre", selon l'appellation habituelle, la molécule est plus ou moins mobile.

D'autre part, nous remarquons que la cinétique de croissance de Tx3 est plus lente que celle de Tx2, tout en gardant une évolution multi-exponentielle, comme Tx2. Il semble donc que la différence majeure entre les deux expériences soit la différence de taille des cavités présentes dans le polymère. Nous pouvons alors supposer que le fait d'attendre deux heures après le pompage optique pour appliquer le champ électrique a pour conséquence de réduire la taille des cavités (ou "volumes libres") dans le polymère. En effet, lors du pompage optique, les molécules de Spiropyrane se transforment en molécules de Photomérocyanine qui occupent un espace plus important, du fait de leur géométrie. Par cette transformation, le polymère est alors "bousculé" et le volume libre augmente (un gonflement de la couche est observée). Après l'arrêt de la pompe, le polymère relaxe lentement et se resserre autour des chromophores. Il est donc évident que plus le champ électrique est appliqué tardivement, plus la taille des cavités est diminuée et, de ce fait, l'orientation est ralentie.

Pour représenter le comportement non-exponentiel dû à une dispersion de la valeur des constantes de temps, nous pouvons utiliser une "exponentielle étirée", fonction empirique très utilisée par les "physiciens des polymères". L'ajustement de cette dernière fonction à nos points expérimentaux est reporté sur la figure 12. Les valeurs de l'ajustement de chacune des courbes avec la fonction exponentielle étirée $\left(f(t) = A.\left\{1 - \exp\left[-(t/\tau)^{\beta}\right]\right\}\right)$ sont regroupées dans la table qui suit:

Concentration	Expérience	A	τ (heures)	β
10%	M2:	$7,85\ 10^{-5}$	0,34	0,420
	M3:	$3,64\ 10^{-5}$	0,42	0,664
25%	M2:	$12,54\ 10^{-5}$	3,03	0,310
	M3:	$9,21\ 10^{-5}$	12,15	0,484

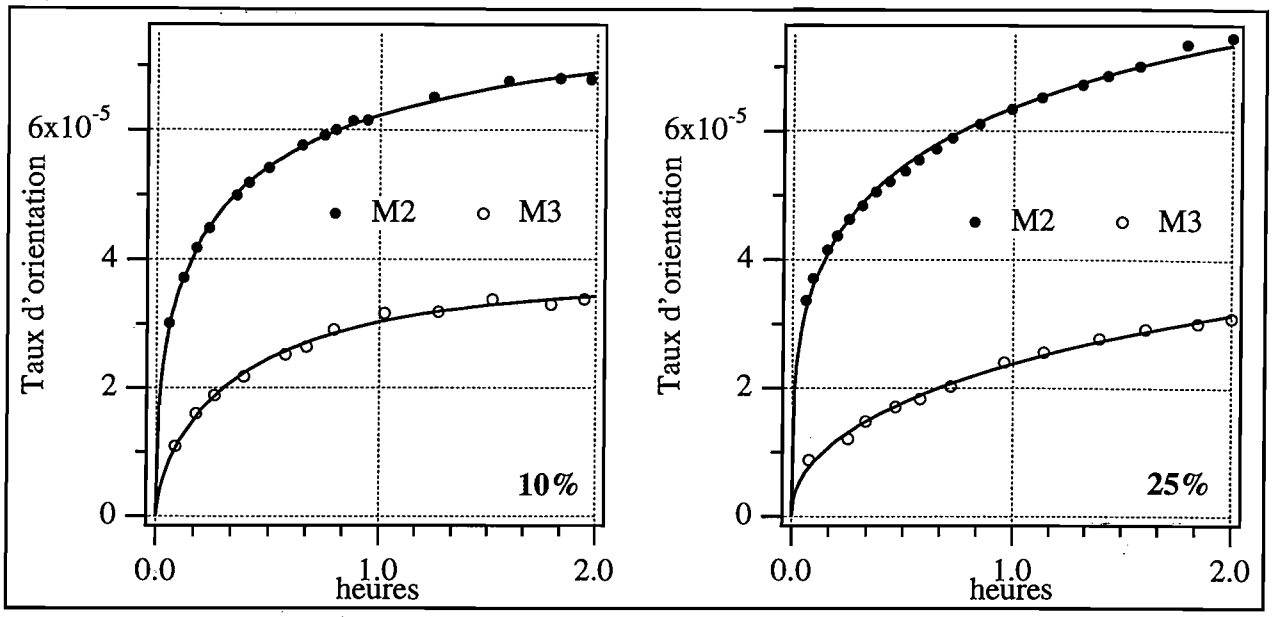


Figure 12: Évolution du taux d'orientation par molécule des expériences M2 et M3 pendant l'application du champ électrique (concentrations de 10% et 25%). Les points expérimentaux sont représentés par les marqueurs; l'ajustement de ces derniers est reproduit par les lignes courbes.

Cette fonction s'ajuste bien à nos valeurs expérimentales, alors que l'ajustement avec une fonction multi-exponentielle n'est correct que lorsque nous considérons un grand nombre de constantes de temps (supérieur à 3). D'autre part, cette table nous permet de vérifier que la constante de temps moyenne (τ) de l'expérience M3 est plus importante que celle de M2 et ce, quelle que soit la concentration. Nous remarquons aussi la différence entre les constantes de temps pour les deux concentrations: elles sont beaucoup plus importantes pour la concentration 25%. Cette augmentation de la constante de temps confirme la discussion du paragraphe précédent.

De plus, nous constatons que le coefficient β, paramètre qui rend compte de la dispersion typique des constantes de temps d'évolution dans les polymères, est plus grand pour les expériences M3 que pour M2. Effectivement, plus ce coefficient se rapproche de la valeur unité, plus la dispersion des constantes de temps est faible, et plus l'ajustement avec une exponentielle est faisable.

II.5. Mesure des susceptibilités

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe II.1., la mesure précise des indices et de l'épaisseur ainsi que celle des coefficients électro-optiques n'est pas possible au cours des expériences dont le but est l'étude des transitoires. En effet, elles nécessitent l'enregistrement de deux modes TE et deux modes TM (position angulaire et modulations à Ω et 2Ω, ce qui prend un quart d'heure); et c'est uniquement lorsqu'un état stationnaire est atteint que nous pouvons le faire. D'après les différentes courbes que nous avons montrées précédemment, nous pouvons voir que nous atteignons rarement un état stationnaire.

Il est cependant très important d'essayer de déterminer séparément Δh, Δn_x, Δn_y, Δn_z et enfin $\chi^{(2)}$, au cours du pompage optique et de l'application du champ électrique. Nous avons donc

entrepris une expérience particulière, moins précise sur la forme des transitoires, mais apportant une information importante sur l'anisotropie et si possible sur les différentes composantes du $\chi^{(2)}$.

Cette expérience est une variante de l'expérience M1: pompage optique pendant la présence du champ électrique. La durée du pompage optique est plus importante (90 minutes) dans la mesure où le temps nécessaire à l'enregistrement des différentes données successivement sur les quatre modes est d'environ 20 minutes. Après l'application du champ électrique, et dès que le signal de modulation atteint son état stationnaire, nous réalisons le pompage optique. Enfin, après l'extinction du pompage optique, nous maintenons le champ électrique pendant deux heures.

Durant ces différentes périodes, nous enregistrons systématiquement la position angulaire ($\Delta\varphi$) et les modulations à Ω ($\Delta R^{(\Omega)}$) et 2Ω ($\Delta R^{(2\Omega)}$) des quatre modes (2 TE et 2 TM consécutifs). Nous traçons ensuite la courbe d'évolution de chacun de ces trois termes, en fonction du temps, pour les quatre modes. Nous procédons ensuite par interpolation afin d'obtenir les valeurs de $\Delta\varphi$, $\Delta R^{(\Omega)}$ et $\Delta R^{(2\Omega)}$ correspondant à un temps t donné (et ce pour chaque mode), ce qui permet de calculer les variations d'indices et d'épaisseur selon la méthode habituelle (cf. partie C du chapitre 2).

Nous avons regroupé les résultats que nous avons obtenus sur les figures 13a et 13b. Nous avons interpolé nos mesures pour les temps suivants: 40, 60 et 80 mn après le début du pompage, 60 et 90 mn après l'arrêt du pompage, 40 mn après l'extinction du champ électrique et le lendemain. Avant l'application du champ électrique, nous avons mesuré la valeur 1,5277 µm pour l'épaisseur et 1,515 pour les trois indices. Les valeurs de Δn correspondent à la variation de n par rapport à cette dernière valeur.

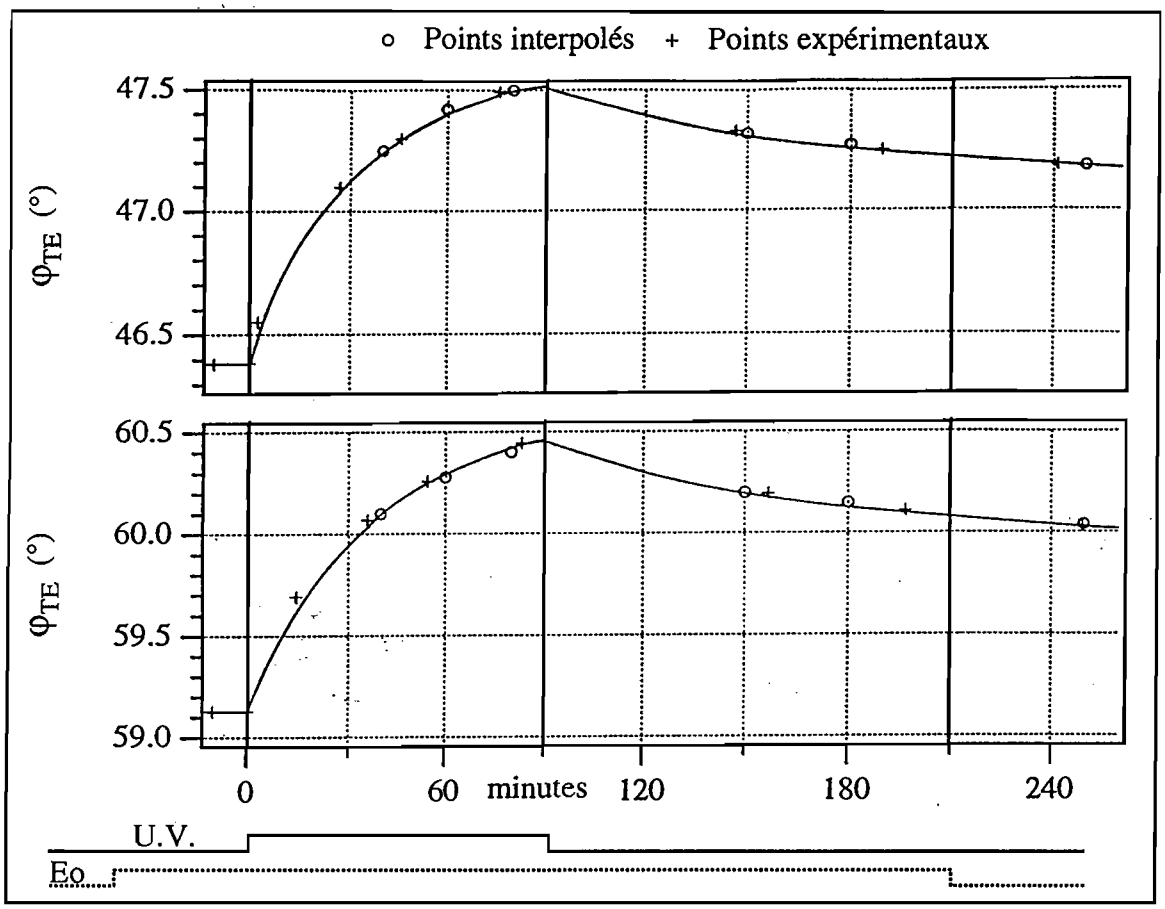
Nous distinguons, sur les figures suivantes, quatre zones distinctes:

- l'une correspondant à la période où le champ électrique est appliqué seul,
- l'une pour la période de pompage optique sous champ électrique,
- l'une pour la relaxation sous champ électrique,
- une autre pour la relaxation sans champ.

La figure 13a montre l'évolution de la position angulaire des quatre modes et la figure 13b les amplitudes de modulation correspondantes à la fréquence Ω. Sur ces deux graphiques, les croix représentent les mesures effectives et les cercles les valeurs interpolées, prises au même temps pour tous les signaux. Sur la figures 13b, les carrés noirs représentent l'amplitude de modulation à 2Ω multipliée par $4.E_0/E_1$, ce qui représente la contribution de $E_0.\chi^{(3)}$ dans le signal à Ω (cf. chapitre 2, partie C, § III).

Remarquons tout de suite que les résultats pour le mode TM à 63° sont assez différents des courbes de la figure 6 (M1 - 25%): nous attribuons cette différence à l'age de l'échantillon, nous en discuterons en détail à la fin de ce paragraphe.

À partir des mesures interpolées, nous avons calculé les variations de h, Δn, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ représentées sur la figure 14.



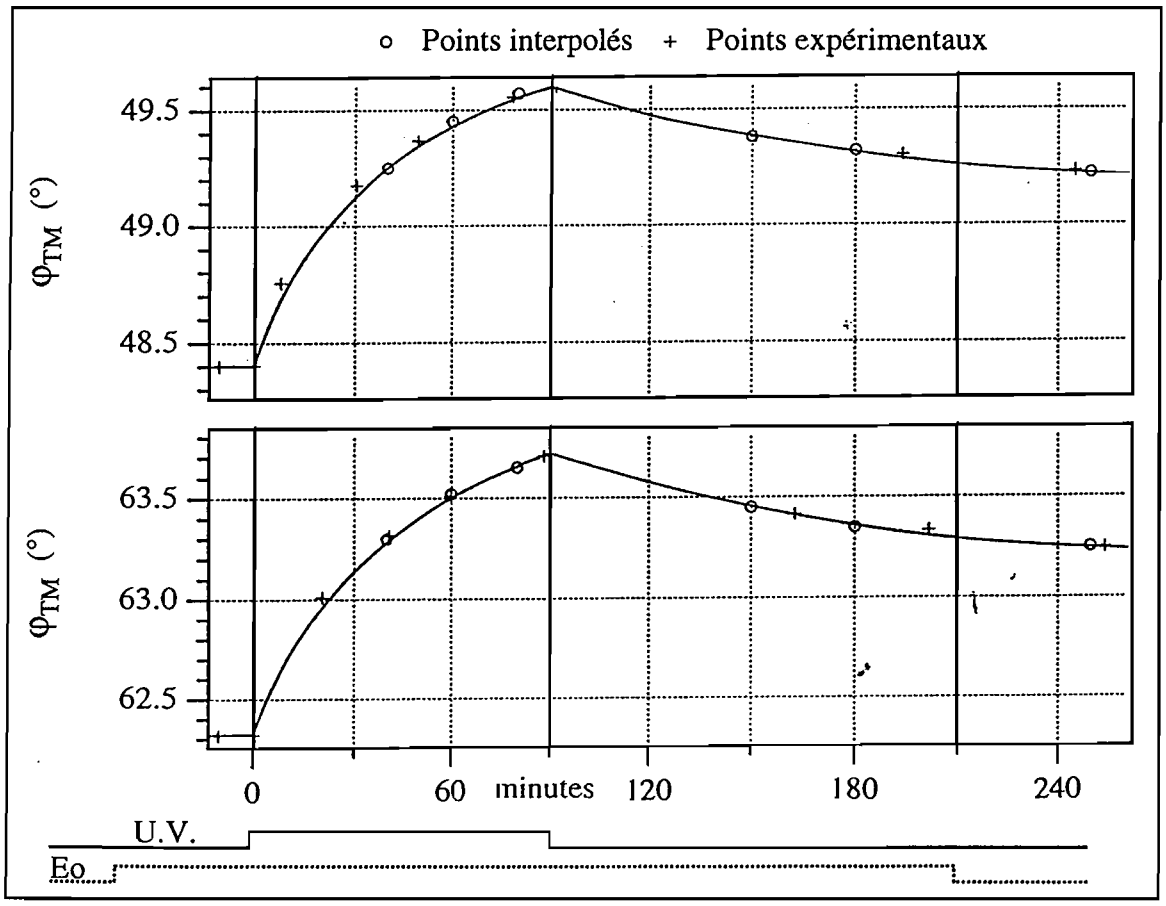
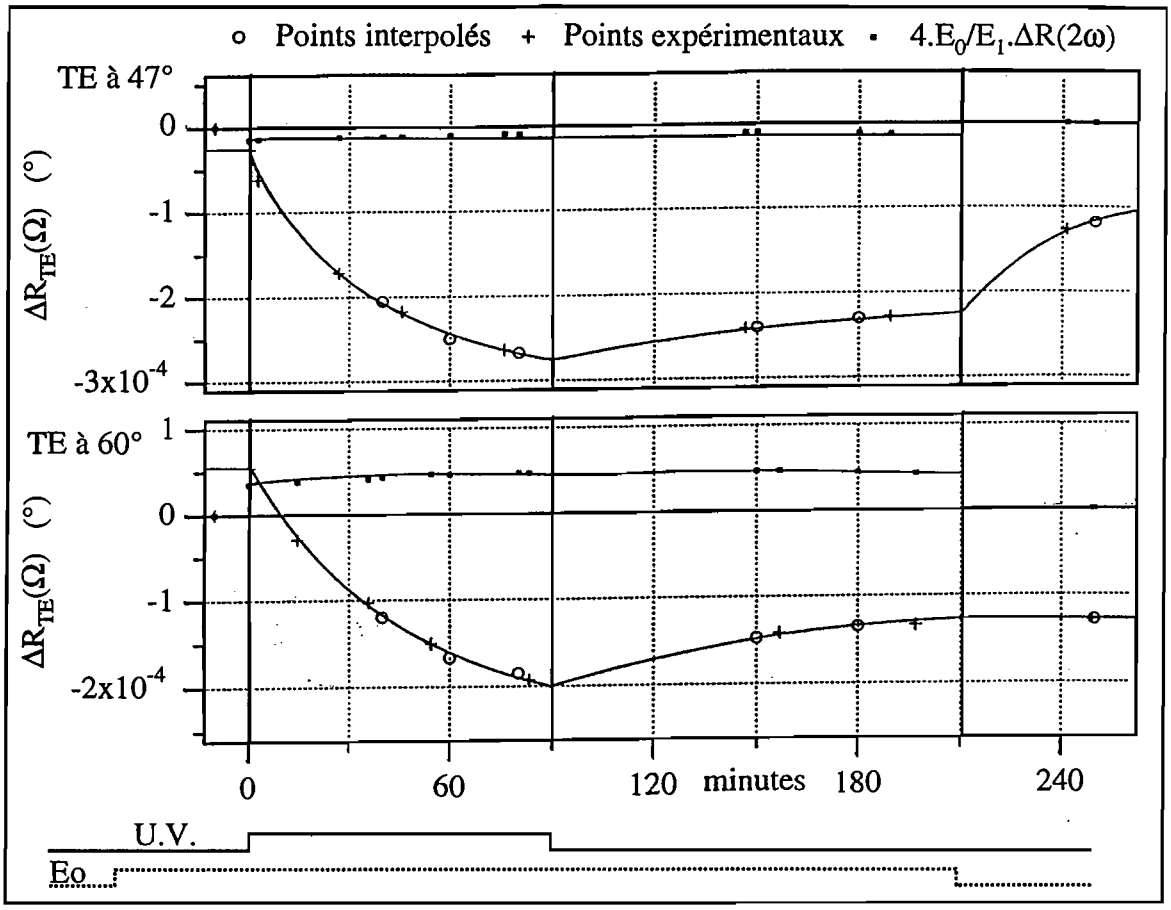


Figure 13a: Evolution de la position angulaire des 4 modes (les ronds représentent les valeurs interpolées, elles ne résultent pas de l'expérience).



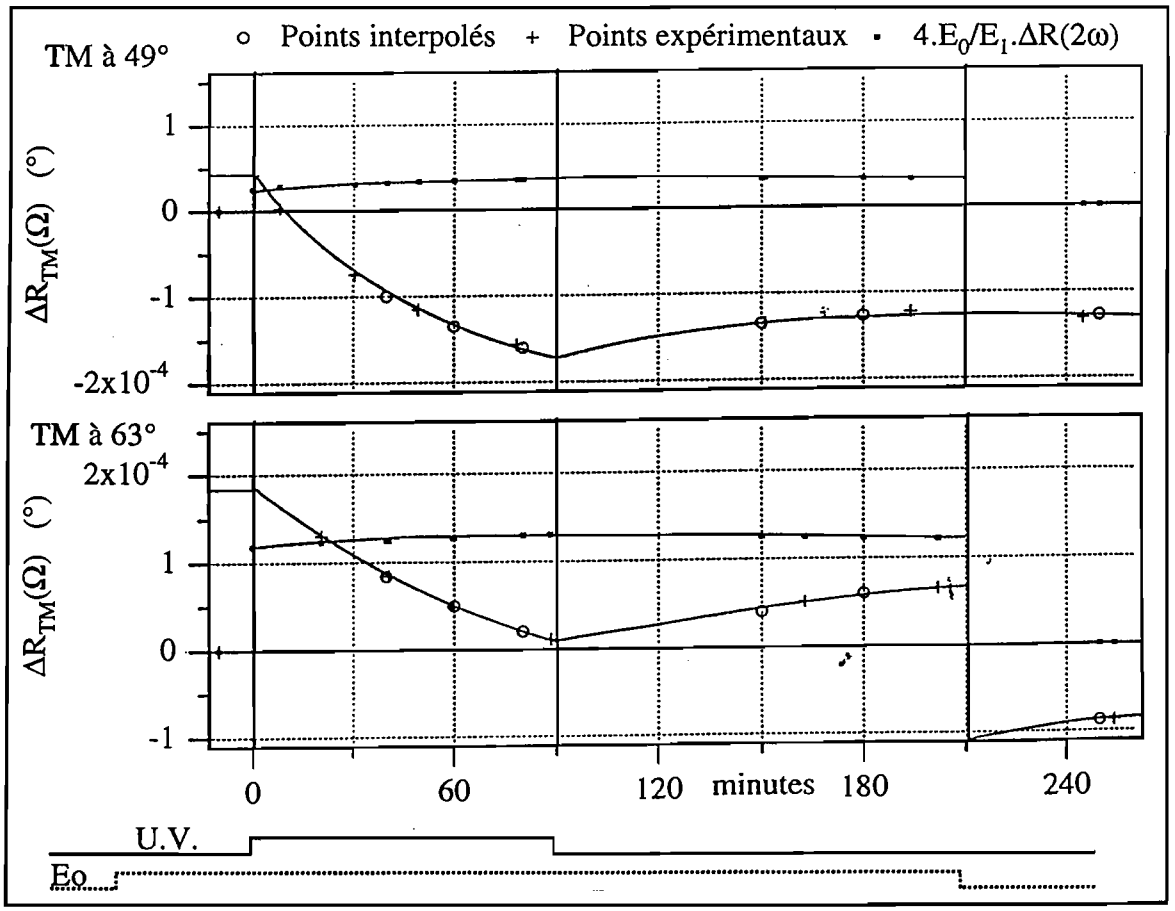


Figure 13b: Evolution de l'amplitude de modulation correspondant aux modes de la figure 13a.

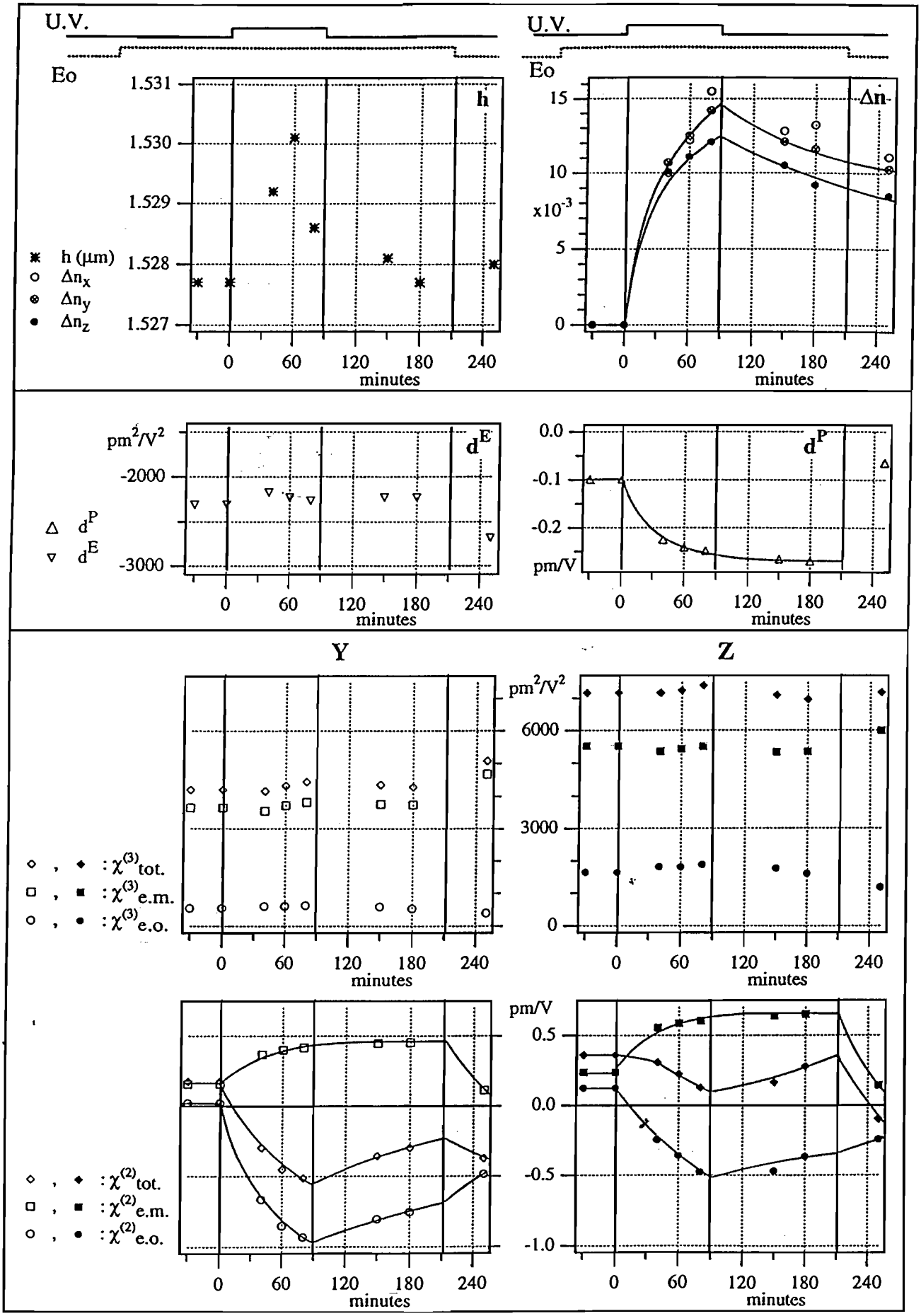


Figure 14: Evolution de h, Δn, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ calculés à partir des mesures interpolées.

Nous observons un léger gonflement de la couche durant le pompage, mais les variations mesurées ($\approx 10^{-3}$) sont à la limite de la sensibilité de l'expérience. Les variations des indices[1] montrent une faible anisotropie présentant le signe attendu ($\Delta n_y > \Delta n_z$) pour un pompage U.V. non polarisé qui excite les molécules dont le dipôle de transition est dans le plan {x,y}: ceci suppose que le dipôle de transition de la molécule de Photomérocyanine dans le visible est à peu près parallèle à celui de la molécule de Spiropyrane en U.V., avant l'ouverture du cycle. Nous pouvons aussi imaginer que le pompage U.V. inverse (PM.->SP.) a un moment de transition perpendiculaire à celui de la transition visible. La valeur de l'anisotropie, $(\alpha_{//} - \alpha_{\perp}).\langle P_2 \rangle$, est de -5% en fin de pompage et ne semble pas évoluer ensuite. Ce qui indique que les molécules tournent peu spontanément (l'anisotropie s'équilibre sous le champ électrique seul, après le pompage, serait nettement plus faible et de signe opposé). L'anisotropie a cependant disparu le lendemain alors que le film est encore un peu coloré ($\Delta n \approx 5.10^{-3}$).

Les composantes de $\chi^{(3)}$ (sur la figure 14: Y -> $\chi^{(3)}_{yyzz}$ et Z -> $\chi^{(3)}_{zzzz}$) et le coefficient d'électrostriction d^E, obtenues à partir de la modulation à 2Ω, restent constants tout au long de l'expérience. Nous avons extrait les composantes électro-optique et électro-mécanique suivant la procédure du paragraphe III du chapitre 2C (en imposant $\chi^{(3)(e.o.)}_{zzzz} = 3.\chi^{(3)(e.o.)}_{yyzz}$ et en calculant les coefficients élasto-optiques a_{13} et a_{33}).

Nous calculons les $\chi^{(2)}$ et d^P (piézoélectricité) à partir des amplitudes de modulation à Ω dont nous avons retranché les amplitudes de modulation à 2Ω pondérées par $4.E_0/E_1$. Nous avons calculé la composante mécanique à partie de d^E et des coefficients élasto-optiques a_{13} et a_{33} obtenus à partir des $\chi^{(3)}$. Nous observons une évolution opposée pour $\chi^{(2)}$ électro-mécanique et $\chi^{(2)}$ électro-optique qui est négatif comme nous l'avons déjà dit en observant la figure 6. Il est assez incompréhensible d'obtenir $|\chi^{(2)}_{yzz}| > |\chi^{(2)}_{zzz}|$, ce qui ne peut se produire que si $\langle P_3 \rangle$ est important (ce qui semble invraisemblable). Il faut cependant remarquer que ce résultat final est obtenu après de nombreux calculs qui peuvent accumuler les erreurs (mais il s'agit ici d'une erreur systèmatique). Le calcul des effets électro-mécanique sur $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ est le plus sujet à caution.

Comparaison avec les expériences de la figure 6: <u>effet de vieillissement</u>

Nous revenons sur la comparaison des expériences de la figure 13 (mode TM à 63°) et celles de la figure 6 (M1 - 25%): le déplacement angulaire du mode est de 1,2° au lieu de 4,2° en 60 mn de pompage et le signal $\chi^{(2)}$ (de la Photomérocyanine) est beaucoup plus faible, au point que l'on atteint même pas l'inversion de signe de la modulation à Ω.

L'intensité de pompage est environ deux fois plus faible pour les expériences de la figure 13 que pour celles de la figure 6 (M1 - 25%). Cette différence de pompage semble bien faible pour expliquer la différence de déplacement du mode et surtout de l'allure de la transitoire. En fait, ces deux échantillons diffèrent par leur age: celui de la figure 6 a été étudié une semaine après sa fabrication tandis que celui de la figure 13 est âgé de plus d'un an. Il semble donc que le rendement quantique de photo-isomérisation diminue quand l'échantillon vieillit.

---

[1] Nous ne tenons pas compte de Δn_x dont la mesure est moins précise.

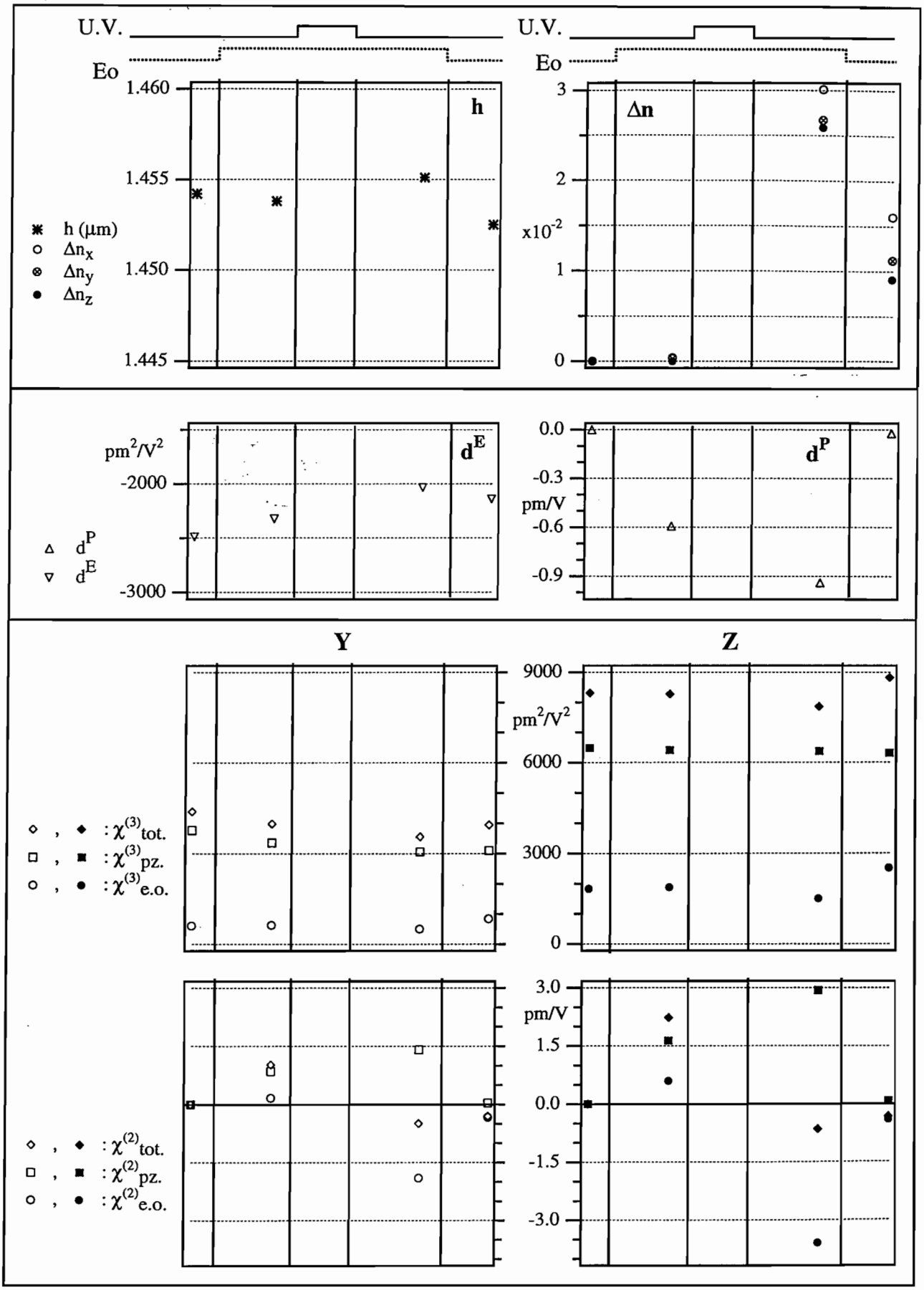


Figure 15: Evolution de h, Δn, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ pour une expérience M1 à partir de valeurs expérimentales obtenues aux différents états stationnaires.

En ce qui concerne le taux d'orientation (variation du signal à Ω/déplacement du mode), nous obtenons des valeurs comparables alors que le champ est de 48 MV/m pour la figure 13 et de 35 MV/m pour la figure 6. Il apparaît donc que l'orientation est également moins efficace après vieillissement du film. Ce vieillissement peut provenir d'une relaxation du polymère qui se resserre autour des chromophores et limite leur mobilité. Il peut aussi provenir d'une augmentation de l'agrégation des chromophores, d'autant plus que les échantillons comparés ont une concentration de 25%.

A titre de comparaison, nous reportons sur la figure 15 quelques points correspondants aux états (presque) stationnaires d'une expérience de type M1, réalisée sur un échantillon "frais". Le champ électrique a la même valeur que sur la figure 14. Δn est de l'ordre de trois fois plus grand mais $\chi(2)$ est environ six fois plus important (nous comparons les mesures sous champ après pompage): il apparaît donc que la mobilité angulaire est plus grande que sur l'échantillon âgé.

III. Orientation des molécules de Spirooxazines

Les molécules de Spirooxazine ont une structure similaire aux molécules de Spiropyrane, mais elles sont réputées pour avoir une meilleure stabilité chimique. En effet, la dégradation par des éclairements successifs en U.V. puis en rouge est beaucoup plus lente pour les molécules de Spirooxazine. Pour les molécules de Spirooxazine, la dégradation (par éclairements successifs) de l'échantillon atteint 50% au terme d'un temps 70 fois supérieur (environ). Ces molécules sont donc, à première vue, très intéressantes.

Nous avons réalisé des expériences de type M1 et M2 sur des échantillons dopés avec les différentes molécules. Ainsi, nous serons en mesure de comparer l'orientation moléculaire obtenue avec les molécules de Spirooxazine à celle que nous avons obtenu avec les molécules de Spiropyrane.

Lorsque nous éclairons ces échantillons, nous observons, comme pour les molécules de Spiropyrane, une augmentation rapide de l'indice accompagné d'un changement de couleur (transparent -> bleu) de la zone éclairée. Pendant le pompage optique, nous remarquons, de plus, que les échantillons SNO 1 et SNO 2 fluorescent dans le rouge.

Lorsque le pompage optique est arrêté, nous remarquons, comme pour les molécules de Spiropyrane, une relaxation l'indice vers sa valeur initiale (plus ou moins rapide selon l'échantillon). Cette relaxation a pu être ajustée avec une fonction bi-exponentielle; elle nous permet ainsi d'établir les constantes de temps de retour thermique (dans le noir) des différentes molécules. Les valeurs trouvées sont regroupées dans la table qui suit.

Cette table met en évidence le retour thermique des molécules de Spirooxazine beaucoup plus rapide que celui des molécules de Spiropyrane.

Molécules	τ_1	τ_2
SPO	17 mn	1 mn
SNO 1	4 mn	0,5 mn
SNO 2	8 mn	1 mn
SNO 10	28 mn	2 mn
SPI	2 h 45 mn	24 mn

Table 1: Constantes de relaxation des molécules.

III.1. SPO, SNO 1 et SNO 2

III.1.1. SPO

Cette molécule ne nous a pas permis d'obtenir d'orientation moléculaire; ni dans le cas de l'expérience M1, ni dans le cas M2. Cette molécule est encombrante, il est facile de comprendre que cette molécule ait du mal à tourner sous l'effet d'un champ électrique.

Nous avons alors augmenté l'amplitude du champ électrique que nous appliquions sur l'échantillon, mais nous avons observé une dégradation rapide du matériau. Effectivement, en appliquant 58 V sur un échantillon de 1,18 µm d'épaisseur, l'amplitude des modes diminue rapidement, tout en s'élargissant: en 30 minutes, le mode TM rasant n'est pratiquement plus visible. Ceci indique une augmentation des pertes optiques (diffusion ou absorption de la sonde).

III.1.2. SNO 1 et SNO 2

L'expérience M2 réalisée sur ces molécules, ne nous permet pas non plus d'obtenir une orientation moléculaire. En effet, les molécules relaxent rapidement; les quelques unes qui restent, au moment de l'application du champ électrique, ne pourraient produire qu'une faible orientation moléculaire. L'expérience M1 nous a permis d'observer une très légère orientation pendant le pompage optique; mais elle ne subsiste pas après l'arrêt du pompage.

Ce comportement s'explique par la faible valeur du moment dipolaire des molécules et par la relaxation thermique rapide de celles-ci. Ces molécules ne sont pas optimisées pour l'optique non-linéaire puisqu'elles ne possèdent, ni groupement accepteur d'électrons, ni de groupement donneur d'électrons. De plus, l'état Photomérocyanine de ces molécules a une forme quinonique qui ne présente pas de délocalisation des électrons (cf. figure 1).

III.2. SNO 10

Le groupement "pipéridine" confère à cette molécule une structure plus appropriée pour l'optique non-linéaire; celui-ci peut être considéré comme un groupement électro-donneur grâce à la double liaison de l'azote. De plus, cette molécule est la molécule de Spirooxazine dont la relaxation est la plus lente (cf. table 1). Nous pouvons espérer qu'une orientation sous champ électrique pourra être plus efficace.

Expérimentalement, cette molécule tourne peu, et ne le fait que lorsque le pompage optique a lieu pendant l'application du champ électrique. Effectivement, nous n'avons pas obtenu d'orientation moléculaire pour l'expérience M2. Nous ne l'avons observé que pour l'expérience M1. La figure 16 montre l'évolution des différents signaux correspondant à cette expérience.

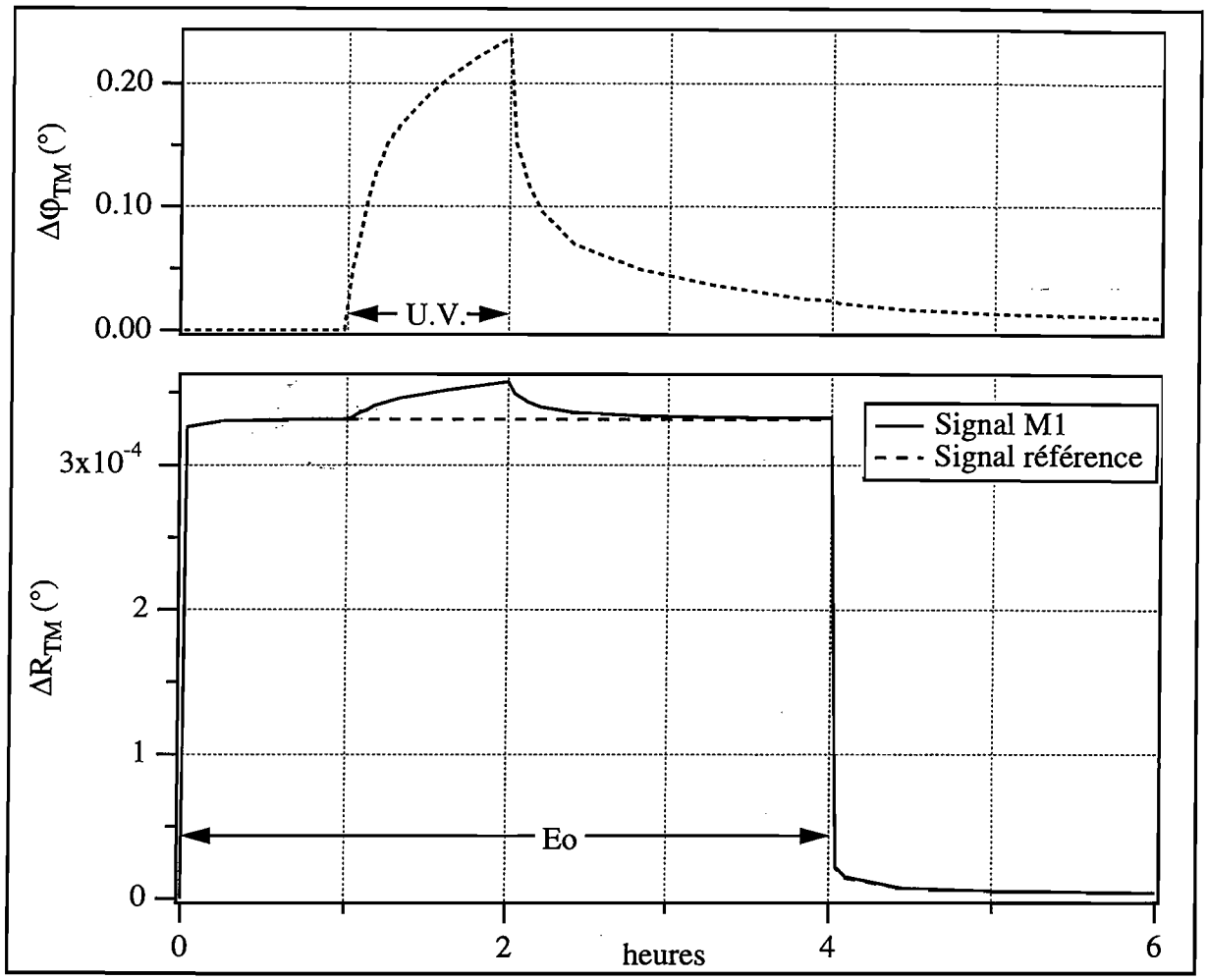


Figure 16: Expérience M1 pour la molécule SNO 10 de la famille des Spirooxazines (PMMA dopé à 10%). Nous représentons la variation de la position du mode TM d'incidence rasante et des modulations (sans pompage optique: signal référence et avec pompage optique: signal M1).

Nous constatons que l'évolution de la position du mode est semblable à celle observée pour les molécules de Spiropyrane. Il en est de même pour l'évolution du signal référence qui correspond, dans sa presque totalité, au $2.E_0.\chi^{(3)}$ du matériau.

Néanmoins, nous observons une différence pour l'évolution du signal M1. En effet, lors du pompage optique, le signal de modulation augmente alors que, dans le cas des molécules de Spiropyrane, nous observions une décroissance. Ainsi, les molécules de Photomérocyanine créent, en s'orientant, un signal $\chi^{(2)}$ de même signe que $\chi^{(3)}$. Pour cette molécule, le produit $\vec{\mu}.\vec{\beta}$ est positif. Après l'arrêt du pompage optique, le signal décroît assez rapidement pour retrouver la valeur du signal référence au bout de 2 heures. Cette relaxation de la modulation est due au retour rapide à l'état Spirooxazine (les constantes de temps de retour thermique de ces molécules sont 28 minutes et 2 minutes).

A l'aide de ces signaux, nous pouvons tracer le taux d'orientation par molécule obtenu par l'expérience M1.

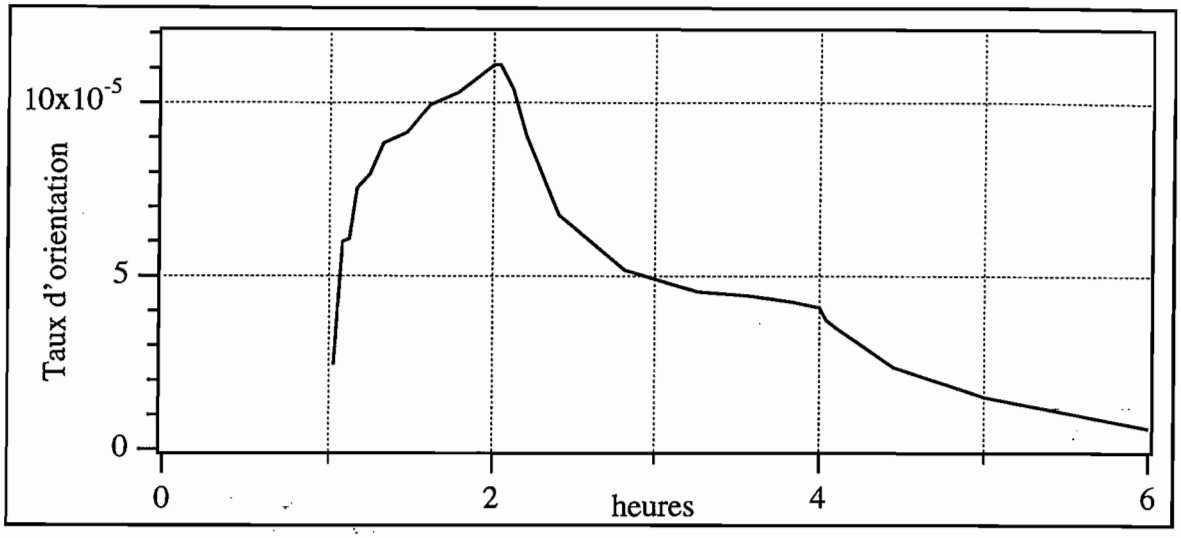


Figure 17: Taux d'orientation par molécule pour les molécules SNO 10 de la famille des Spirooxazines.

Lorsque nous arrêtons ce pompage, le taux d'orientation décroît pour atteindre un pseudo état d'équilibre. On pourrait penser que ce palier correspond à l'orientation des molécules les plus lentes (c'est à dire celles qui relaxent plus lentement vers l'état Spirooxazine).

En regardant la figure 16, nous pouvons constater qu'il ne reste pratiquement plus d'orientation après 1 heure sans pompage optique; nous ne pouvons pas conclure sur l'évolution du taux d'orientation.

IV. Étude de la relaxation de l'orientation

Lorsque nous enlevons le champ électrique, nous observons la cinétique de destruction de l'orientation. Le modèle utilisant l'équation de diffusion est très simple, dans ce cas, puisque la diffusion provient uniquement du mouvement aléatoire des molécules dans le film de polymère qui n'est plus soumis à aucune perturbation. Ce modèle ne fait plus intervenir de couplage entre les paramètres d'ordre (cf. "Étude de la diffusion des molécules dans le polymère" en annexe) et la solution n'est plus que mono-exponentielle pour chaque paramètre d'ordre. Comme A_3 est négligeable, $\chi^{(2)}$ doit donc décroître avec la constante de temps 2D de A_1. Or ce modèle ne concorde pas avec les observations expérimentales.

En effet, lorsque nous supprimons le champ électrique dans les expériences M1, M2 et M3, nous observons une décroissance non-exponentielle. De plus, nous observons une différence entre les cinétiques de destruction de l'orientation des expériences M2 et M3 alors que l'orientation est obtenue de la même manière: création des molécules polarisables avant la polarisation en elle-même. La relaxation du signal Tx2 est plus prononcée que celle du signal Tx3 (les constantes de temps de relaxation semblent plus courtes pour Tx2), ce que nous expliquons par la mobilité plus importante des molécules lors de l'expérience M2.

Il est donc très vraisemblable que la différence observée est principalement due à une évolution de l'environnement. Dans le but d'étudier le comportement du polymère, nous avons réalisé de nouvelles expériences que nous présentons dans la suite.

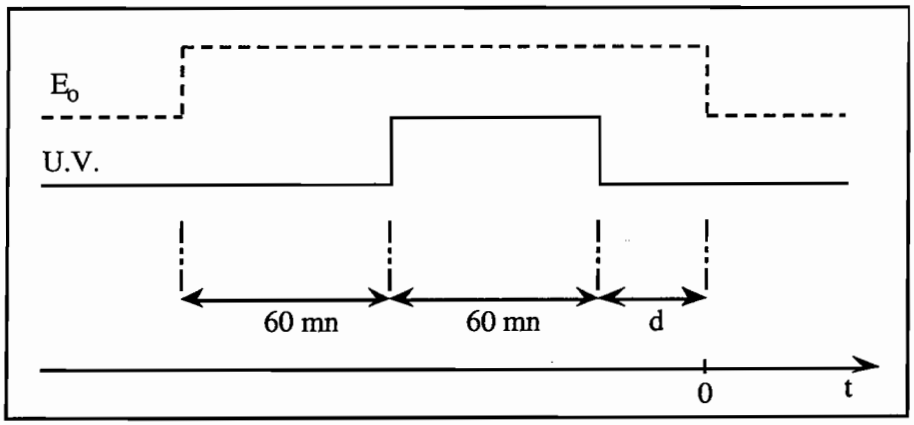
IV.1. Autres expériences

Nous présentons, ici, l'étude de la relaxation de l'orientation dans le polymère pour différents schémas temporels nouveaux.

Nous appliquons un champ électrique aux bornes de notre échantillon (≈ 30 MV / m). Pendant que le champ est présent, nous transformons, par le biais d'un éclairement U.V., des molécules à (β, μ) faibles en molécules dont les β et μ sont plus importants. Après l'arrêt de cet éclairement, le champ électrique est maintenu pendant un temps plus ou moins long (délai d sur le schéma ci-dessous). Nous observons alors la relaxation de l'orientation après l'arrêt du champ électrique.

Nous avons réalisé différentes expériences qui nous permettent de visualiser l'évolution de la relaxation en fonction du délai d.

Le synoptique est le suivant:



Expérimentalement, nous avons utilisé des échantillons de Spiropyrane/PMMA. dont la concentration est de 10% en masse. Nous avons réalisé trois expériences, durant lesquelles l'éclairement U.V. est le même (P(400 nm)=245 µW sur Ø=4 mm pendant une heure de temps). Mais le délai (d) est différent pour chaque expérience; nous avons pris: d=0 mn, d=30 mn et d=60 mn. Les points expérimentaux que nous représentons dans la suite correspondent au rapport entre l'amplitude de modulation et le déplacement angulaire d'un mode TM d'incidence rasante, c'est à dire approximativement au taux d'orientation par molécule ($\langle \cos^3 \theta \rangle$, cf. § II).

Nous présentons dans la suite les points expérimentaux que nous avons obtenus, et nous chercherons à ajuster différents modèles mathématiques de relaxation. Notons que sur toutes les figures qui suivent, le temps t=0 correspond à la coupure du champ électrique, c'est à dire au début du processus de relaxation des dipôles. D'autre part, nous avons normalisé les courbes expérimentales afin d'obtenir la valeur unité au moment de l'extinction du champ électrique.

IV.2. Ajustement avec des fonctions simples

IV.2.1. Ajustement avec une fonction bi-exponentielle

Nous remarquons, à première vue, que la relaxation des différentes expériences semble avoir deux constantes de temps, une courte correspondant à l'évolution rapide observée au départ et une plus longue, puisque chaque courbe ne semble pas avoir atteint son état d'équilibre. Nous avons alors pensé à ajuster ces courbes avec une fonction bi-exponentielle de la forme:

$$f(t) = f(\infty) + b_1.\exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + b_2.\exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \qquad (4.5)$$

où τ_1 et τ_2 sont les constantes de temps de décroissance de la fonction et $f(\infty)$ la valeur de la fonction à temps infini. Les ajustements des points expérimentaux par une fonction "bi-exponentielle" avec $f(\infty)\neq 0$ et $f(\infty)=0$ sont représentées sur la figure 18 et les valeurs des paramètres dans la table 2. L'ajustement avec $f(\infty)=0$ semble moins bon, surtout pour d=0. Nous ne pouvons savoir si réellement $f(\infty)=0$ a un sens puisque de toute façon les molécules de Mérocyanine disparaissent complètement au bout de quelques dizaines d'heures: si nous pouvions faire des mesures sur un temps très long, nous trouverions peut être d'autres constantes de temps. L'ajustement avec $f(\infty)\neq 0$ semble plus correct. Nous voyons que plus d est grand, plus la constante de temps τ_1 est longue.

Pour la constante de temps longue, τ_2, nous ne trouvons pas une variation monotone, mais il faut toujours savoir que ce genre d'ajustement n'est pas fiable car il est très sensible à la moindre erreur expérimentale. Si nous avions prolongé les mesures plus longtemps, nous aurions sans doute obtenu d'autres valeurs. L'asymptote $Tx(\infty)$ est elle aussi une fonction croissante de d. Cette ajustement confirme bien la diminution de mobilité des molécules avec le temps.

De plus, si nous supposons que les molécules utilisées relaxent totalement, le taux d'orientation doit alors être nul à temps infini.

	Premier ajustement			Deuxième ajustement		
d (mn)	τ_1 (mn)	τ_2 (mn)	Tx (∞)	τ_1 (mn)	τ_2 (mn)	Tx (∞)
0	6,88	56,04	0,43	12,43	310,27	0
30	8,84	95,74	0,46	10,93	321,01	0
60	10,04	68,41	0,57	19,26	478,86	0

Table 2: Valeurs d'ajustement (les deux constantes de temps et la valeur à l'∞).

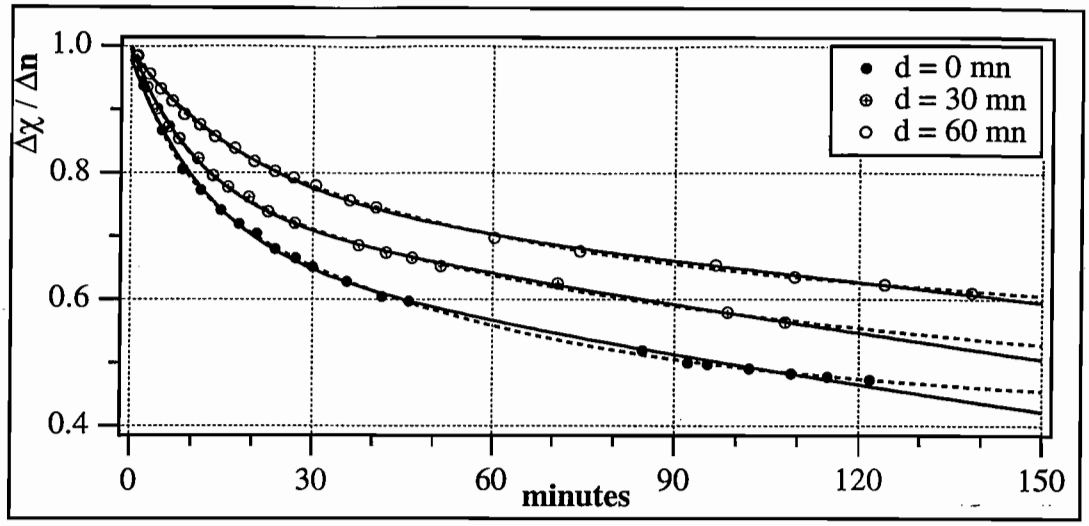


Figure 18: Représentation des points expérimentaux (marqueurs ronds) et des courbes ajustées avec une bi-exponentielle (lignes continues pour $f(\infty)=0$ et lignes pointillées pour $f(\infty)\neq 0$).

IV.2.2. Ajustement avec une fonction exponentielle étirée

Cette fonction est aussi appelée fonction KWW de Kohlrausch, Williams et Watts. Ces derniers ont permis de montrer qu'une telle fonction empirique permet d'ajuster différents processus de relaxation dans un polymère amorphe[4,5].

La fonction exponentielle étirée est de la forme:

$$f(t) = f(\infty) + b.\exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right) \qquad (4.6)$$

où τ est la constante de temps de décroissance de la fonction, β le paramètre d'étirement et $f(\infty)$ la valeur de la fonction à temps infini. Le paramètre β est un paramètre d'ajustement, il rend compte, en particulier, de la dispersion, d'une molécule à l'autre, de la constante de temps de diffusion dans les polymères.

Les valeurs obtenues lors de l'ajustement des trois courbes avec une exponentielle étirée sont regroupées dans la table 3.

d (mn)	τ (mn)	β	Tx (∞)
0	38,02	0,471	0,333
30	40,87	0,494	0,445
60	49,00	0,663	0,549

Table 3 Valeurs d'ajustement par des exponentielles étirées (la constante de temps moyenne, le paramètre d'étirement et la valeur à l'infini).

Nous constatons, là encore, que plus d est important, plus la constante de temps moyenne obtenue par l'ajustement est importante (la relaxation est d'autant plus lente que d est important). D'autre part, nous remarquons que le paramètre d'étirement β varie lui aussi avec d: il est d'autant

plus grand que d est grand. Lorsque β tend vers la valeur unité, la fonction exponentielle étirée tend vers la fonction exponentielle simple. Cela veut dire que lorsque d croît, le modèle de la diffusion peut convenir, de mieux en mieux.

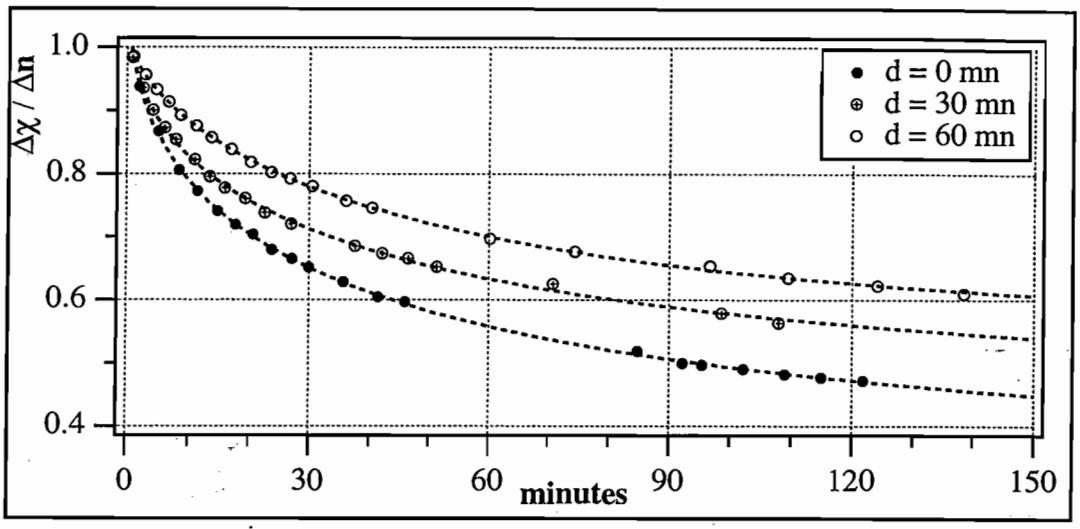


Figure 19: Ajustement d'exponentielles étirées: lignes pointillées pour l'exponentielle étirée dont les paramètres sont regroupés dans la table 3.

Si nous imposons à la relaxation de l'orientation d'être totale après un temps très long (c'est à dire $f(\infty)=0$), nous pouvons tenter un nouvel ajustement. Nous obtenons les résultats donnés dans la table 4 et sur la figure 20 (traits pleins). La qualité de l'ajustement est presque aussi bonne que dans le cas précédent, mais les valeurs de τ sont plus grandes, et β est beaucoup plus petit. Ceci est normal car, en observant seulement le début de la transitoire, on ne peut distinguer une asymptote horizontale d'une relaxation très lente. Pour tenir compte de celle-ci, quand nous imposons $f(\infty)=0$, il est nécessaire d'élargir fortement la distribution des temps de relaxation (β plus petit).

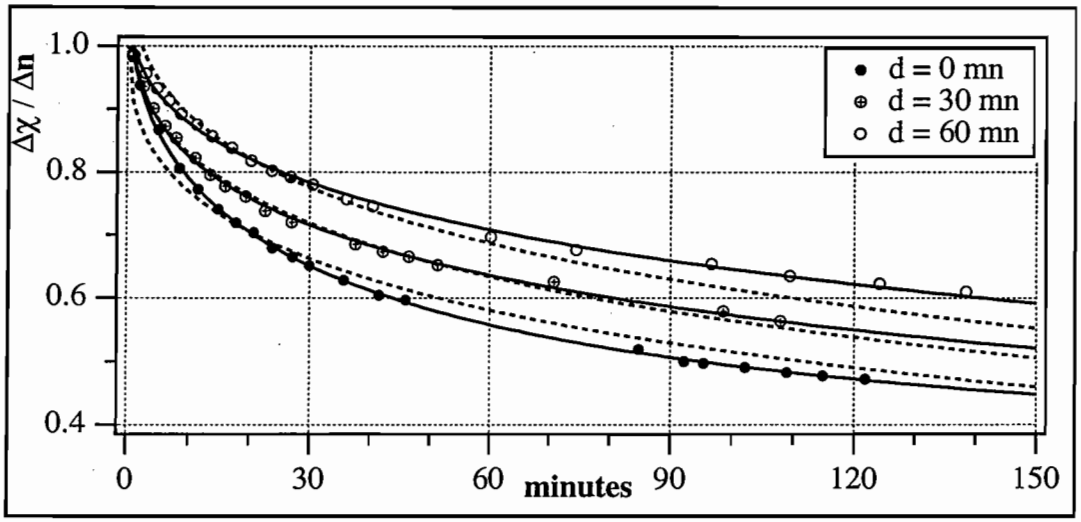


Figure 20: Ajustement d'exponentielles étirées en imposant $f(\infty)=0$ (les lignes continues correspondant à l'ajustement séparément et les lignes pointillées à l'ajustement les trois séries ensembles).

Enfin, nous avons essayé d'ajuster avec les mêmes paramètres les trois courbes ensembles. La figure 20 (traits pointillés) montre que l'ajustement est mauvais.

Les valeurs obtenues pour ces derniers ajustements sont regroupées dans la table 4.

Les 3 séries séparées			Les 3 séries ensembles
d (mn)	τ (mn)	β	
0	113,70	0,286	τ = 265,57 mn et β = 0,374
30	203,79	0,307	
60	421,01	0,372	

Table 4: Valeurs d'ajustement avec une exponentielle étirée en imposant $f(\infty)=0$.

Nous venons de voir que l'ajustement avec une bi-exponentielle ou une exponentielle étirée donne des résultats corrects. Toutefois, lorsque nous imposons la valeur nulle à temps infini et un ajustement avec les mêmes paramètres pour les trois séries de points expérimentaux, cet ajustement n'est plus adéquat.

L'ajustement avec ces deux types de fonctions nous montre quand même des propriétés importantes concernant le processus de relaxation pour nos échantillon: plus d est important, plus la constante de temps apparente est importante; d'autre part, celle-ci n'est pas constante dans le temps. Cependant, il est souhaitable de trouver une variation cohérente pour la constante de temps et de l'utiliser pour l'ajustement des trois séries de points, en imposant les mêmes paramètres pour toutes.

IV.3. Ajustement avec une fonction de constante de temps variable

L'évolution plus lente de la désorientation des molécules lorsque le délai entre les coupures du pompage optique et du champ électrique augmente indique que les volumes libres dans le polymère décroissent en fonction du temps à cause du réarrangement des chaînes du polymère après l'arrêt du pompage. Cette décroissance peut être modélisée à l'aide de différentes fonctions, plus ou moins complexe. Bauer-Gogonea *et al* [6] propose une fonction permettant de décrire la relaxation de l'orientation dans un polymère après l'arrêt d'une perturbation de structure (dans son cas, c'est le refroidissement après une polarisation thermique):

$$f(t) = \exp\left[-\left(\int_0^t \frac{du}{\tau(u,d)}\right)^{\beta}\right] \qquad (4.7)$$

β est le coefficient d'étirement (par analogie avec la fonction KWW (cf. IV.2.2.)); la fonction $\tau(u,d)$ doit être croissante en fonction du temps et ne dépendre que du temps écoulé depuis l'interruption du pompage puisque c'est le pompage qui a perturbé le polymère.

Bauer-Gogonea *et al* [7] a proposé la forme $\tau(u,d) = a.(u+d)^{\gamma}$ (en modifiant la théorie de la référence [8]) où γ est compris entre 0 et 1, et d est toujours le délai entre l'arrêt de la perturbation et l'arrêt du champ électrique. Elle a pu représenter, ainsi, ses résultats expérimentaux par

l'expression (4.7) en ajustant β, a et γ. Il nous a semblé peu réaliste d'avoir une constante de temps instantanée nulle pour t=0 quand le champ est coupé (c'est à dire d=0 et u=0). Nous avons ajouté à d une constante ajustable t_0. L'ajustement des quatre paramètres sur nous trois courbes expérimentales a donné γ très proche de 1. Nous lui avons alors imposé la valeur unité et nous avons posé:

$$\tau(u,d) = a.(u + d + t_0) \tag{4.8}$$

La fonction définie par l'équation (4.7) ne présente donc que trois paramètres pour l'ajustement des trois séries de points expérimentaux. Avec ce modèle, nous obtenons les valeurs suivantes pour l'ajustement que nous présentons sur la figure 21.

a=2,77 β=0,596 t_0=20,23 mn

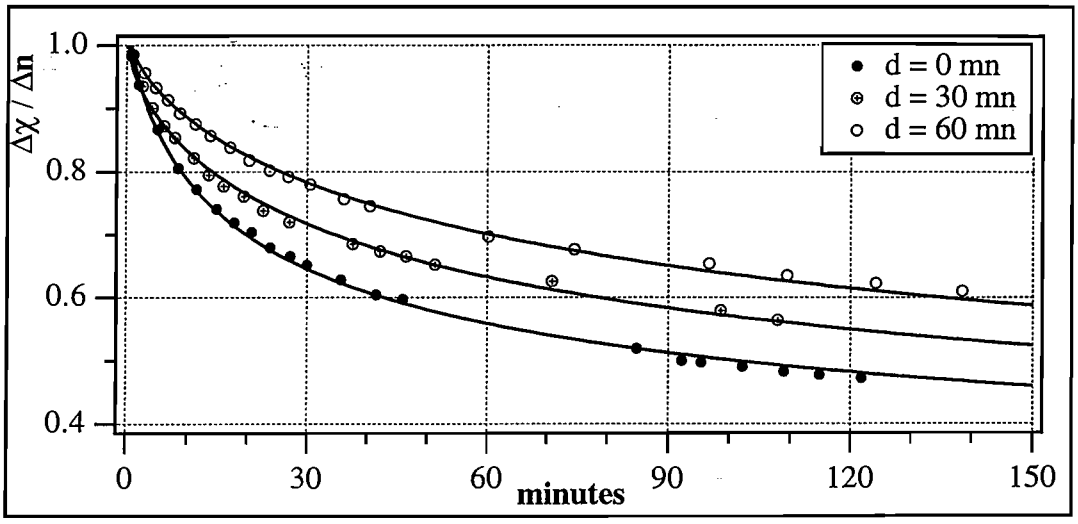


Figure 21: Représentation des points expérimentaux (marqueurs ronds) et des courbes ajustées avec la fonction (4.7). Les valeurs d'ajustement sont: a=2,77 β=0,596 et t_0=20,23 mn.

L'ajustement avec d'autres modèles mathématiques est possible mais ils n'apportent pas de renseignement supplémentaire sur le phénomène que nous avons observé. Il ne serait utile de changer le modèle que si une théorie des polymères en apportait un autre plus convaincant. Nous pouvons conclure en disant que nous avons clairement démontré l'évolution avec le temps de la mobilité des molécules actives. Pour une application pratique, le fait d'attendre entre la coupure du pompage optique et celle du champ électrique lors d'une polarisation photo-assistée permet de maintenir plus longtemps l'orientation moléculaire.

V. Conclusion

Nous avons étudié le système Spiropyrane-Mérocyanine pour deux raisons:

- montrer que l'on pouvait induire une orientation des molécules par photo-isomérisation dans d'autres systèmes que les azobenzènes,

- essayer de voir à quel moment du cycle se produit la rotation des molécules: au cours du mécanisme d'isomérisation lui-même ou après celui-ci?

Nous avons effectivement montré que la photo-isomérisation Spiropyrane->Mérocyanine sous champ électrique conduit à une orientation des molécules et à un signal $\chi^{(2)}$. En comparant différentes expériences, nous avons montré que l'orientation est plus efficace lorsque le pompage a lieu pendant l'application du champ électrique que lorsqu'il a lieu avant. Ce qui tend à prouver que les deux mécanismes existent.

Nous avons aussi montré que la mobilité des molécules actives dépend du temps écoulé depuis l'interruption du pompage (phénomène perturbateur):

- pour l'orientation, l'application tardive du champ électrique après un pompage optique ralenti la rotation des molécules actives,

- pour la relaxation, plus le délai entre l'extinction du pompage et celui du champ électrique est grand, meilleure est la rémanence de l'orientation après l'extinction du champ électrique.

Cette constatation peut remettre en cause la conclusion ci-dessus affirmant qu'une rotation a bien lieu exactement lors de l'ouverture de la molécule. En effet, comme la mobilité rotationnelle de la molécule de Photomérocyanine est d'autant plus grande qu'elle a été fraîchement produite, on peut penser que la plus grande efficacité du pompage optique sous champ provient d'une rotation très facile pendant les fractions de secondes, ou même les secondes qui suivent l'isomérisation: la résolution temporelle de nos expériences ne permet pas de conclure. De toute façon, pour l'efficacité de l'orientation, le résultat est le même.

Chapitre 5:
- Étude de l'orientation d'un autre système -
- photochromique -

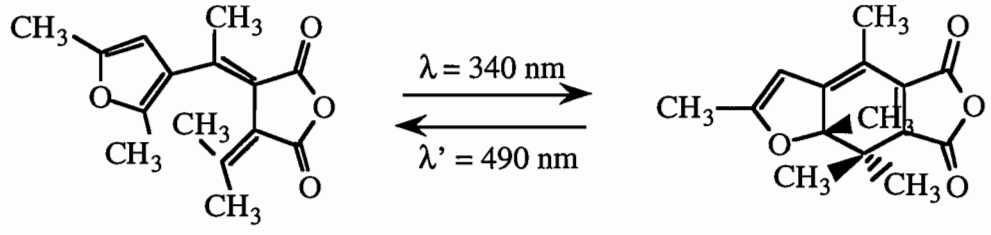
Nous venons d'étudier une famille de photochromes: les Spiropyranes et les Spirooxazines. Ces molécules sont le siège d'une réaction photochimique de type cyclisation, avec ouverture de cycle pendant l'irradiation. Les résultats obtenus sont encourageants puisque nous avons obtenu une bonne orientation moléculaire avec les molécules de Spiropyrane. Néanmoins, un des inconvénients de cette famille de chromophores est la fermeture thermique des molécules de Photomérocyanine qui sont porteuses de la forte hyperpolarisabilité β. Cela diminue la stabilité de l'orientation des molécules de Spiropyrane et freine considérablement l'orientation des molécules de Spirooxazine.

Nous avons alors testé une nouvelle famille de photochromes de la famille des fulgides. Ils sont caractérisés par une réaction photochimique de type cyclisation avec fermeture de cycle pendant l'irradiation. Cette forme fermée ne revient à sa forme initiale que sous irradiation visible (il n'y a pas de retour thermique), ce qui les rend, de ce point de vue, plus intéressantes que les molécules de Spiropyrane, en particulier pour enregistrer une information optique.

I. Présentation de la molécule

Nous nous sommes tout particulièrement intéressés au photochrome fulgide appelé Aberchrome 540 ((E)-α-(2,5-diméthyl-3-furyl-éthylidène)(isopropylidène)anhydride). Cette molécule est normalement utilisée pour l'actinométrie dans l'intervalle 310-370 nm (quantification de flux de photons par mesure de variation d'absorbance).

La réaction photochimique concernant cette molécule est la suivante:



(A) (B)

La molécule d'Aberchrome est transparente, avec un maximum d'absorption dans le proche ultra-violet à 340 nm environ. Par irradiation à cette longueur d'onde, la molécule se transforme en une molécule colorée (rouge). Ce "photo-produit" (B) présente une large bande d'absorption dans le visible (maximum situé à 490 nm environ). Pour retourner à la molécule d'Aberchrome, l'irradiation à 490 nm est nécessaire, puisqu'il n'y a pas de retour thermique.

L'efficacité de la conversion photochimique est traduite par le rendement quantique de conversion de la molécule. Pour cette molécule, nous avons, dans le PMMA:

- $\Phi_{A\to B}(340\text{ nm}) = 0,2$;
- $\Phi_{B\to A}(340\text{ nm}) = 0$.

Cette dernière valeur nous permet de constater qu'il n'y a pas de "rétro-pompage" pendant l'irradiation dans l'ultra-violet.

Nous présentons, sur la figure 1, le spectre d'absorption de la molécule avec la courbe de dispersion qui lui correspond (celle-ci est obtenue à l'aide des relations de Kramers-Kronig).

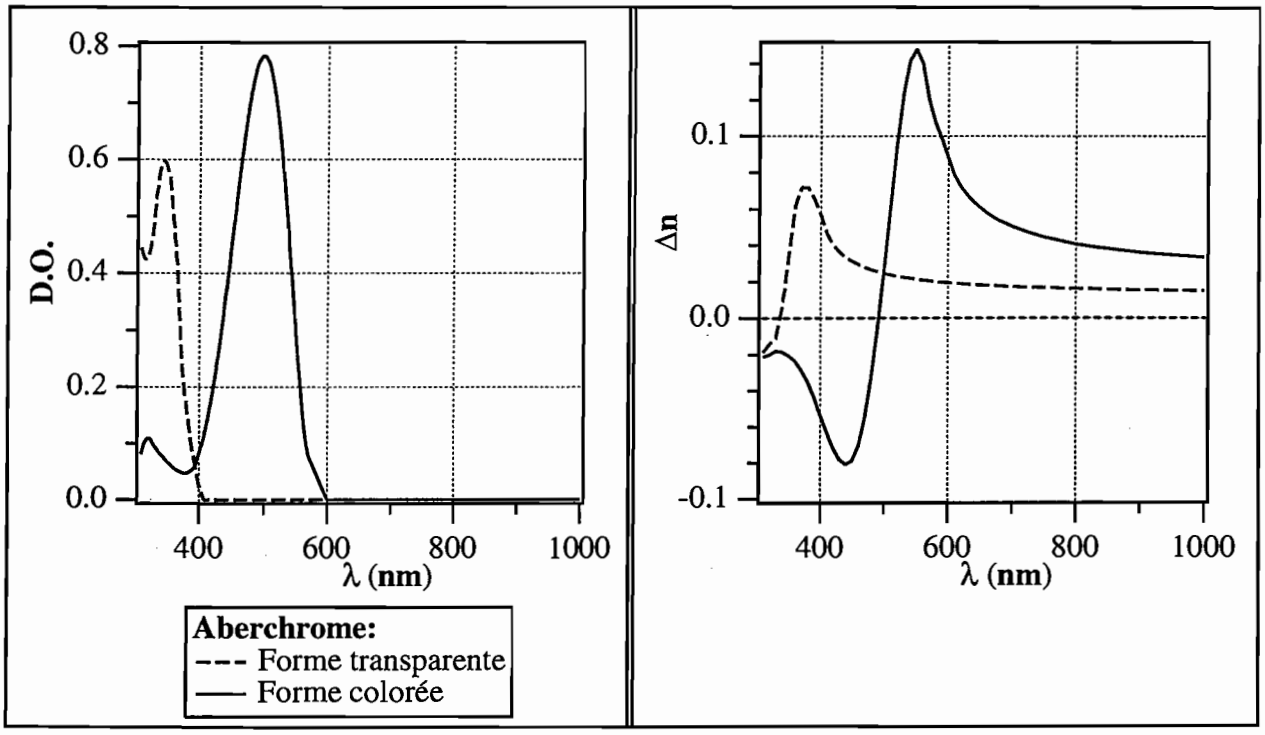


Figure 1: Spectre d'absorption (caractérisée par la densité optique: D.O.) et courbe de dispersion (caractérisée par sa variation d'indice par rapport à celui du PMMA) des molécules d'Aberchrome.

II. Efficacité d'orientation

Pour l'étude de l'orientation, nous avons réalisé les trois expériences M1, M2 et M3 pour deux concentrations (10% et 25%), comme pour les molécules de Spiropyrane et de Spirooxazine.

II.1. Expériences

Le protocole des différentes expériences reste inchangé. Nous observons, pour chaque expérience, l'évolution de la position angulaire du mode TM d'incidence rasante, l'évolution de l'amplitude de modulation du signal-référence ainsi que celle de l'expérience proprement dite. Typiquement, un échantillon a une épaisseur de 1,45 µm et nous appliquons une tension de 50 V (comme pour les échantillons de Spiropyrane). Le champ électrique statique permettant d'orienter les molécules est alors de l'ordre de 35 MV/m.

II.1.1. Signal-référence
(modulation à Ω en l'absence de pompage optique)

L'évolution de ce signal est semblable à celle que nous avons observée pour les molécules de Spiropyrane. Elle se traduit par une croissance quasi-instantanée, lorsque nous appliquons le champ électrique; à celle-ci succède une croissance beaucoup plus lente. De la même manière, lorsque le champ électrique est retiré, nous observons une décroissance très rapide puis beaucoup plus lente.

Nous rappelons que la détection à Ω nous donne le signal $\chi^{(2)}+2.E_0.\chi^{(3)}$. D'autre part, la détection à 2Ω nous permet d'évaluer le terme $\chi^{(3)}$. Nous pouvons ainsi déterminer la contribution du terme $2.E_0.\chi^{(3)}$ dans le signal que nous détectons à Ω. Nos mesures ont permis de trouver, en ce qui concerne ces deux termes, les résultats suivants:

- pour une concentration de 10%: le terme $2.E_0.\chi^{(3)}$ correspond à 40% environ du signal détecté à Ω ($\chi^{(2)}_{333}$=0,809 pm/v et $2.E_0.\chi^{(3)}_{3333}$=0,562 pm/v);
- pour une concentration de 25%: le terme $2.E_0.\chi^{(3)}$ correspond à 30% environ du signal détecté à Ω ($\chi^{(2)}_{333}$=1,305 pm/v et $2.E_0.\chi^{(3)}_{3333}$=0,588 pm/v).

Contrairement aux molécules de Spiropyrane, le signal-référence n'est pas principalement dû au $\chi^{(3)}$ du matériau. Cela indique alors que même dans l'état transparent, les molécules d'Aberchrome permettent d'obtenir un $\chi^{(2)}$.

II.1.2. Évolution de la position angulaire du mode

De la même façon que pour les molécules de Spiropyrane, nous observons, lors du pompage optique, un déplacement rapide du mode vers les fortes incidences (signe d'une augmentation de l'indice n_z); puis au bout d'une trentaine de minutes, le mode atteint une position d'équilibre. Ce déplacement du mode s'accompagne d'un rougissement de la zone éclairée de l'échantillon.

Par contre, lorsque nous cessons le pompage optique, nous constatons que le mode ne relaxe pas vers sa position initiale, il n'évolue pratiquement pas. Ce phénomène n'est pas surprenant puisque les molécules ne retombent dans l'état Aberchrome que par un éclairement dans le visible.

Nous remarquons, cependant, que le mode se déplace très légèrement au moment où nous appliquons le champ électrique, et au moment où nous le retirons. Nous présentons cette

particularité sur la figure 2. De plus, nous pouvons observer une légère dérive du mode vers les incidences fortes lorsque le pompage optique n'est plus présent. Cette dérive s'interpréte par une augmentation de l'indice, due au tassement de l'échantillon. Effectivement, nous pouvons observer une augmentation de l'épaisseur du film lors du pompage; cette variation d'épaisseur est la conséquence de la photo-isomérisation provoquée par l'éclairement ultra-violet. Le retour lent à l'équilibre, après l'arrêt de l'éclairement, s'accompagne d'un tassement du film; ainsi, nous pouvons constater une augmentation progressive de l'indice n_z.

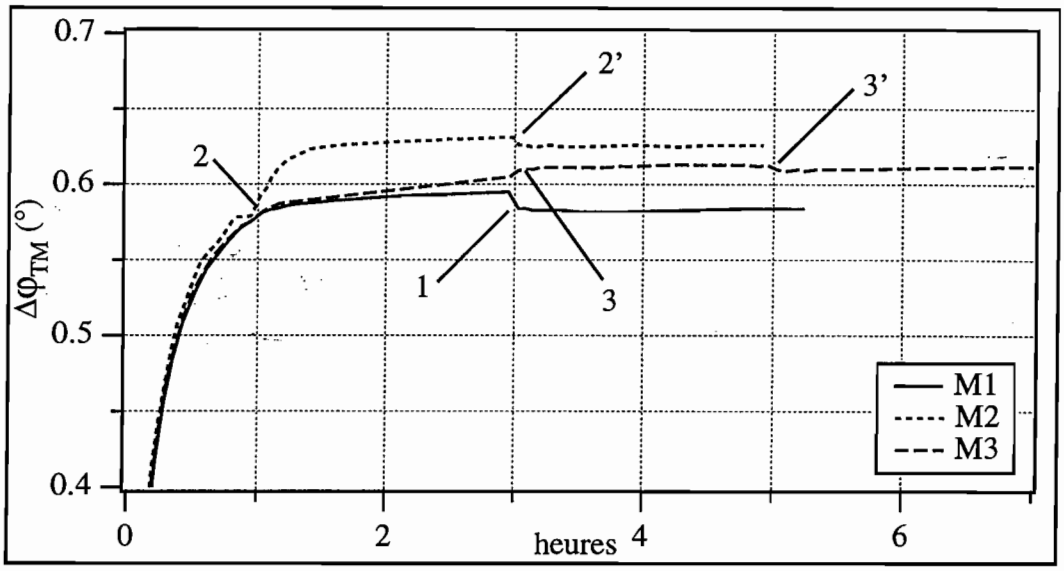


Figure 2: Déplacement du mode TM d'un échantillon de concentration 10%, pour les trois expériences M1, M2 et M3. Les instants correspondant à l'application ou à la coupure du champ électrique sont marqués par 2 et 2' pour M2 et 3 et 3' pour M3. Pour M1, 1 indique la coupure.

Les points marqués sur cette figure indiquent (pour une concentration de 10%):

- pour l'expérience M1:
  - 1: la coupure du champ électrique; la variation est de - 0,01°;
- pour l'expérience M2:
  - 2: l'application du champ électrique, $\Delta\varphi = 0{,}05°$,
  - 2': la coupure du champ électrique, $\Delta\varphi = - 0{,}005°$;
- pour l'expérience M3:
  - 3: l'application du champ électrique, $\Delta\varphi = 0{,}005°$,
  - 3': la coupure du champ électrique, $\Delta\varphi = - 0{,}004°$.

Nous observons des variations d'amplitude un peu plus importantes pour les échantillons de concentration 25%. Le signe de cette variation de position angulaire (positive pour l'application du champ et négative pour l'arrêt du champ) montre que le champ seul (dans la direction z) agit sur l'indice n_z: sa présence provoque une augmentation de n_z et son absence implique une diminution de l'indice.

Ce phénomène s'explique par une orientation ou une désorientation extrêmement rapide d'une petite partie des molécules de forme colorée (l'alignement, représenté par le paramètre d'ordre A_2,

n'est plus négligeable devant A_0). Comme nous le verrons dans la suite, ces molécules sont très mobiles; elles tournent très rapidement.

II.1.3. M1, M2 et M3

Nous avons regroupé, sur les figures 3 et 4, l'évolution des différents signaux correspondant aux trois expériences pour des échantillons de concentration 10% et 25%.

• *Pour l'expérience M1*:

Nous observons, lors du pompage optique, une augmentation supplémentaire importante de l'amplitude de modulation; elle se stabilise après l'arrêt de l'éclairement. Ceci se traduit par une orientation très rapide de molécules possédant une forte hyperpolarisabilité. La stabilité observée après l'arrêt du pompage traduit le maintient de l'orientation obtenue. L'absence d'évolution de l'amplitude de modulation indique qu'aucune orientation supplémentaire n'est obtenue en maintenant le champ électrique après le pompage optique sous champ.

De plus nous remarquons que cette variation supplémentaire est de même signe que le signal référence. Le signal $\chi^{(2)}$ créé a donc le même signe que $\chi^{(3)}$ (ce qui n'était pas le cas pour les molécules de spiropyrane). Donc le produit $\vec{\mu}.\vec{\beta}$ est positif.

Lorsque nous retirons le champ électrique, l'amplitude de modulation présente une décroissance très rapide puis beaucoup plus lente. Ainsi, l'orientation de telles molécules est très rapide et sa désorientation l'est aussi.

• *Pour les expériences M2 et M3*:

Nous observons, de la même manière, une augmentation très rapide de l'amplitude de modulation lorsque le champ électrique est appliqué. Celle-ci est suivie d'une lente croissance qui correspond à la rotation par diffusion des molécules de forme colorée. Les expériences M2 et M3 diffèrent très peu; en effet, les évolutions de l'amplitude de modulation sont semblables, seules les valeurs atteintes sont légèrement différentes. Nous obtenons une orientation légèrement meilleure dans le cas de l'expérience M2.

Lorsque nous retirons le champ électrique, nous observons une évolution du signal identique à celle de l'expérience M1. Quelle que soit la méthode utilisée pour l'orientation de ces molécules, la désorientation de celles-ci est identique: elle est très rapide et elle a une variation multi-exponentielle.

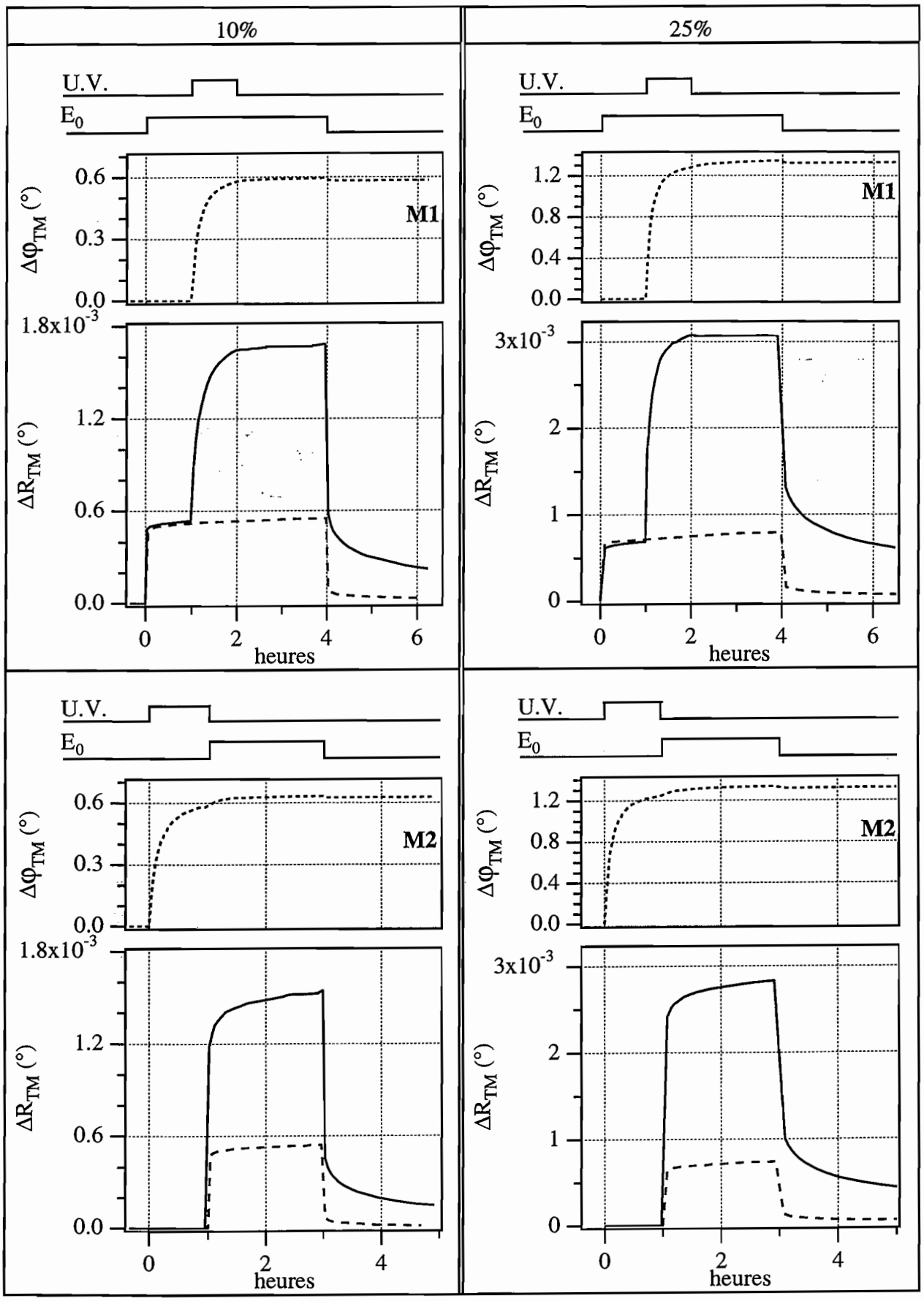


Figure 3: Expériences M1 et M2 pour des échantillons de concentration 10% et 25%.

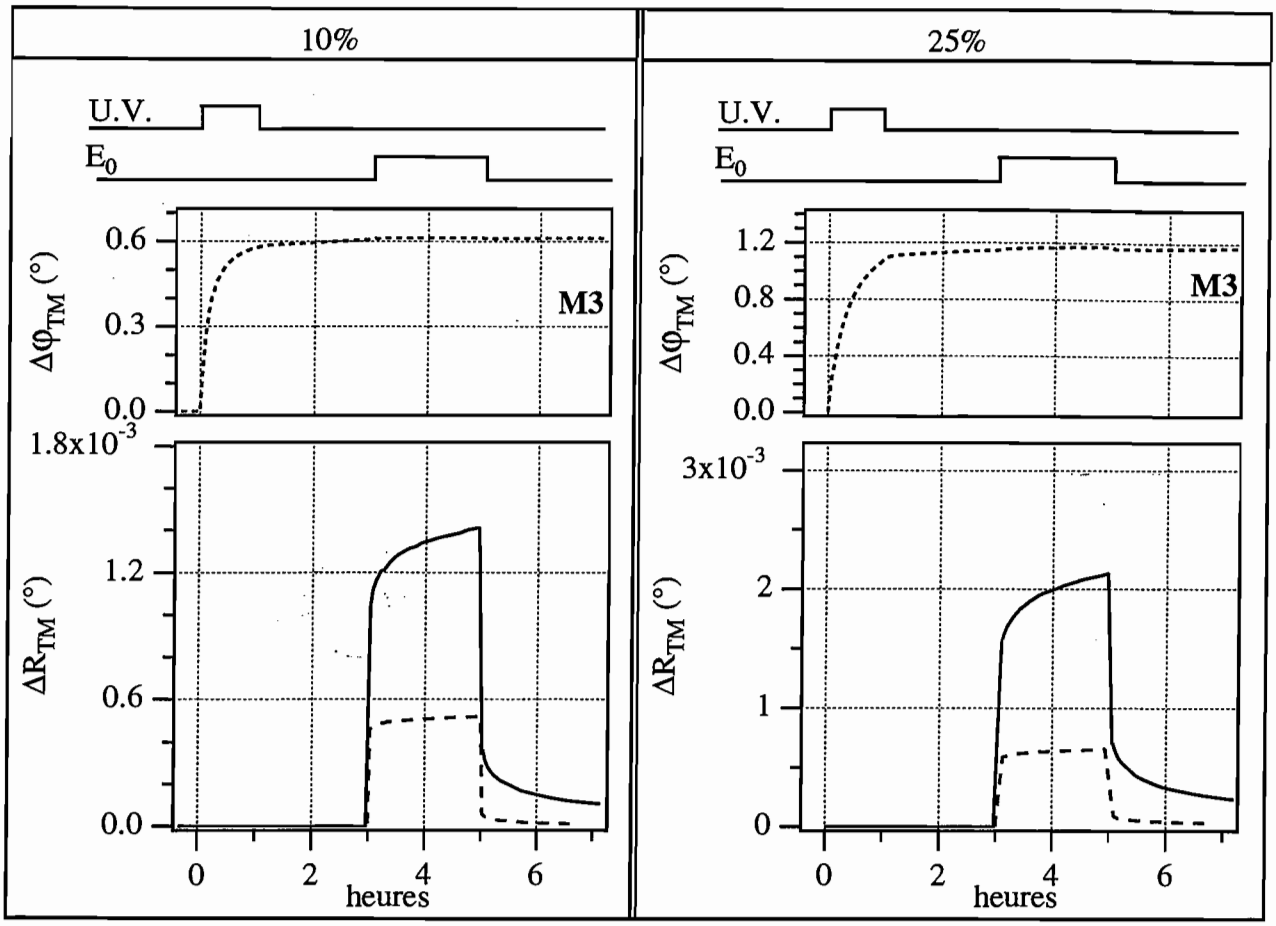


Figure 4: Expérience M3 pour des échantillons de concentration 10% et 25%.

II.2. Taux d'orientation

Nous rappelons que le signal $(\Delta R_{TM}(\text{réf.}) - \Delta R_{TM}(\text{exp.}))/\Delta\varphi_{TM}$ est proportionnel au taux d'orientation par molécule créée. Ce signal nous donne une indication sur l'aptitude de ces molécules à s'orienter sous champ et constitue l'élément de comparaison de nos différentes expériences. Nous présentons, sur la figure 5, l'évolution de ce signal, pour les trois expériences, et pour les deux concentrations étudiées.

• *Pour l'expérience M1*:

Nous constatons que le signal Tx1 atteint une valeur importante dès que le pompage optique est présent, puis croît lentement vers une valeur d'équilibre. Cette évolution correspond à l'orientation déjà présente des molécules d'Aberchrome, orientation qui augmente encore progressivement pendant la fermeture de cycle des molécules. Après l'arrêt du pompage optique, le signal reste stable (il présente seulement une légère diminution au moment où l'éclairement est interrompu). Cette stabilité indique que toutes les molécules sont orientées avant l'arrêt du pompage, et qu'aucune orientation supplémentaire n'est obtenue en maintenant le champ électrique après le pompage optique sous champ.

Lorsque nous ôtons le champ électrique, le signal décroît; il correspond à la relaxation de l'orientation des molécules, qui s'avère être rapide (comme l'orientation d'ailleurs).

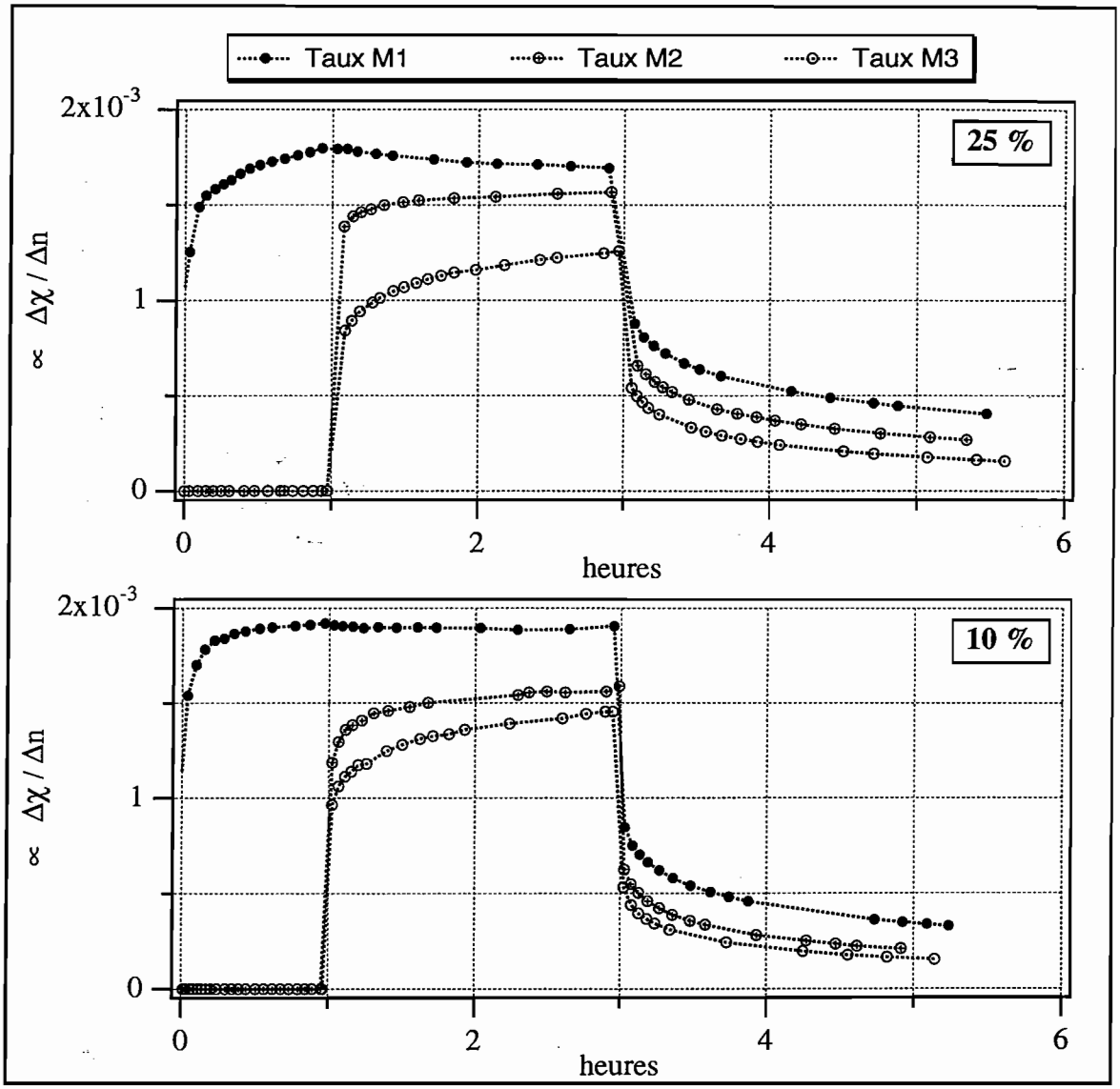


Figure 5: Taux d'orientation par molécule pour les trois expériences.
Les figures sont classées selon la concentration pour chaque type d'expérience.

• *Pour les expériences M2 et M3*:

Comme pour le signal Tx1, nous observons une évolution en deux étapes: une augmentation importante dès le départ qui correspond à l'orientation presque instantanée d'une grande partie des molécules, puis une croissance beaucoup plus lente, qui correspond à la rotation par diffusion des molécules qui ne sont pas encore orientées. Nous constatons, comme pour les molécules de Spiropyrane, que la diffusion est plus lente pour l'expérience M3; ceci est dû à la relaxation du polymère avant l'application du champ électrique. Notons que cette différence entre M2 et M3 est moins importante que celle que nous avons observée dans le cas des molécules de Spiropyrane. De plus, nous remarquons que les deux courbes tendent vers la même valeur. L'attente de deux heures avant d'appliquer le champ électrique ne modifie que très peu le taux d'orientation par molécule obtenu; il retarde simplement son évolution. En laissant le champ appliqué plus longtemps, nous

pensons que le taux d'orientation pour les expériences M2 et M3 atteindra la même valeur d'équilibre.

Lorsque nous retirons le champ électrique, nous observons, comme pour l'expérience M1, une relaxation rapide de l'orientation. Cette relaxation, comme pour les molécules de Spiropyrane, n'est pas mono-exponentielle à cause de la dispersion des tailles des volumes libres dans le polymère.

II.3. Discussion

Nous avons affaire à des molécules qui tournent très rapidement. Contrairement aux molécules de Spiropyrane, la réaction photochimique donne lieu à une fermeture de cycle. Les molécules "pompées" occupent alors une place beaucoup plus faible que dans l'état ouvert et peuvent tourner beaucoup plus facilement dans les cavités (ou volumes libres) du polymère. Du fait de leur importante mobilité, nous les orientons très rapidement mais, en l'absence de champ électrique, elles se désorientent aussi très rapidement.

Les taux d'orientation des expériences M2 et M3 diffèrent très peu; ils tendent d'ailleurs vers la même valeur. En extrapolant un peu, nous pourrions remarquer que les trois expériences tendent toutes vers une même valeur (c'est simplement une question de temps). Remarquons tout de même que l'expérience M1 est la plus efficace, puisque l'orientation maximale est obtenue très rapidement. Une question se pose: ne voit-on pas que (ou surtout) la différence de β entre les deux molécules (fermée et ouverte)?

Enfin, nous remarquons que la relaxation de l'orientation est identique pour les trois expériences. Elle se traduit par une désorientation très rapide d'une grande partie des molécules, puis une diffusion angulaire de l'autre partie, restée plus ou moins bloquée dans le polymère.

Nous venons de voir que ces molécules s'orientent et se désorientent très rapidement. Cette caractéristique est très intéressante pour obtenir un bon commutateur. La mobilité des molécules peut être augmentée en ajoutant un plastifiant dans le polymère ("effet du beurre dans les nouilles"). Ainsi, nous pourrons obtenir une commutation immédiate de l'orientation.

Chapitre 6
- Formation de réseaux -

Les matériaux photochromiques peuvent être utilisés pour réaliser des hologrammes. L'exposition à la lumière de tels matériaux change à la fois l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption [1]. Par définition, en modulant soit l'indice, soit le coefficient d'absorption (soit les deux), nous réalisons un réseau de phase ou d'amplitude (ou les deux).

Nous introduisons, dans une première partie, la théorie permettant de décrire l'évolution temporelle de la population du film ainsi que celle du rendement de diffraction du réseau obtenu. Dans une seconde partie, nous présentons les résultats obtenus pour deux molécules.

A. Établissement des équations

Nous avons cherché à enregistrer des hologrammes dans des films de polymère dopés par des molécules photochromiques.

Les conversions photochimiques et thermiques des chromophores utilisés se présentent sous la forme suivante:

$$A \underset{R_b(\lambda_b),\ R'_b(\lambda_a),\ R_t}{\overset{R_a(\lambda_a)}{\rightleftharpoons}} B$$

- A représente l'isomère transparent de la molécule
- λ_a = U.V.
- $R_a = \sigma_a^{(\lambda_a)}.\Phi_{ab}^{(\lambda_a)}.I(\lambda_a)$

- B représente l'isomère coloré de la molécule
- λ_b longueur d'onde dans le visible (rouge pour le spiropyrane, bleu pour l'aberchrome).
- $R_b = \sigma_b^{(\lambda_b)}.\Phi_{ba}^{(\lambda_b)}.I(\lambda_b)$ et $R'_b = \sigma_b^{(\lambda_a)}.\Phi_{ba}^{(\lambda_a)}.I(\lambda_a)$

$\sigma_a^{(\lambda_a)}$, $\sigma_b^{(\lambda_b)}$ et $\sigma_b^{(\lambda_a)}$ sont les sections efficaces d'absorption d'un photon par une molécule,
$\Phi_{ab}^{(\lambda_a)}$, $\Phi_{ba}^{(\lambda_b)}$ et $\Phi_{ba}^{(\lambda_a)}$ sont les rendements quantiques de la conversion $A \rightarrow B$ et inversement.

R_a représente la probabilité pour qu'il y ait conversion de A vers B sous un éclairement à λ_a, R_b pour qu'il y ait conversion de B vers A sous un éclairement à λ_b, R'_b pour qu'il y ait la conversion B vers A sous un éclairement à λ_a, et R_t pour qu'il y ait conversion de B vers A de façon thermique(l'expression de R_a, R_b et R'_b n'est valable que pour des films optiquement minces).

L'évolution des populations A et B s'écrit sous la forme d'un système d'équations différentielles:

$$\begin{cases} \dfrac{dB}{dt} = -(R_b + R'_b + R_t).B + R_a.A \\ \dfrac{dA}{dt} = (R_b + R'_b + R_t).B - R_a.A \end{cases} \quad \text{et} \quad \forall t,\ A(t) + B(t) = N \qquad (6.1)$$

où N représente la population totale

La résolution de ce système nous permet de trouver:

$$B(t) = \left(B_0 - \frac{R_a.N}{R_a + R_b + R'_b + R_t} \right).\exp\left(-(R_a + R_b + R'_b + R_t)t\right) + \frac{R_a.N}{R_a + R_b + R'_b + R_t} \qquad (6.2)$$

et

$$A(t) = \left(\frac{R_a.N}{R_a + R_b + R'_b + R_t} - B_0 \right).\exp\left(-(R_a + R_b + R'_b + R_t)t\right) + \frac{(R_b + R'_b + R_t).N}{R_a + R_b + R'_b + R_t} \qquad (6.3)$$

Les équations A(t) et B(t) représentent d'une façon générale l'évolution dans le temps des concentrations des espèces transparente et colorée de la molécule; B_0 représente la concentration initiale de l'espèce B.

Pour créer un réseau à partir d'un film mince, il faut, créer une modulation soit de l'indice du film, soit du coefficient d'absorption, soit des deux. Pour ce faire, il est nécessaire de faire varier spatialement les concentrations des différentes espèces de façon périodique. En effet, les espèces A et B de la molécule ne présentent pas la même bande d'absorption, l'indice et le coefficient d'absorption des deux espèces sont alors différents. En modulant l'éclairement reçu par le film, nous pouvons faire varier localement la proportion de l'espèce B par rapport à celle de A et réaliser une modulation de l'indice et du coefficient d'absorption. Nous réalisons ainsi des réseaux photo-induits ou des hologrammes.

Pour obtenir une modulation spatiale de la population du film, deux possibilités s'offrent à nous:

- nous produisons des interférences avec λ_a pour créer une modulation de l'éclairement produisant une modulation spatiale de l'espèce colorée,
- nous éclairons de façon uniforme avec λ_a (nous créons de façon uniforme l'espèce colorée, sur toute la surface de la région éclairée du film), et nous ajoutons ensuite un éclairement modulé spatialement avec λ_b pour créer une modulation spatiale de l'espèce transparente et, en négatif, de l'espèce colorée (active).

Pour des raisons pratiques, nous avons choisi la seconde solution, la source λ_a étant incohérente et de faible puissance (voir paragraphe B "dispositifs expérimentaux").

I. Établissement des équations de l'évolution de la population B(t)

I.1. Première étape: éclairement uniforme avec λ_a

Nous considérons au départ que la concentration de l'espèce B est nulle (B_0=0), il est donc nécessaire, dans une première étape, d'éclairer l'échantillon à la longueur d'onde λ_a de façon uniforme, durant une durée de t_1.

$A(t_1)=A_1$ et $B(t_1)=B_1$ (on a toujours $A_1+B_1 = N$)

Éclairement uniforme à λ_a $\Leftrightarrow$ $R_b= 0$, $R_a=$ cte et $R'_b=$ cte d'où

$$\boxed{B_1 = \frac{R_a.N}{R_a + R'_b + R_t}.\left\{1-\exp\left(-\left(R_a + R'_b + R_t\right)t_1\right)\right\}} \qquad (6.4)$$

B_i représente la concentration initiale de l'espèce colorée avant la création du réseau.

I.2. Seconde étape d'éclairement

On peut distinguer deux cas d'éclairement avec λ_b:

- un éclairement sinusoïdal à λ_b en arrêtant l'éclairement uniforme à λ_a (cas C1),
- un éclairement sinusoïdal à λ_b en gardant l'éclairement uniforme à λ_a (cas C2).

I.2.1. Cas C1

- Arrêt de l'éclairement à λ_a et éclairement sinusoïdal de période p à λ_b:

$$\Rightarrow \quad R_a = 0 \quad \text{et} \quad R_b = R_b^0 + M.R_b^0.\cos\left(\frac{2\pi x}{p}\right)$$

M est le coefficient de modulation ($M \in [0,1]$).

d'où

$$\boxed{B(x,t) = B_i.\exp\left(-\left(R_b^0 + M.R_b^0.\cos\left(\frac{2\pi x}{p}\right) + R_t\right).t\right)} \qquad (6.5)$$

B_1 étant définie par l'équation (6.4).

I.2.2. Cas C2

- Éclairement sinusoïdal à λ_b en gardant l'éclairement uniforme à λ_a

$$\Rightarrow R_a \neq 0, R_b \neq 0 \text{ et } R_b = R_b^0 + M.R_b^0.\cos\left(\frac{2\pi x}{p}\right)$$

d'où:

$$\boxed{B(t) = C(x) + \left(B_i - C(x)\right).\exp\left(-R_{cte}.t\right).\exp\left(-M.R_b^0.t.\cos\left(\frac{2\pi x}{p}\right)\right)} \qquad (6.6)$$

$$\text{Avec } C(x) = \frac{R_a.N}{R_{cte} + R_b^0.M.\cos\left(\frac{2\pi x}{p}\right)} \text{ et } R_{cte} = R_a + R'_b + R_b^0 + R_t$$

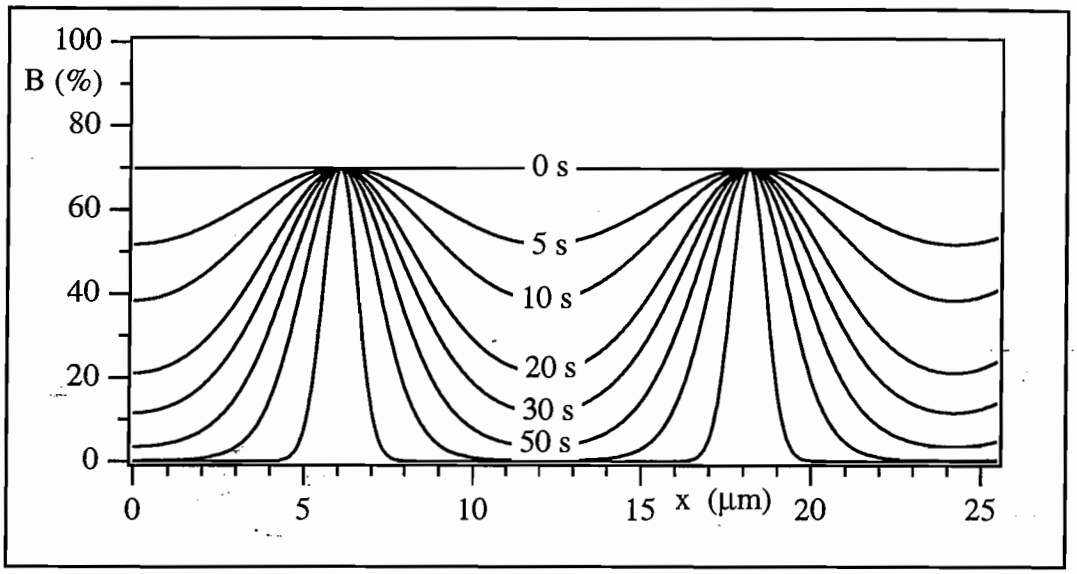


Figure 1: Représentation de l'évolution (cas C1) suivant x de la concentration de l'espèce colorée pour différentes valeurs de t (0, 5, 10, 20, 30, 50, 100, 500 s) en prenant: (R_a=0.01 s^{-1} pour le calcul de B1), R'_b=0, R_b^0 =0.03 s^{-1}, M=1 et R_t=0 => $B_1 \approx 70\%$.

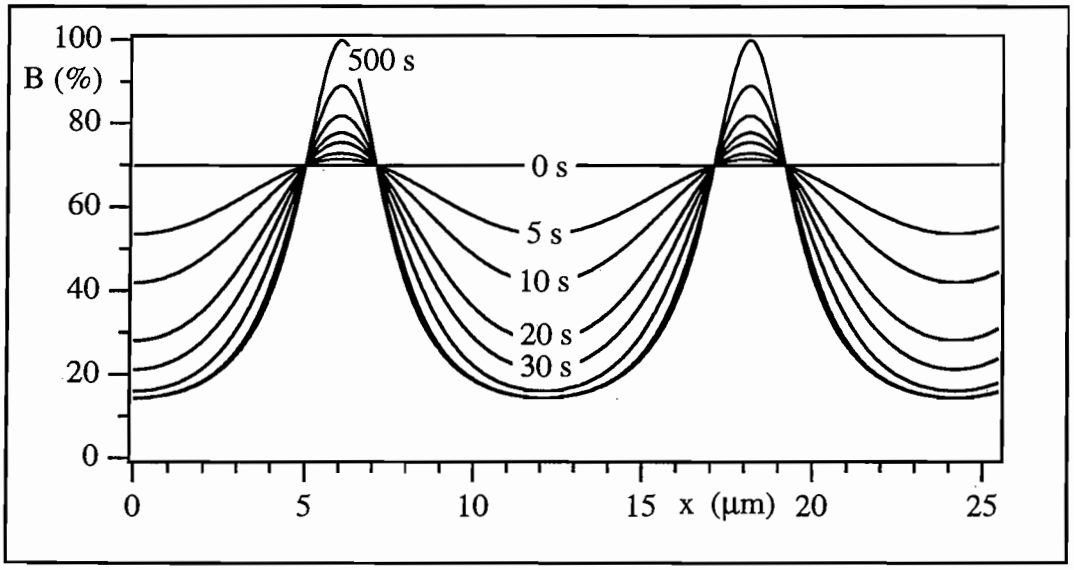


Figure 2: Représentation de l'évolution (cas C2) suivant x de la concentration de l'espèce colorée pour différentes valeurs de t (0, 5, 10, 20, 30 , 50, 100, 500 s) en prenant: R_a=0.01, R'_b=0, R_b^0=0.03, M=1 et R_t=0.

Sur les figures 1 et 2, nous avons tracé la modulation de population pour différents temps d'éclairement visibles. Pour rester proche des conditions expérimentales décrites au le paragraphe B, nous avons supposé que le pompage U.V. n'était pas arrivé à saturation lorsque nous appliquons l'éclairement modulé visible ($R_a.t_1$=1,2 -> B_1/N=70%).

Dans le cas C1 (figure 1), la lumière visible détruit progressivement les molécules colorées (B) en affinant les pics correspondant aux franges noires. Dans le cas C2 (figure 2), la population

continue à croître au niveau des franges noires car nous n'avons pas au départ saturation du pompage U.V.. Quand t tend vers l'infini, un réseau subsiste par équilibre entre les deux pompages.

II. Rendement de diffraction du réseau obtenu

Nous rappelons que le rendement de diffraction, dans un ordre donné, est défini comme le rapport entre l'intensité du faisceau sortant (de l'ordre considéré) et l'intensité du faisceau incident sur l'échantillon.

La modulation de la population en espèce colorée affecte, soit l'indice du film, soit son absorption, soit les deux (selon les propriétés du photochrome et la longueur d'onde utilisée pour la lecture de l'hologramme). La modulation d'indice forme un réseau de phase et la modulation de l'absorption forme un réseau d'amplitude. Nous considérons, pour généraliser, que nous avons les deux phénomènes.

La transmission τ de l'échantillon est: $\tau(x,t)=\exp(i.\varphi(x,t))$. $\varphi(x,t)$ est le déphasage complexe que subit le faisceau de lecture (λ_0) lorsqu'il traverse le film d'épaisseur h et d'indice complexe $\tilde{n}(x,t)$. Il s'écrit $\varphi(x,t)=\frac{2\pi}{\lambda_0}.h.\tilde{n}(x,t)$ avec $\tilde{n}=n+i.\kappa$ d'où:

$$\tau(x,t)=\exp\left(i.\frac{2\pi}{\lambda_0}.h.\left(n(x,t)+i.\kappa(x,t)\right)\right) \tag{6.7}$$

Nous supposons que le matériau est mince; par conséquent il y a peu d'absorption et la densité optique du matériau est faible: exp(x)=1+x. Nous écrivons alors la transmission sous la forme suivante:

$$\tau(x,t)=1-\frac{2\pi}{\lambda_0}.h.\kappa(x,t)+i.\frac{2\pi}{\lambda_0}.n(x,t).h \tag{6.8}$$

Comme la concentration de molécules dopantes dans le matériau est faible, nous pourrons dire que la variation d'indice (nous omettons le déphasage constant dû à l'indice du polymère) et du coefficient d'absorption sont proportionnels à la concentration de l'espèce colorée.

Nous poserons donc:

$$\begin{aligned}\frac{2\pi}{\lambda_0}.n(x,t)&=\psi_n.B(x,t)\\ \frac{2\pi}{\lambda_0}.\kappa(x,t)&=\psi_\alpha.B(x,t)\end{aligned} \tag{6.9}$$

finalement:

$$\tau(x,t)=1+h.\left(-\psi_\alpha+i.\psi_n\right).B(x,t) \tag{6.10}$$

Si la transmission de notre échantillon peut se décomposer sous la forme suivante:

$$\tau(x,t) = f_0(t) + f_1(t).\cos\left(\frac{2\pi}{p}.x\right) + f_2(t).\cos\left(\frac{4\pi}{p}.x\right) + \ldots$$
$$= f_0(t) + \frac{1}{2}.f_1(t).\left\{e^{i.\frac{2\pi}{p}.x} + e^{-i.\frac{2\pi}{p}.x}\right\} + \frac{1}{2}.f_2(t).\left\{e^{i.\frac{4\pi}{p}.x} + e^{-i.\frac{4\pi}{p}.x}\right\} + \ldots \quad (6.11)$$

la détermination du rendement de diffraction pour chaque ordre devient très simple.

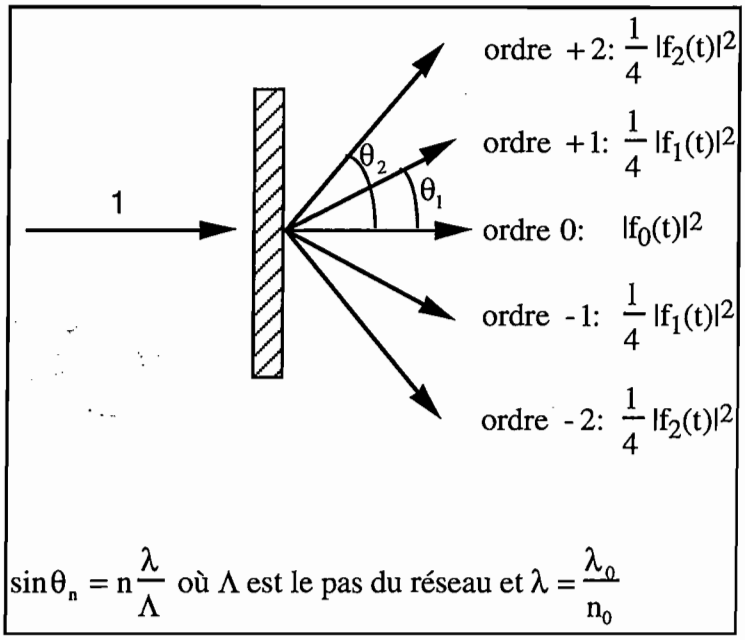


Figure 3: Amplitude de diffraction dans les différents ordres.

Pour obtenir le rendement de diffraction dans l'ordre 1, il suffit simplement de déterminer le coefficient devant le terme $\cos\left(\frac{2\pi}{p}.x\right)$ de la décomposition de $\tau(x,t)$, donc de $B(x,t)$, puisque $\tau(x,t) = 1 + h.\left(-\psi_\alpha + i.\psi_n\right).B(x,t)$.

II.1. Rendement de diffraction à l'ordre 1 dans le cas C1

(pompage successif par λ_a puis λ_b modulé)

Dans ce cas, la concentration en espèce colorée s'écrit sous la forme:

$$B(x,t) = B_1.\exp\left(-\left(R_b^0 + R_t\right).t\right).\exp\left(-M.R_b^0.t.\cos\left(\frac{2\pi\,x}{p}\right)\right) \quad (6.12)$$

L'expression $\exp\left(-M.R_b^0.t.\cos\left(\frac{2\pi\,x}{p}\right)\right)$ peut se décomposer en série de fonctions de Bessel de la façon suivante:

$$\exp\left(-M.R_b^0.t.\cos\left(\frac{2\pi\,x}{p}\right)\right) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n\left(i.M.R_b^0.t\right).\exp\left(i.n.\left(\frac{\pi}{2} + \frac{2\pi}{p}.x\right)\right) \quad (6.13)$$

où $J_n(i.x)$ est la fonction de Bessel d'ordre n.

Finalement, B(x,t) peut s'écrire sous la forme:

$$B(x,t) = B_1.\exp\left(-\left(R_b^0 + R_t\right).t\right).\left\{J_0\left(i.M.R_b^0.t\right) + 2.\sum_{n=1}^{+\infty}(i)^n J_n\left(i.M.R_b^0.t\right).\cos\left(n.\frac{2\pi}{p}.x\right)\right\} \quad (6.14)$$

Nous recherchons le coefficient f_q devant $\cos\left(q.\frac{2\pi}{p}.x\right)$ dans la décomposition de $\tau(x,t)$, soit en utilisant (6.10), (6.11) et (6.13):

$$f_q(t) = \left(\psi_\alpha + i.\psi_n\right).B_1.\exp\left(-\left(R_b^0 + R_t\right).t\right).2i.J_q\left(i.M.R_b^0.t\right). \quad (6.15)$$

A l'ordre 1, le rendement de diffraction s'écrit donc:

$$\boxed{\eta_{(1)}^A = \frac{1}{4}g(t).g^*(t) = h^2.\left(\psi_\alpha^2 + \psi_n^2\right).B_1^2.I_1^2\left(i.M.R_b^0.t\right).\exp\left(-2\left(R_b^0 + R_t\right).t\right)} \quad (6.16)$$

où I_1 est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 1.

II.2. Rendement de diffraction à l'ordre 1 dans le cas C2

Dans ce cas, la concentration en espèce colorée s'écrit sous la forme:

$$B(t) = C(x).N + \left(B_1 - C(x)\right).\exp\left(-R_{cte}.t\right).\exp\left(-M.R_b^0.t.\cos\left(\frac{2\pi x}{p}\right)\right).$$

Nous recherchons le terme devant le $\cos\left(\frac{2\pi.x}{p}\right)$ de la décomposition de B(x,t). Du fait de sa parité, la décomposition en série de Fourier s'écrit sous la forme d'une somme de cosinus:

$$B(x,t) = \frac{a_0(t)}{2} + \sum_{n=1}^{+\infty} a_n(t).\cos(n.x) + \sum_{n=0}^{+\infty} b_n(t).\sin(n.x) \quad (6.17)$$

$$\text{où } b_n(t)=0 \text{ et } a_n(t) = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} B(x,t).\cos(n.x).dx.$$

Par conséquent, le terme g(t) de $\tau(x,t)$ de l'échantillon devant le $\cos\left(\frac{2\pi}{p}.x\right)$ s'écrit ainsi:

$$g(t) = h\left(-\psi_\alpha + i.\psi_n\right).\frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} B(x,t).\cos x.dx. \quad (6.18)$$

Finalement, le rendement de diffraction à l'ordre 1 s'écrit sous la forme:

$$\boxed{\eta_1^B(t) = \frac{1}{4}.h^2.\left(\psi_\alpha^2 + \psi_n^2\right).\frac{1}{\pi^2}.\left[\int_0^{2\pi} B(x,t).\cos x.dx\right]^2} \quad (6.19)$$

où B(x,t) est défini par l'équation (6.6).

Dans ce cas, nous ne pouvons donner une expression analytique de l'intégrale mais nous la calculons numériquement (figures 4 et 5).

II.3. Exemples de tracé de η pour les deux cas

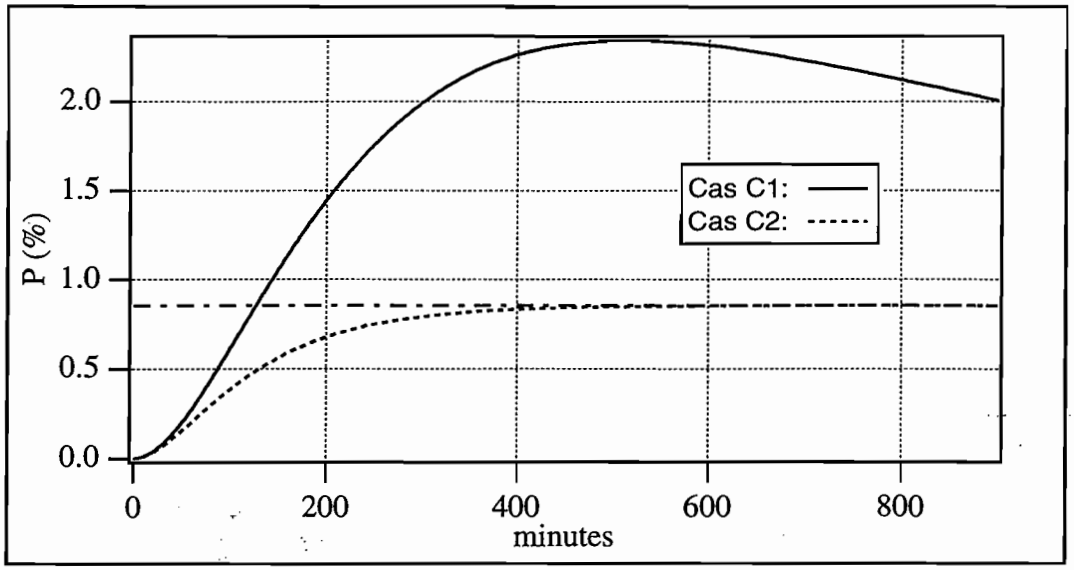


Figure 4: Représentation des rendements de diffraction à l'ordre 1 pour les cas C1 et C2. Valeurs utilisées: B1=70% (calculé avec R_a=0,01) - R'_b=0 - R_b^0=0,003 - M=1 - R_t=0.

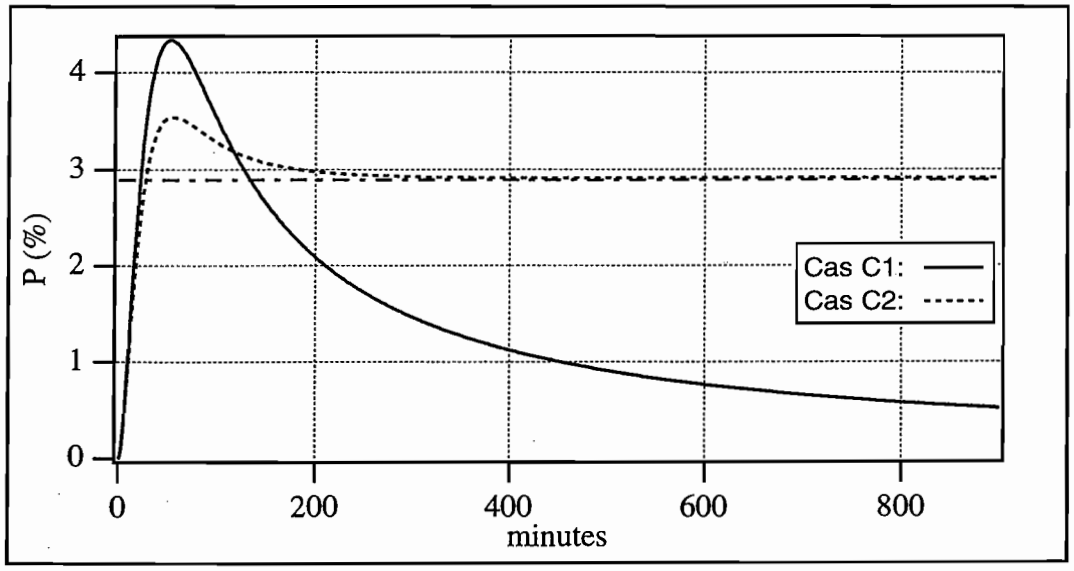


Figure 5: Représentation des rendements de diffraction à l'ordre 1 pour les cas C1 et C2. Valeurs utilisées: B1=95% - R_a=0,01 - R'_b=0 - R_b^0=0,03 - M=1 - R_t=0 .

Nous remarquons que lorsque l'éclairement λ_a est permanent (cas C2), le rendement de diffraction atteint un état stationnaire non-nul définit par:

$\eta^B_{(1)}(\infty) = \frac{1}{4}.\left[\lim_{t\to+\infty} a_1(t)\right]^2$ où $a_1(t)$ représente le terme devant le cos(x) de la décomposition en série de Fourier de B(x,t).

Cet état stationnaire est défini par la valeur suivante:

$$\eta_1^B(\infty) = \frac{R_a^2 . N^2}{\left(M . R_b^0\right)^2} \cdot \frac{\left[\sqrt{\left(R_a + R'_b + R_b^0 + R_t\right)^2 - \left(M . R_b^0\right)^2} - \left(R_a + R'_b + R_b^0 + R_t\right)\right]^2}{\left(R_a + R'_b + R_b^0 + R_t\right)^2 - \left(M . R_b^0\right)^2} . \qquad (6.20)$$

Nous pouvons voir que l'allure des courbes de diffraction dépend fortement de la valeur de la probabilité de conversion d'un état vers un autre.

Dans le cas C1, le maximum de diffraction est d'autant plus tardif et de faible valeur que R_b^0 est faible; dans le cas C2, la valeur de l'état stationnaire dépend de cette valeur et elle n'est pas atteinte de la même façon dans les deux cas que nous présentons sur les figures 4 et 5 (dans le cas de la figure 5, avant d'atteindre l'état stationnaire, le rendement de diffraction passe par un maximum supérieur à la valeur de cet état).

B. Dispositifs expérimentaux

Nous présentons, dans la seconde partie de ce chapitre, les rendements de diffraction que nous avons obtenus sur des réseaux de population avec des molécules de Spiropyrane et d'Aberchrome. La concentration de 25% pour les deux types d'échantillon a été choisie pour avoir la variation de l'indice la plus importante (cf. chapitres 4 et 5) et ainsi obtenir le meilleur rendement de diffraction possible. En effet, Kermisch [2] a montré que l'efficacité de diffraction d'un réseau photochromique est d'autant plus grande que le changement d'indice est important.

Nous avons essayé les deux méthodes proposées précédemment pour obtenir une modulation spatiale de la population du film (création du réseau):

- soit par un éclairement de l'échantillon par une figure d'interférences en U.V.[3,4], afin de créer une modulation spatiale de l'espèce colorée,
- soit par la combinaison d'un éclairement uniforme U.V. et d'une figure d'interférences dans le visible [5] pour créer une modulation spatiale par destruction de l'espèce colorée.

I. Réseaux de population

I.1. Modulation "directe" de la population: éclairement U.V.

Le montage utilisé pour réaliser un éclairement modulé en intensité, à partir d'une source incohérente, est présenté sur la figure 6.

Signification des différentes abréviations:

W: Verre de Wood qui permet de ne laisser passer que la raie U.V. de la lampe à vapeur de mercure, R: Réseau en transmission dont le pas est de 10 µm, F: Filtrage spatial des ordres ±1, Ech.: Échantillon = film mince de Spiropyrane ou d'Aberchrome, L1, L2, L3 et L4: Lentilles.

Le dispositif contenant les lentilles L1 et L2 nous permet d'avoir un faisceau parallèle incident sur le réseau R, nécessaire pour l'autre partie de ce montage (basé sur le filtrage spatial). La partie "filtrage spatial" du montage nous permet de créer un éclairement sinusoïdal de période $2\pi f$ (f=1/pas du réseau).

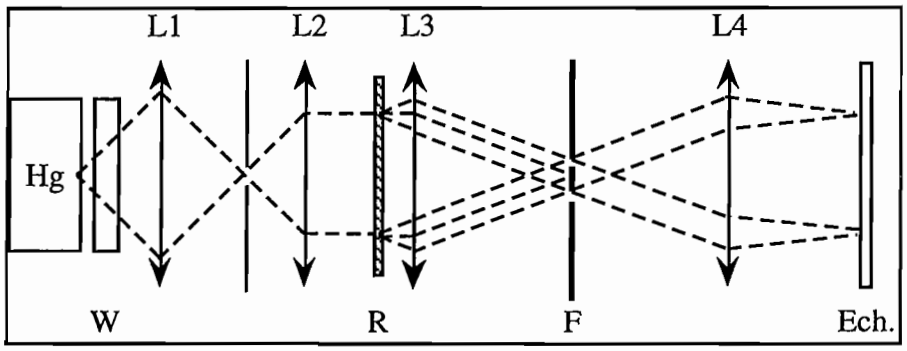
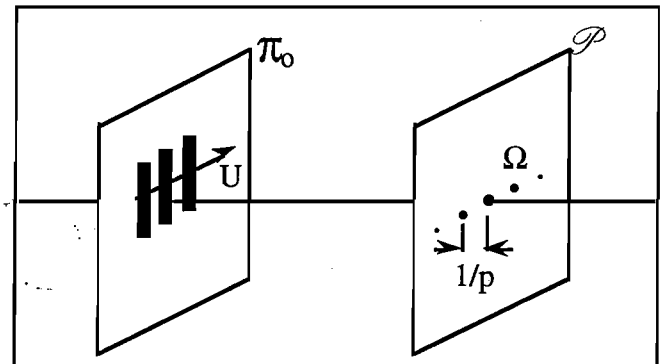


Figure 6: Dispositif permettant d'obtenir une figure d'interférences en U.V. à partir d'une source incohérente.

Fonctionnement de la partie "filtrage spatial": [6]

Posons $f(M_O)$, la fonction décrivant le signal créé par le réseau.

Sous l'action de l'éclairage parallèle, le signal $f(M_O)$ diffracte une onde; celle-ci forme dans le plan focal $\mathscr{P}$ de la lentille L3 une répartition lumineuse qui est le spectre de Fourier $F(\Omega)$ de $f(M_O)$: $f(M_O) \xrightarrow{T.F.} F(\Omega)$, à un facteur de phase près. L'analyse spectrale fait correspondre, à chaque composante sinusoïdale élémentaire de l'objet $f(M_O)$, un point Ω du plan $\mathscr{P}$ ($\mathscr{P}$ est aussi appelé plan spectral). L'amplitude lumineuse en ce point est proportionnelle à l'amplitude de la sinusoïde élémentaire.



π_O est le plan objet (contenant une composante sinusoïdale de période p)
$\mathscr{P}$ est le plan spectral

Soit $f(\vec{M}_0)$ la fonction de modulation des réseaux (phase ou amplitude). S'il est éclairé par une onde plane normale, l'onde sortante se décompose en série de Fourier: $f(\vec{M}_0) = \sum_{q=0}^{+\infty} a_q . e^{2\pi.i.q.\frac{\vec{U}.\vec{M}_0}{p}}$

où $\vec{U}$ le vecteur unitaire normal à la sinusoïde (dans le plan du réseau) et p la période. Dans le plan focal de L3, nous obtenons une série de points lumineux ($\vec{\Omega}$ vecteur position dans le plan):

$$f(\vec{\Omega}) = \sum_q a_q . \delta\left(\vec{\Omega} - q.\frac{\lambda}{p}.f_3.\vec{U}\right)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière, f_3 la focale de la lentille L_3 et d la distribution de Dirac localisée en $\vec{\Omega} = q.\frac{\lambda}{p}.f_3.\vec{U}$.

Le centre du plan spectral correspond ainsi à la composante continue de l'objet, les points de part et d'autre (espacés de 1/p) correspondent aux différentes fréquences de l'objet.

Nous définissons la fonction de filtrage $H(\Omega)$ par:

$$\begin{cases} H(\Omega) = 1 \text{ pour } \frac{1}{p} - \varepsilon < |\Omega| < \frac{1}{p} + \varepsilon \\ H(\Omega) = 0 \text{ ailleurs} \end{cases} \qquad (6.21)$$

Toutes les fréquences spatiales autres que 1/p et -1/p ne sont pas transmises.

En faisant la transformée de Fourier inverse du produit $F(\Omega).H(\Omega)$ nous obtenons la composante sinusoïdale élémentaire de l'objet que nous désirons; ici la fréquence f=1/p (en supposant a1 réel, sinon le réseau est décalé: $f'(\vec{M}) = a_1.\cos\left(\frac{2\pi}{p}.\vec{M}.\vec{U}\right)$).

Outre la facilité, l'intérêt de cette méthode réside dans son insensibilité spectrale: si la source a une largueur spectrale importante (c'est le cas avec un verre de Wood comme filtre), il y a un certain étalement des points d'ordre 1 dans le plan de Fourier. En choisissant ε nous limitons plus ou moins la bande spectrale mais le réseau reconstitué par L_4 a un pas indépendant de λ. Il n'est pas nécessaire d'avoir un bon filtre coloré: il suffit d'éliminer les longueurs d'onde qui donneraient un ordre 2 dans les mêmes ouvertures du filtre spatial $(\lambda \approx \lambda / 2)$.

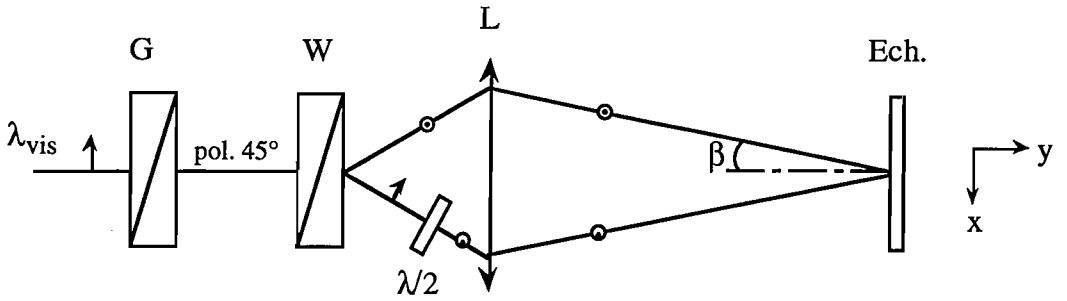
Avec une lampe classique (ici un arc), cette méthode est préférable à la réalisation de deux faisceaux parallèles interférant sous petit angle tel que nous le ferons avec un faisceau laser dans le paragraphe prochain.

Ici la limite provient de la qualité du faisceau parallèle produit par L_1 et L_2 mais ce n'est pas critique puisque nous formons une image géométrique (filtrée) du réseau sur l'échantillon.

Expérimentalement, nous avons réalisé ce montage; une figure de modulation d'intensité dans l'U.V. a été observée, mais l'intensité de ce signal était insuffisant pour créer une modulation "directe" de la population (à cause des pertes dues au filtrage spatial et au passage du faisceau U.V. à travers les différents lentilles). Ceci nous a amené à utiliser une seconde méthode pour la création du réseau (molécules A$\rightarrow$molécules B par éclairement λ_a uniforme et molécules B$\rightarrow$molécules A par éclairement λ_b modulé).

I.2. Modulation "indirecte": éclairement dans le visible

Une certaine quantité de molécules colorées sont créées de façon uniforme sur toute la surface du film éclairé (éclairage uniforme à λ_a). Ensuite, il suffit d'éclairer la même région de l'échantillon par une figure d'interférences dans le visible, à l'aide d'un montage classique interférométrique.



G: Prisme de Glan, permettant de tourner la polarisation à 45°,
W: prisme de Wollaston, séparant le faisceau incident en deux faisceaux de polarisations orthogonales,
λ/2: Lame demi-onde, permettant de tourner la polarisation de 90° (pol. horizontale → pol. verticale)
L: Lentille de recombinaison
Ech.: Échantillon (Spiropyrane ou Aberchrome)

Figure 7: Dispositif classique d'interférométrie.

Les intensités lumineuses des deux bras de l'interféromètre sont réglées pour être identiques (à I_0), l'intensité arrivant sur l'échantillon est: $I_{tot} = 4.I_0.\cos^2\left(\frac{2\pi}{\lambda_{vis}}.x.\sin\beta\right)$, et le pas du réseau créé est donc: $p = \frac{\lambda_{vis}}{2.\sin\beta}$.

A l'aide de ce dispositif, nous avons réalisé des réseaux avec différents types d'échantillons et en utilisant différentes configurations d'éclairement.

- Nous avons fait varier le temps d'exposition U.V. initial (t_1), ce qui a pour effet de faire varier le nombre de molécules actives au départ. Nous avons observé que plus t_1 est important, meilleur est le rendement de diffraction (le maximum de diffraction est plus élevé).
- Pour la création des réseaux, nous avons réalisé deux types d'éclairement correspondant aux cas C1 et C2 du chapitre précédent. Nous rappelons que le cas C1 correspond à un éclairement sinusoïdal dans le visible après l'arrêt de l'éclairement uniforme dans l'U.V., alors que le cas C2 correspond à un éclairement dans le visible et U.V. simultané (l'U.V. est allumé un peu avant le visible). Nous observons bien la différence d'allure des courbes de diffraction: dans le cas C2, un état stationnaire non nul est atteint alors que dans le cas C1, le rendement de diffraction tend vers une valeur nulle au bout d'un certain temps.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons quelques résultats obtenus pour deux types d'échantillons.

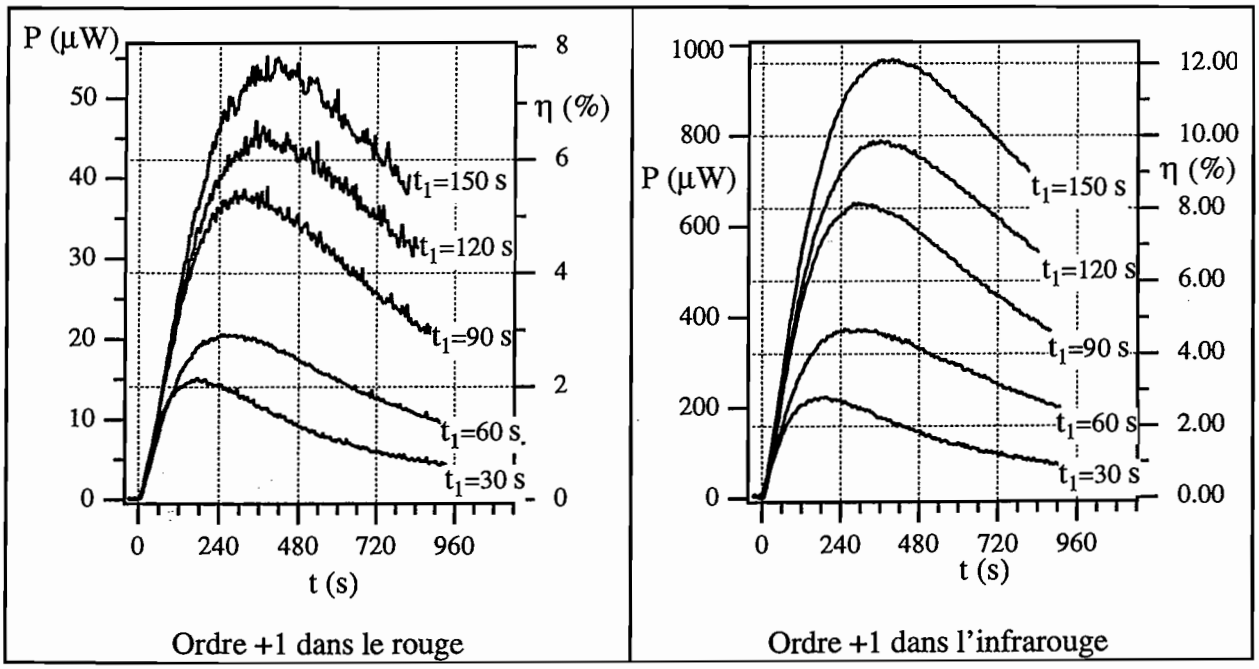
I.3. Résultats expérimentaux

Les deux matériaux utilisés pour réaliser ces réseaux sont:

- des films de PMMA/Spiropyrane (25%),
- des films de PMMA/Aberchrome (25%).

En ce qui concerne les films de PMMA dopés avec des molécules de Spiropyrane, l'écriture est réalisée par l'association d'un éclairement U.V. (lampe à vapeur de mercure) et d'un éclairement dans le rouge (laser He-Ne: λ_R=633 nm); la lecture se fait, soit par une diode infrarouge (λ_{IR}=829 nm), soit par le faisceau laser rouge auto-diffracté. L'effacement du réseau peut être réalisé en éclairant uniformément, soit en U.V., soit en rouge (répartition spatiale uniforme des molécules sur l'échantillon).

Les figures 8 et 9 présentent les courbes obtenues pour différentes valeurs du temps t_1 d'illumination U.V. avant l'inscription du réseau en visible (cas C1). L'échelle de gauche indique la puissance diffractée dans le premier ordre pour le faisceau auto-diffracté (figure 8) et le faisceau rouge (figure 9). L'échelle de droite indique le rendement de diffraction η correspondant (nous reprécisons que η est déterminé par le rapport de la puissance diffractée dans l'ordre 1 sur la puissance incidente).



Figures 8 et 9: Rendements de diffraction d'un échantillon PMMA/Spiropyrane (p= 14,2 µm); t=0 correspond au début de l'écriture dans le visible et à la fin du pompage U.V.. P(400 nm)=215 µW sur Ø =4 mm, P(633 nm)=705 µW sur Ø =4 mm et P(829 nm)=8 mW sur Ø =2 mm.

L'évolution temporelle du rendement de diffraction dans le rouge et l'infra-rouge est semblable aux courbes théorique. Comme prévu, le rendement de diffraction est d'autant plus important que la valeur de B_1 est grande (c'est à dire t_1 important). Cependant, nous remarquons que plus t_1 est important, plus le maximum atteint est tardif, alors que théoriquement la position de ce maximum ne varie pas en fonction de t_1 (ces courbes devraient être homothétiques). Ceci s'explique sans

doute par le fait que la densité optique de l'échantillon devient d'autant plus élevée que t_1 croit. A partir d'une certaine valeur de t_1, l'hypothèse d'une densité optique faible n'est plus valable et il faut alors tenir compte de l'effet de pénétration de l'onde d'écriture (visible) dans l'échantillon. La création du réseau se trouve ralentie.

Nous remarquons d'autre part que le rendement de diffraction est plus important dans l'infra-rouge que dans le rouge pour un même temps t_1. Cela est tout à fait prévisible puisque, d'après le spectre d'absorption de cette molécule, la lecture du réseau en "infrarouge" correspond à un réseau de phase (il n'y a pas de variation du coefficient d'absorption) alors que la lecture en "rouge" correspond au mélange d'un réseau de phase et d'amplitude. Le rendement de diffraction doit donc être plus faible puisqu'il y a absorption d'énergie [7].

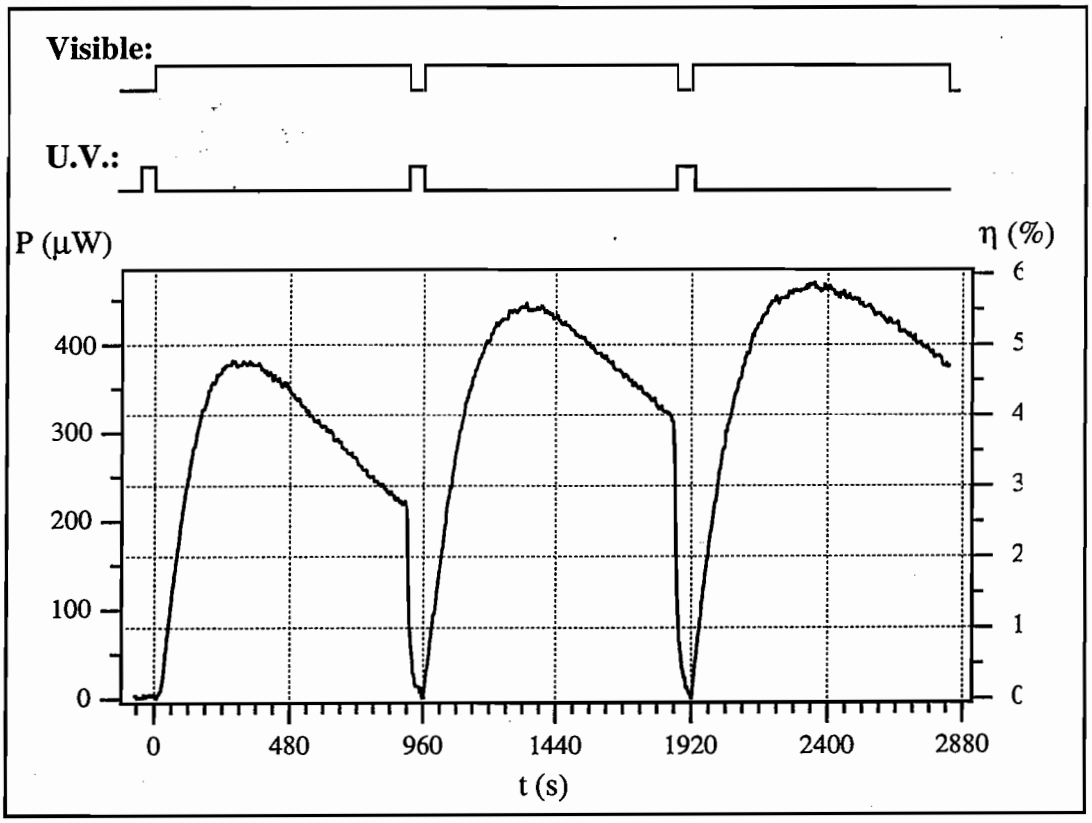


Figure 10: Évolution du diffracté dans l'infra-rouge pendant 3 cycles d'écriture/effacement sur un échantillon de PMMA/Spiropyrane.

Nous avons réalisé plusieurs cycles d'écriture et d'effacement sur le même point de l'échantillon. Un cycle d'effacement (éclairement U.V.) dure 60 secondes et un cycle d'écriture dure 900 secondes.

Cette figure permet de montrer qu'aucun effet de fatigue n'est observé après trois cycles d'écriture/effacement et que l'effacement est plus rapide que l'écriture. L'augmentation du maximum est normal si un seul pompage U.V. n'atteint pas l'équilibre photo-stationnaire.

En ce qui concerne les films de PMMA dopés avec des molécules d'Aberchrome, l'écriture est réalisée par l'association d'un éclairement U.V. et d'un éclairement dans le bleu (laser Argon: λ_B=488 nm); la lecture se fait, soit par le faisceau laser bleu auto-diffracté, soit par un faisceau

laser rouge (laser He-Ne). Nous avons remarqué que les réseaux réalisés à l'aide de ces molécules n'ont pas pu être lus avec un faisceau infrarouge. D'après le spectre d'absorption de cette molécule, la lecture du réseau en "rouge" correspond à un réseau d'indice alors que la lecture en "bleue" correspond au mélange d'un réseau d'indice et d'absorption. En éclairant uniformément, soit en U.V., soit en bleu, nous effaçons le réseau.

Nous présentons, pour ces molécules, la comparaison entre deux procédés de fabrication des réseaux (cas C1 pour lequel l'U.V. est arrêté au bout du temps t1 quand nous éclairons en visible et cas C2 pour lequel il est maintenu).

Les figures 11, 12 et 13 représentent les rendements de diffraction (pour l'ordre +1 de l'auto-diffracté: faisceau bleu) pour un échantillon de PMMA/Aberchrome (pas du réseau=12,1 µm). Celles-ci diffèrent l'une de l'autre par le temps d'insolation U.V. t_1 (nécessaire avant de créer le réseau). La puissance lumineuse sur chaque bras de l'interféromètre est de 140 µW sur Ø =4 mm. Les figures 14, 15 et 16 représentent les rendements de diffraction obtenus avec une puissance (bleu) de 372 µW sur Ø =4 mm sur chaque bras de l'interféromètre.

Comme prévu, nous remarquons que les courbes correspondant au cas C2 atteignent un état stationnaire non nul. Cet état stationnaire non nul est atteint après un passage par un maximum très net dans le cas de fortes puissances des faisceaux d'écriture (figures 14, 15 et 16). Pour des puissances plus faibles, le maximum est moins net et dépasse à peine la valeur stationnaire (figures 11, 12 et 13).

Nous obtenons bien le même type de comportement que prévoit la théorie (cf. figures 4 et 5).

D'autre part, nous remarquons, à forte puissance bleue, que l'efficacité est plus faible pour t infini et que les courbes A et B sont presque identiques au début. Tout cela est dû à la dominance de R_b sur R_a (à forte puissance, le réseau de population a un profil éloigné de la sinusoïde, cas où le diffracté dans l'ordre 1 est maximum).

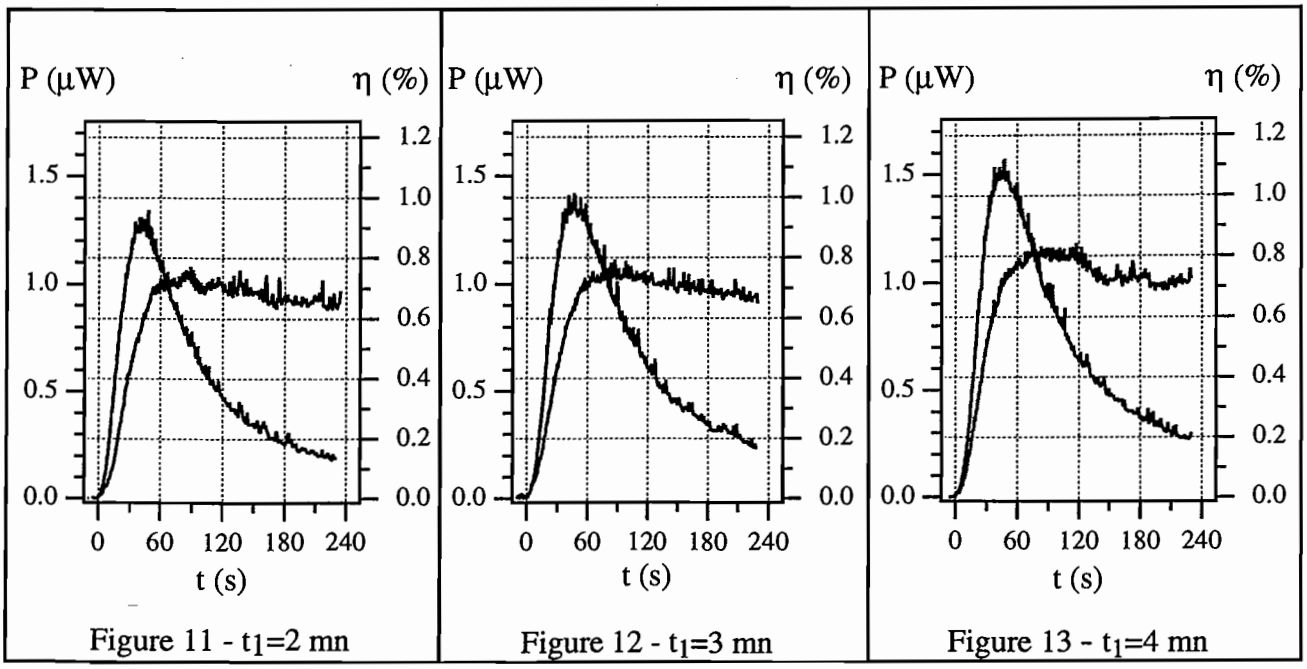


Figure 11 - t_1=2 mn

Figure 12 - t_1=3 mn

Figure 13 - t_1=4 mn

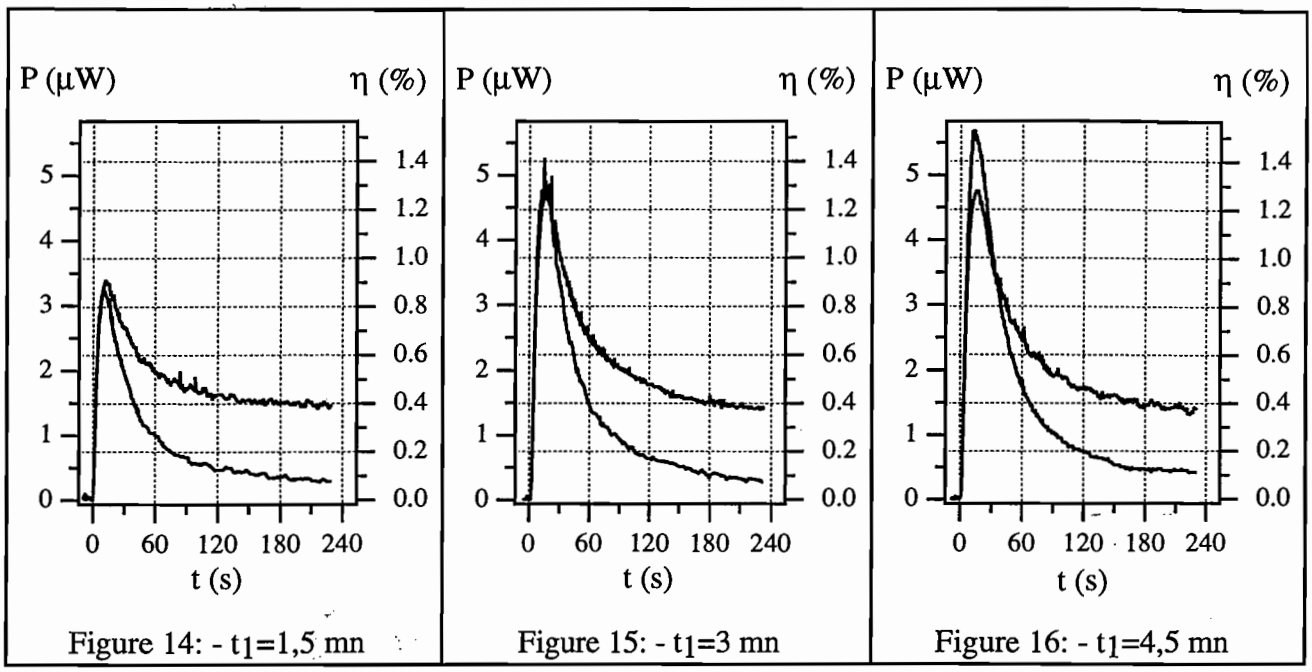


Figure 14: - t_1=1,5 mn | Figure 15: - t_1=3 mn | Figure 16: - t_1=4,5 mn

Rendement de diffraction de l'auto-diffracté pour des échantillons de PMMA/Aberchrome pour deux puissance pompe "bleues" et différentes valeurs de t_1.

II. Réseaux de polarisation

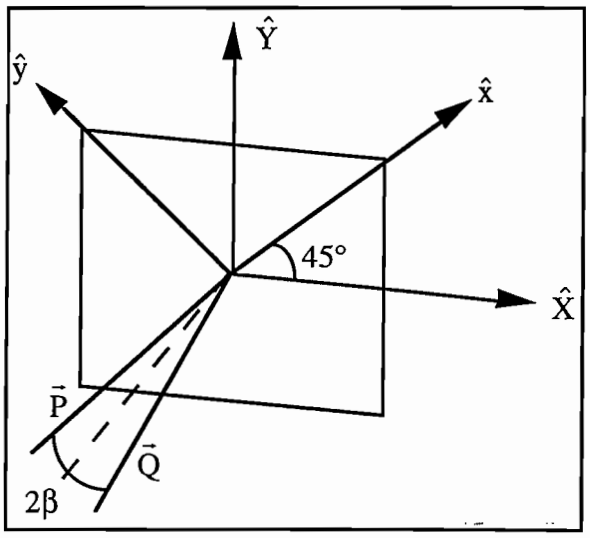
Les particularités de l'enregistrement holographique dans des matériaux qui présentent de l'anisotropie photo-induite ont été étudiées la première fois par Kakichasvili [8]. Il a montré la possibilité d'enregistrer un réseau formé par l'interférence de deux ondes de polarisation orthogonale (linéaire ou circulaire). Nous avons reproduit le même type d'enregistrement holographique dans des films minces de PMMA dopé avec des molécules de Spiropyrane (l'essais avec des molécules d'Aberchrome n'a pas été concluant: aucune diffraction n'a été observée).

II.1. Principe

L'éclairement dans le visible (dans le rouge) polarisé aligne les molécules et crée ainsi de l'anisotropie. En faisant varier, de façon périodique, la polarisation de la lumière au niveau de l'échantillon, nous obtenons une modulation de l'orientation des molécules produisant une modulation de l'anisotropie; c'est ce que nous appelons un réseau de polarisation. Comme il n'y a pas de variation de l'intensité lumineuse, il n'y a pas de réseau de population de Mérocyanine; seule la direction de l'amplitude de l'anisotropie varie mais l'indice moyen reste constant.

Pour réaliser une modulation spatiale de la polarisation de la lumière arrivant sur l'échantillon, il suffit de faire interférer deux ondes dont les polarisations sont orthogonales (soit deux polarisations rectilignes orthogonales, soit deux polarisations circulaires de sens opposées).

Le principe utilisé est le suivant:



$\hat{X}$ et $\hat{Y}$ représentent les directions de polarisation des ondes $\hat{P}$ et $\hat{Q}$ qui se propagent suivant la direction $(\hat{z})$. $(\hat{z})$ est perpendiculaire au plan de l'échantillon $(\hat{x},\hat{y})$.

δ est la différence de marche entre les ondes $\hat{P}$ et $\hat{Q}$; elle s'écrit:

$$\delta = \frac{2\pi \sin\beta}{\lambda} X$$

- Pour deux ondes rectilignes orthogonales:

$\hat{X} = \frac{\sqrt{2}}{2}(\hat{x} - \hat{y})$ et $\hat{Y} = \frac{\sqrt{2}}{2}(\hat{x} + \hat{y})$, l'onde résultante $\vec{E}_R = \vec{P} + \vec{Q}$ s'écrit alors:

$$\vec{E}_R = \begin{vmatrix} \sqrt{2}.E.\cos\delta \\ i.\sqrt{2}.E.\sin\delta \end{vmatrix}_{(\hat{x},\hat{y})} \qquad (6.22)$$

- Pour deux ondes circulaires de sens opposées:

$\hat{X} = \frac{\sqrt{2}}{2}(\hat{x} + i.\hat{y})$ (circ. gauche) et $\hat{X} = \frac{\sqrt{2}}{2}(\hat{x} - i.\hat{y})$ (circ. droite), l'onde résultante $\vec{E}_C$ s'écrit:

$$\vec{E}_C = \begin{vmatrix} \sqrt{2}.E.\cos\delta \\ \sqrt{2}.E.\sin\delta \end{vmatrix}_{(\hat{x},\hat{y})} \qquad (6.23)$$

Nous voyons bien, dans les deux cas, que l'intensité de l'onde résultante est constante, alors que sa direction de polarisation évolue en fonction de la différence de marche entre les deux ondes [9]. La figure qui suit représente cette évolution de polarisation pour les deux configurations d'interférence.

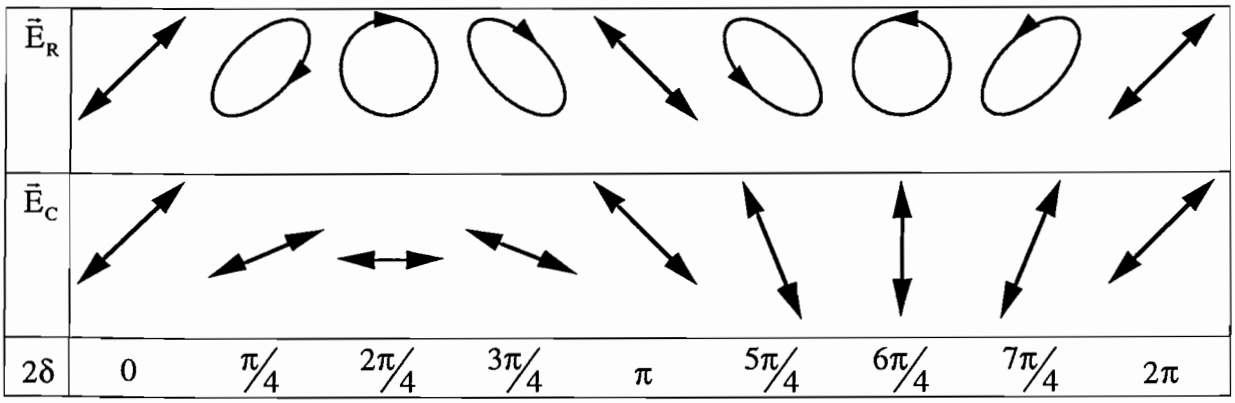


Figure 17: Représentation de la polarisation en fonction de δ et de la configuration d'interférence.

Le montage expérimental permettant d'obtenir ce type d'interférences ne diffère pas beaucoup du montage utilisé pour les réseaux d'indice et d'absorption. En effet, en enlevant la lame "demi-onde" située sur un des deux bras de l'interféromètre, nous obtenons, en sortie du prisme de Wollaston, deux polarisations rectilignes et orthogonales. Pour la seconde configuration (deux polarisations circulaires), il suffit d'ajouter, sur chaque bras, une lame "quart-onde" qui transforme les deux polarisations rectilignes et orthogonales en deux polarisations circulaires de sens opposées.

II.2. Résultats expérimentaux

Nous avons pu concevoir des réseaux de ce type sur des échantillons de PMMA/Spiropyrane.

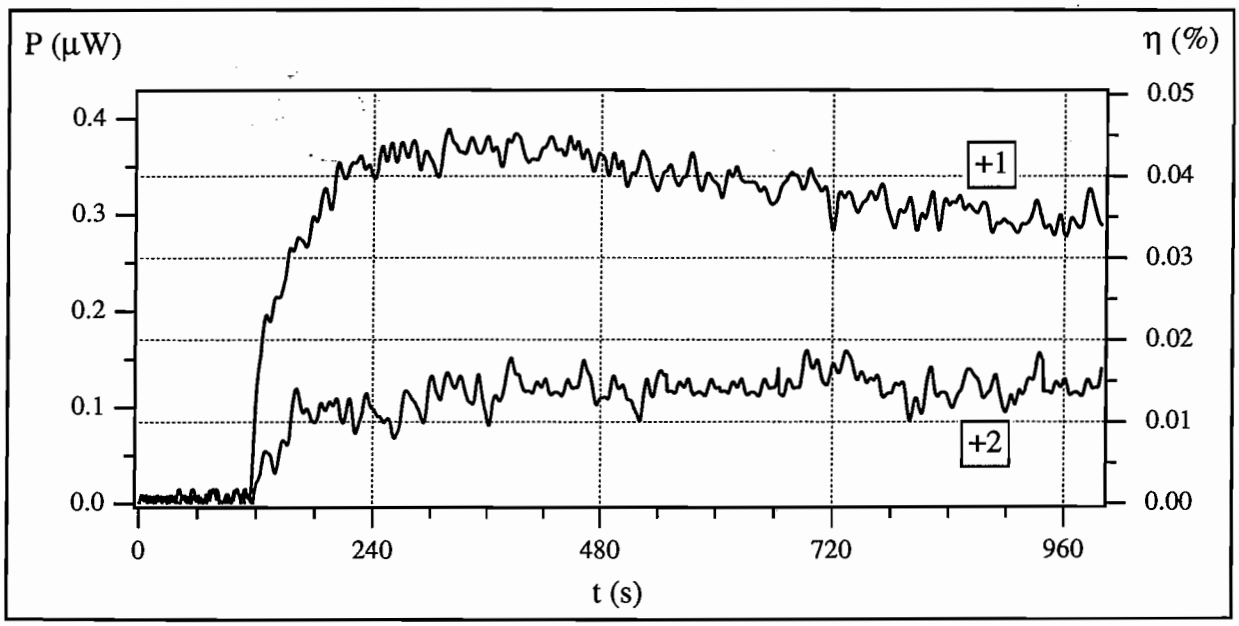


Figure 18: Représentation des rendements de diffraction +1 et +2 d'un faisceau rouge de lecture par un réseau créé à partir de deux polarisations circulaires de sens opposées (He-Ne, dont la puissance, sur chaque bras de l'interféromètre, est de 850 μW sur un diamètre de 4 mm) pour un échantillon de PMMA/Spiropyrane (p=14,2 μm).

Grâce à de tels réseaux, nous pouvons observer la diffraction d'un faisceau infrarouge ou l'auto-diffraction du faisceau rouge d'écriture. Lorsque le réseau de polarisation est obtenu à l'aide de l'interférence de deux faisceaux de polarisations rectilignes mais orthogonales, le diffracté dans l'ordre 1 est très faible. Dès lors, nous n'observons pas de diffraction dans les ordres supérieurs. Par contre, lorsque le réseau est obtenu par interférence de deux faisceaux de polarisations circulaires mais de sens inverses, nous pouvons observer, plus raisonnablement, le diffracté d'ordre 1. Nous pouvons aussi, dans ce cas, observer un diffracté dans l'ordre 2, mais son rendement de diffraction est du même ordre de grandeur que celui observé dans l'ordre 1, dans le cas de deux polarisations rectilignes, c'est à dire très faible (cf. figure18).

Cette expérience est la seule qui prouve la création d'anisotropie par pompage des molécules de Mérocyanine avec une lumière rouge polarisée. Le rendement de diffraction est faible, peut être

parce que l'anisotropie des molécules est faible, mais nous ne contrôlons pas assez l'expérience pour pouvoir l'affirmer.

Conclusion générale

Notre travail a été axé sur l'étude des effets orientationnels induits par photo-isomérisation, dans le but d'analyser les mécanismes mis en jeu et d'étendre la méthode à de nouvelles molécules.

A l'occasion de sa thèse, Zouheir Sekkat avait étudié l'anisotropie photo-induite et démontré le principe de la polarisation photo-assistée sur la molécule de DR1. Il était clair que ces processus étaient dus à une rotation des molécules durant le cycle trans->cis->trans (photo-isomérisation/relaxation), mais du fait de la brièveté de la durée de vie du "cis", il n'a pas été possible de déterminer si la rotation avait lieu durant la photo-isomérisation trans->cis, durant la durée de vie du "cis" ou durant le retour thermique cis->trans. Pour essayer d'apporter une réponse, nous avons réalisé une expérience de dichroïsme photo-induit permettant d'observer l'anisotropie des deux états, "trans" et "cis". Cette expérience a montré que la rotation de la molécule est faible à chaque cycle de pompage et que, en conséquence, il est pratiquement impossible de déterminer quand la molécule tourne.

Nous nous sommes alors tournés vers la molécule de Spiropyrane dont le cycle pyranique s'ouvre lors d'un pompage optique U.V., pour donner une molécule de Photomérocyanine. Dans ce cas, le photo-isomère a une longue durée de vie et c'est lui qui porte les propriétés d'anisotropie et d'optique non-linéaire que nous pouvons observer avec nos méthodes de mesure (mesures électro-optiques par réflexion totale atténuée).

Dans un premier temps, nous avons pu confirmer que la photo-isomérisation des molécules de Spiropyrane conduit à une orientation moléculaire. Nous avons aussi montré que l'orientation est plus efficace lorsque l'ouverture de la molécule se produit pendant l'application du champ électrique; toutefois, l'orientation peut aussi avoir lieu après l'ouverture de la molécule (mais elle est moins efficace). Donc, dans le cas du Spiropyrane les deux mécanismes de rotation existent: pendant la photo-isomérisation et par diffusion thermique spontanée.

D'autre part, ces expériences ont apporté de nombreuses informations sur la mobilité rotationnelle des molécules de Photomérocyanine dans le PMMA:

- Une comparaison des expériences pour différentes concentrations a permis de montrer que la mobilité des molécules est d'autant plus faible que la concentration des échantillons est élevée. On peut penser que, à forte concentration, la formation de dimère ou d'agrégats freine la rotation des molécules.
- Nous avons aussi montré une évolution temporelle de la mobilité après l'arrêt du pompage responsable de la photo-isomérisation:

- Plus le champ est appliqué longtemps après la période de pompage U.V., moins efficace est l'orientation.
- Si l'on pompe pendant l'application du champ, plus le délai entre la coupure du pompage optique et celle du champ électrique est important, meilleure est la rémanence de l'orientation après l'extinction du champ électrique. Ces observations s'interprètent par une relaxation mécanique du polymère autour des chromophores après la perturbation produite par la photo-isomérisation de ceux-ci. Nous confirmons ainsi les idées développées par S. Bauer-Gogonea, S. Bauer et R. Gerhard-Multhaupt.

• Des expériences réalisées sur des échantillons déposés depuis quelques jours et d'autres déposés depuis plus d'un an montrent une très grande variation de la mobilité des molécules et même de l'ensemble des propriétés optiques. On peut penser à un tassement du polymère, à la formation d'agrégats de Spiropyrane, voire à des réactions chimiques de vieillissement.

Enfin, nous avons réalisé des réseaux de population dans des films dopés avec ces chromophores; cependant, dans le meilleur des cas, le rendement de diffraction ne dépasse pas les 8%. La formation de réseau de polarisation est aussi possible: dans le cas d'un réseau construit avec deux polarisations rectilignes est orthogonales, le rendement est très faible et, dans le cas d'un réseau construit avec deux polarisations circulaires et de sens opposés, le rendement de diffraction est un peu meilleur mais ne dépasse pas 0,04%.

La faible valeur du coefficient électro-optique (r_{33} de l'ordre du pm/V) et son manque de stabilité dans le temps rendent la molécule de Spiropyrane difficilement utilisable pour les mémoires ou les modulateurs optiques. Cependant, d'un point de vue fondamental cette molécule est très intéressante pour la compréhension des mécanismes d'orientation liées à la photo-isomérisation et surtout de relaxation.

Nos résultats aboutissent à des conclusions analogues à celles obtenues à l'ENS Cachan par Yomen Atassi par la méthode de génération d'harmonique deux. Comme elle, nous avons aussi étudié, mais de façon plus succincte, des molécules de Spirooxazine et d'Aberchrome.

Références

Chapitre 1:

[1]: J. Zyss, D.S. Chemla and J.F. Nicoud, "Demonstration of Efficient Nonlinear Optical Crystals with vanishing molecular dipole moment: Second Harmonic Generation in 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide", J. Chem. Phys. 74, 4800 (1981).

[2]: L.D. Landau et E.M. Lifshitz, dans "Electrodynamics of Continuous Media" (pergamon, Oxford, 1960).

[3]: R. Loucif-Saïbi, K Nakatani, J Delaire, M. Dumont and Z. Sekkat, "Photoisomerisation and Second Harmonic Generation in Dispersed Red One-Doped and -Functionalized Poly(methyl methacrylate) Films", Chem. Mater. **5**, 229 (1993).

[4]: S. Herminghaus, B.A. Smith, et J.D. Swalen, "Electro-optic coefficients in electric-field-poled polymer waveguides", J. Opt. Soc. Am. **B8** (11), 2311 (1991).

[5] : M.G. Kuzyk, K.D. Singer, H.E. Zahn, et L.A. King, "Second-order nonlinear-optical tensor properties of poled films under stress", J. Opt. Soc. Am. **B6** (4), 742 (1989).

Chapitre 2:

[1]: M. Dumont, Y. Lévy and D. Morichére, "Electrooptic organic wave guides: optical characterization", eds. J. Messier et al., Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics, 461-480 (1991).

[2]: K.D. Singer, M.G. Kuzyk, W.R. Holland, J.E. Sohn, S.J. Lalama, R.B. Comizzoli, H.E. Katz and M.L. Shilling, "Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films", Appl. Phys. Lett. **53** (19), 1800 (1988).

[3]: M.G. Kuzyk and C.W. Dirk, "Quick and simple method to measure third-order nonlinear optical properties of dye-doped polymer films", Appl. Phys. Lett. **54** (17),1628 (1989).

[4]: H. Uchiki and T. Kobayashi, "New determination method of electro-optic constants and relevant nonlinear susceptibilities and its application to doped polymer", J. Appl. Phys. **64** (5), 2625 (1988)..

[5]: T. Kobayashi, H. Uchiki and K. Minoshima in "Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors", Eds. T. Kobayashi, Springer Proceedings in Physics, Vol. 36, p. 140 (Springer Verlag 1989).

[6]: C.C. Teng and H.T. Man, "Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers", Appl. Phys. Lett. **56** (18), 1734 (1990).

[7]: G.H. Cross, I.R. Girling, I.R. Peterson and N.A. Cade, Electron. Lett. **22**, 1111 (1986).

[8]: J.C. Loulergue, M. Dumont, Y. Levy, P. Robin, J.P. Pocholle and M. Papuchon, Thin Solid Films **160**, 399 (1988).

[9]: V. Dentan, Y. Levy, M. Dumont, P. Robin and E. Chastaing, "Electrooptic properties of a ferroelectric polymer studied by attenuated total reflection", Optics. Comm. **69** (5, 6), 379 (1989).

[10]: O.W. Sohler, "Modification of total reflection modes in a dielectric film by one metal boundary", Opt. Comm. Vol.3, n°4, 254 (1971).

[11]: D. Morichére, V. Dentan, F. Kajzar, P. Robin, Y. Lévy and M. Dumont, "Kerr effect and electrostriction in thin polymeric films. Application to polysilane films" Optics. Comm. **74** (1, 2), 69 (1989).
+ ERRATUM: Optics. Comm. **76** (5, 6), 414 (1990).

[12]: D. Morichère, "Étude des propriétés électro-optiques de couches minces organiques par la méthode de la réflexion totale atténuée", thèse de doctorat soutenue le 17 mai 1991.

Chapitre 3:

[1]: L. Nikolova, T. Todorov and P. Stefanova, "Polarisation sensibility of photodichroic holographic recording" Opt. Comm. **24**, 44 (1978).

[2]: J.M. Jonathan and M. May, "Anisotropy induced in a silver-silver chloride emulsion by two coherent and perpendicular light vibrations", Opt. Comm. **29**, 7 (1979).

[3]: Y. Shi, W.H. Steier, L. Yu, M. Chen and L.R. Dalton, "Large stable photoinduced refractive index change in a nonlinear optical polyester polymer with disperse red side groups", Appl. Phys. Lett. **58**, 1131 (1991).

[4]:Y. Shi, W.H. Steier, L. Yu, M. Chen and L.R. Dalton, "Large photoinduced birefringence in an optically nonlinear polyester polymer", Appl. Phys. Lett. **59**, 2935 (1991).

[5]: P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn and S. Xie, "Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers", Appl. Phys. Lett. **60**, 4 (1992).

[6]: B.L. Davidov, L.D. Derkacheva, V.V. Duniva, M.E. Zhabostinskii, V.F. Zolin, L.G. Koreneva and M.A. Samoklina, "Charge transfer and harmonic generation in molecular crystals", Opt. Spectrosc. **30**, 274 (1971).

[7]: R. Loucif-Saïbi, K Nakatani, J Delaire, M. Dumont and Z. Sekkat, "Photoisomerisation and Second Harmonic Generation in Dispersed Red One-Doped and -Functionalized Poly(methyl methacrylate) Films", Chem. Mater. **5**, 229 (1993).

[8]: Thèse de Zouheir SEKKAT, "Création d'anisotropie et d'effets non-linéaires du second ordre par photo-isomérisation de dérivées de l'azobenzène dans des films de polymères", soutenue en juillet 1992 à l'Université de Paris-sud.

[9]: J. Delaire, Y. Atassi and K. Nakatani, "Photoinduced Electric Field Poling of NLO Chromophores in Polymers Films", Nonlinear Optics **9**, 317 (1995).

[10]: J.W. Wu, "Birefringent and electro-optic effects in poled polymer films: steady-state and transient properties", J. Opt. Soc. Am. **B8**, 142 (1991).

[11]: Z. Sekkat and M. Dumont, "Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecules angular mobility", Synthetic metal **54**, 373 (1993).

[12]: M. Dumont, S. Hosotte, G. Froc and Z.Sekkat, "Orientational Manipulation of Chromophores through Photoisomerization", SPIE proceedings **2042**, Photopolymers and Application in Holography, Optical Data Storage, Optical sensors and Interconnects, 2 (1993).

[13]: M. Dumont, G. Froc and S. Hosotte, "Alignement and Orientation of Chromophores by Optical Pumping", Nonlinear Optics **9**, 327 (1995).

[14]: H. Benoit, "Contribution à l'étude de l'effet Kerr présenté par les solutions diluées de macromolécules rigide", Ann. Phys. **6** (12e série), 561 (1951 - Paris).

[15]: T. Todorov, L. Nikolova and N. Tomova, "Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence", Appl. Optics **23**, 4309 (1984).

Chapitre 4:

[1]: Y. Atassi, J. Delaire and K. Nakatani, "Coupling between photochromism and second harmonic generation in Spiropyran- and Spirooxazine- doped polymer films", à paraître dans J. Phys. Chem,

[2]: S. Yitzchaik, G. Berkovic and V. Krongauz, "Second Harmonic Generation by Merocuanine in Mesomorphic Films. An Anomalous Electrostatic Field Effet", Chem. Mat. **2** (2), 162 (1990).

[3]: Y. Kalisky, T.E. Orlowski and D.J. Williams, "Dynamics of Spiropyran-Merocyanine conversion in Solution", J. Phys. Chem. **87**, 5333 (1983).

[4]: G. Williams, D.C. Watts, S.B. Dev and A.M. North, "Further Considerations of Non Symetrical Dielectric Relaxation Behaviour arising from a Simple Empirical Decay Function", Trans. Faraday Soc. **67**, 1323 (1971).

[5]: G. Williams, "Dielectric Relaxation Behavior of Amorphous Polymers and Related Materials", IEEE Trans. Elec. Insul. **EI-20** n°5, p. 843 (1985).

[6]: S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, W. Wirges and R. Gerhard-Multhaupt, "Pyroelectrical investigation of dipole orientation in nonlinear optical polymers during and after photoinduced poling", J. Appl. Phys. **76** (5), 2627 (1994).

[7]: S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, W. Wirges, R. Gerhard-Multhaupt and H.J. Wintle, "Physical aging after photo-induced or thermally assisted poling for enhanced the stability of polymeric dipole glasses", Organic Thin Films for Photonics Applications - Portland, Oregon, pp133-136 (sept. 1995).

[8]: O.S. Narayanaswamy, J. Am. Ceram. Soc. **54**, 491 (1971).

Chapitre 6:

[1]: J.M. Hammer, "Photochromic change in refractive index", Apll. Phys. Lett. **13** (9), 318 (1968).

[2]: D. Kermisch, "Efficiency of Photochromic Gratings", J. Opt. Soc. Am. **61** (9), 1202 (1971).

[3]: T.M. Cooper, V. Tondiglia, L.V. Natarajan, M. Shapiro, K. Obermeier and R.L. Crane, "Holographic grating formation in poly(spiropyran-l-glutamate)", Appl. Opt. **32** (5), 674 (1993).

[4]: S.S. Xue, G. Manivannan, R.A. Lessard, "Holographic and spectroscopic characterization of spiropyran doped poly(methyl methacrylate) films", Thin Solid Films **253**, 228 (1994).

[5]: V. Weiss, A.A. Friesem and V.A. Krongauz, "Holographic recording and all-optical modulation in photochromic polymers", Opt. Lett. **18** (13), 1089 (1993).

[6]: S. Lowenthal et Y. Belvaux, "Progrès récents en optique cohérente: Filtrage des fréquences spatiales, holographie", Revue d'optique théorique et instrumentale (1967).

[7]: H. Kogelnik, "Reconstructing response and efficiency of hologram gratings", Bell Telephone, Inc., Holmdel, N.J.

[8]: Kakichasvili, "Polarization recording of holograms", Opt. Spectrosk. **31**, 324 (1971); [Opt. Spectrosc. **31**, 171 (1971)].

[9]: L. Nikolova and T.Todorov, "Diffraction efficiency and selectivity of polarization holographic recording", Opt. Acta **31** (5), 579 (1984).

Annexe I
Expression des dérivées partielles de φ_m

L'équation caractéristique de propagation (III.2) dans un guide d'onde idéal sans pertes est une bonne approximation pour calculer la position angulaire des modes d'un guide d'onde à faibles pertes.

Nous considérons deux milieux semi-infinis d'indices n_c et n_s entre lesquels se trouve une couche diélectrique biaxe et anisotrope caractérisée par n_x, n_y et n_z. Les dérivées de l'indice effectif β_m pour l'ordre m par rapport à h,n_x, n_y et n_z sont données par:

Polarisation TE:	**Polarisation TM:**
$A_{TE}(n_i)=\frac{\lambda_0}{2\pi.h}.\frac{\sqrt{\beta_m^2-n_i^2}}{n_y^2-n_i^2}$	$A_{TM}(n_i)=\frac{\lambda_0}{2\pi.h}.\frac{n_z^2.n_i^2.\sqrt{\beta_m^2-n_i^2}}{n_i^4.(n_z^2-\beta_m^2)+n_z^2.n_x^2.(\beta_m^2-n_i^2)}$
	$B_{TM}(n_i)=A_{TM}(n_i).(n_z^2-n_i^2).(\beta_m^2-n_i^2)^{-1}$
$D_{TE}=1+\frac{\lambda_0}{2\pi.h}.\left[\frac{1}{\sqrt{\beta_m^2-n_c^2}}+\frac{1}{\sqrt{\beta_m^2-n_s^2}}\right]$	$D_{TM}=1+B_{TM}(n_c)+B_{TM}(n_s)$
	(i = c ou s)
$\left(\frac{\partial\beta_m}{\partial h}\right)_{TE}=\frac{n_y^2-\beta_m^2}{h.\beta_m.D_{TE}}$	$\left(\frac{\partial\beta_m}{\partial h}\right)_{TM}=\frac{n_z^2-\beta_m^2}{h.\beta_m.D_{TM}}$
$\left(\frac{\partial\beta_m}{\partial n_y}\right)_{TE}=\frac{n_y.(1+A_{TE}(n_c)+A_{TE}(n_s))}{\beta_m.D_{TE}}$	$\left(\frac{\partial\beta_m}{\partial n_x}\right)_{TM}=\frac{(n_z^2-\beta_m^2).(1-A_{TM}(n_c)-A_{TM}(n_s))}{n_x.\beta_m.D_{TM}}$
	$\left(\frac{\partial\beta_m}{\partial n_z}\right)_{TM}=\frac{\beta_m.(1+A_{TM}(n_c)+A_{TM}(n_s))}{n_z.D_{TM}}$

Les fonctions $A(n_i)$ et $B(n_i)$ proviennent des dérivées des déphasages à la réflexion sur les interfaces (ψ_c et ψ_s).

Annexe II

Correction apportée aux courbes ΔR

Dans toutes les expériences décrites dans le chapitre 2, nous comparons les courbes ΔR (données par une détection synchrone) à la dérivée numérique de la courbe de réflectivité R(φ).

Dans les parties d'évolution rapide du mode, nous observons, pendant l'enregistrement (qui dure 3 minutes), un glissement de celui-ci qui fausse le calcul numérique de la dérivée. Ce phénomène est surtout observé au début du pompage optique lorsque le mode se déplace très rapidement vers les fortes incidences. La dérivée "instantanée" dR/dφ qui gouverne la modulation est donc différente de la dérivée apparente sur l'enregistrement de R(φ).

Il faut alors faire une correction qui tienne compte de la vitesse de déplacement de la sonde (diode laser à 829 nm) et de celle du mode.

Comme la sonde se déplace des faibles vers les fortes incidences:

• lorsque le mode se déplace vers les fortes incidences (pendant le pompage), l'enregistrement de R(φ) est élargi, la dérivée apparente est plus importante que la dérivée "instantanée" dR/dφ,

• lorsque le mode se déplace vers les faibles incidences (après l'extinction de la pompe), l'enregistrement de R(φ) est rétréci, la dérivée apparente est plus faible que la dérivée "instantanée" dR/dφ.

Par conséquent, dans le premier cas, la correction doit réduire la valeur de ΔR, alors que dans le second cas, elle doit augmenter sa valeur. De plus, elle doit être d'autant plus importante que le mode se déplace vite; et pratiquement nulle lorsque le mode se déplace pratiquement plus.

La vitesse de déplacement du mode $\left(V_{mode} = \frac{d\varphi_{TM}}{dt}\right)$ est définie à l'aide de courbe d'évolution temporelle du mode au cours de l'expérience (figure 1).

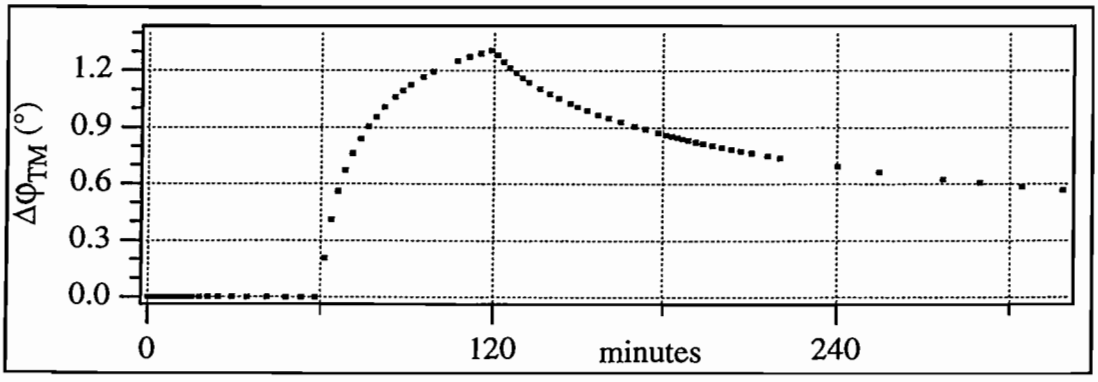


Figure 1: Déplacement du mode.

Connaissant la vitesse de déplacement de la sonde (V_S), nous traçons (figure 2), en fonction du temps, l'évolution du coefficient de rectification défini par la formule suivante:

$$C_{rect.}(t) = \frac{V_S - V_{mode}(t)}{V_S}$$

Nous multiplions les valeurs des courbes ΔR par ce coefficient en chaque point (c'est à dire pour chaque temps). Nous présentons, sur la figure 3, la courbe ΔR non-corrigée (qui présente des points singuliers au début et en fin de pompage) avec la courbe corrigée.

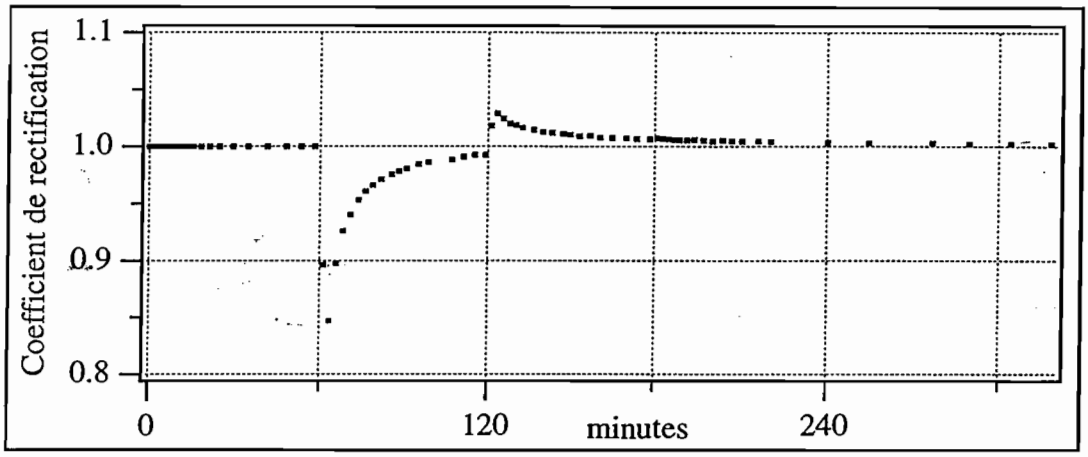


Figure 2: Évolution du coefficient de rectification au cours de l'expérience.

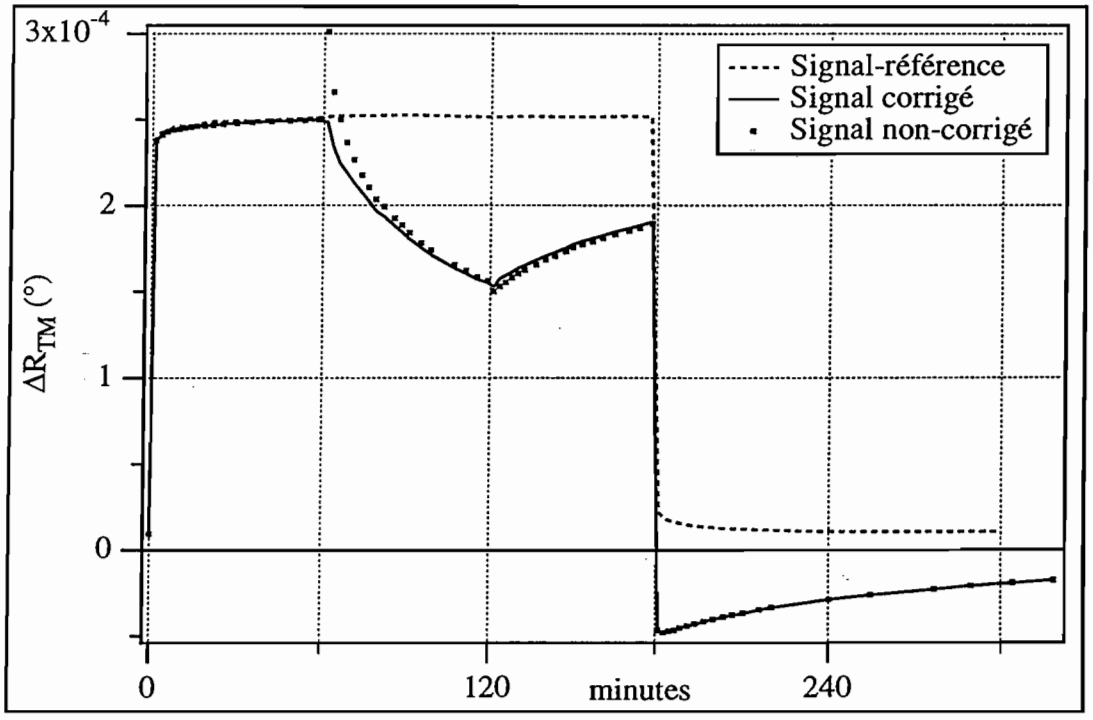


Figure 3: évolution des courbes ΔR.

La rectification que nous effectuons permet de corriger raisonnablement toutes les courbes que nous avons présentées dans les chapitres précédents; cependant, nous ne prétendons pas qu'elle est la meilleure.

Annexe III

Étude de la diffusion des molécules dans le polymère

L'origine physique de la diffusion provient du mouvement aléatoire des molécules dans la matrice de polymère, donnant lieu à de nombreux chocs de faibles amplitudes. Si le champ électrique externe applique une contrainte sur le moment dipolaire permanent $\vec{\mu}$ avec l'énergie correspondante U ($U = -\vec{\mu}.\vec{E} = -\mu.E.\cos\theta$, le champ électrique faisant un angle θ avec le moment dipolaire), l'orientation de $\vec{\mu}$ sera modifiée. Nous supposons que seules les molécules sont influencées par le champ électrique et non le polymère.

Comme nous l'avons déjà vu (chapitre 1), la fonction de distribution G dépend uniquement de l'angle θ et du temps, puisque nous considérons un système à symétrie axiale dont l'axe est défini par la direction du champ électrique. Nous écrivons alors l'équation de diffusion que vérifie la fonction de distribution en coordonnées polaires[1]:

$$\frac{1}{D}.\frac{\partial}{\partial t}G(\theta,t) = \frac{1}{\sin\theta}.\frac{\partial}{\partial t}\left\{(\sin\theta).\left[\frac{\partial}{\partial\theta}G(\theta,t) + \frac{1}{kT}.\frac{\partial U}{\partial\theta}.G(\theta,t)\right]\right\} \qquad (A.1)$$

$$\text{où } U = -\mu.E.\cos\theta = -x.kT.\cos\theta, \qquad (A.2)$$

et D est la constante de diffusion.

Comme $\frac{\partial U}{\partial\theta} = x.kT.\sin\theta$; l'équation (A.1) devient:

$$\frac{1}{D}.\frac{\partial}{\partial t}G(\theta,t) = \frac{1}{\sin\theta}.\frac{\partial}{\partial\theta}\left\{(\sin\theta).\left[\frac{\partial}{\partial\theta}G(\theta,t) + (x.\sin\theta).G(\theta,t)\right]\right\} \qquad (A.3)$$

Remarque:

L'équation de diffusion à l'état stationnaire $\left(\frac{\partial G}{\partial t} = 0\right)$ correspond à la relation que vérifie la distribution de Maxwell-Boltzmann. En effet, $\frac{\partial}{\partial\theta}G(\theta) + (x.\sin\theta).G(\theta) = 0$ a pour solution $G(\theta) \propto \exp(x.\cos\theta)$. Nous rappelons que la solution, dans ce cas, est:

$$G(\theta,t) = \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{2n+1}{2}.\frac{i_n(x)}{i_0(x)}.P_n(\cos\theta) \qquad (A.4)$$

où $i_n(x)$ est la fonction de Bessel sphérique modifiée d'ordre n.

Pour simplifier l'équation (A.3) nous posons c=cosθ, ce qui nous donne:

$$\frac{1}{D}.\frac{\partial}{\partial t}G(c,t)=\frac{\partial}{\partial c}\left\{(c^2-1).\left[\frac{\partial}{\partial c}G(c,t)+x.G(c,t)\right]\right\} \qquad (A.5)$$

1. Application d'un champ électrique

Dans l'état stationnaire, la fonction de distribution peut être décomposée en série de fonctions de Bessel sphériques modifiées ($i_n(x)$). Il est moins évident de le faire pour l'étude transitoire lors de l'application d'un champ électrique. Cependant J.W. Wu[2] se permet de le faire et obtient la solution suivante:

$$A_1(t)=\frac{i_1(x)}{i_0(x)}.\left[1-e^{-2D.t}\right]+\frac{1}{6}.x.\frac{i_2(x)}{i_0(x)}.\left[e^{-2D.t}-e^{-6D.t}\right] \qquad (A.6)$$

$$A_2(t)=\frac{i_2(x)}{i_0(x)}.\left[1-e^{-6D.t}\right]-\frac{3}{10}.x.\frac{i_1(x)}{i_0(x)}.\left[e^{-2D.t}-e^{-6D.t}\right] \qquad (A.7)$$

$$A_3(t)=-\frac{2}{7}.x.\frac{i_2(x)}{i_0(x)}.\left[e^{-6D.t}-e^{-12D.t}\right] \qquad (A.8)$$

Nous présentons, sur les figures qui suivent, l'évolution temporelle de ces paramètres d'ordre pour x = 0,5 ainsi que la décomposition du paramètre A_1.

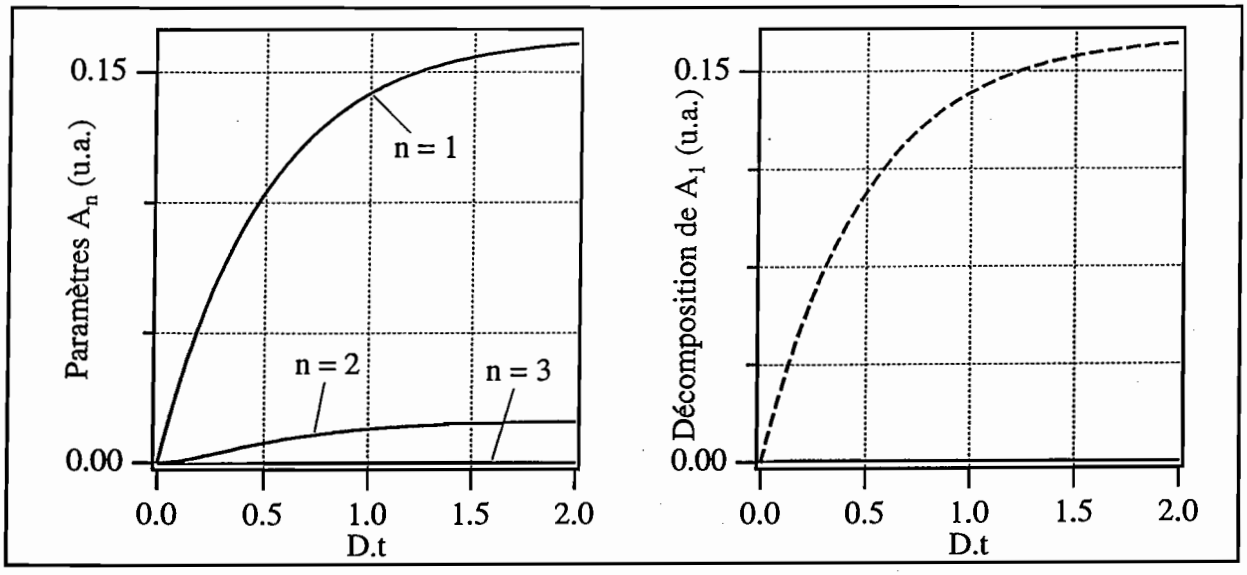


Figure 1: Représentation des paramètres d'ordre pour n = 1 à 3.

Figure 2: Décomposition du paramètre d'ordre 1.

La figure 1 nous permet de voir que $A_3(t)$ a une évolution négligeable devant celle de $A_1(t)$ et la figure 2 nous permet de voir la dominance du terme $\frac{i_1(x)}{i_0(x)}.\left[1-e^{-2D.t}\right]$ (courbe pointillée) sur le terme $\frac{1}{6}.x.\frac{i_2(x)}{i_0(x)}.\left[e^{-2D.t}-e^{-6D.t}\right]$ (courbe continue) dans l'expression de $A_1(t)$. Ceci s'explique par le fait que la fonction $x.\frac{i_2(x)}{i_0(x)}$ est négligeable devant la fonction $\frac{i_1(x)}{i_0(x)}$.

Cependant, cette décomposition (en série de fonctions de Bessel sphériques modifiées) n'est pas autorisée et nous revenons à la définition de la décomposition de G en série de polynômes de Legendre:

$$G(c,t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2n+1}{2}.A_n(t).P_n(c) \qquad \text{avec} \quad c=\cos\theta \tag{A.9}$$

En introduisant cette relation dans l'équation de diffusion (A.5), nous obtenons :

$$\sum_{n=0}^{+\infty}\left[\frac{1}{D}.\frac{\partial A_n(t)}{\partial t}+n(n+1).A_n(t)\right].\frac{2n+1}{2}.P_n(c)= \sum_{n=0}^{+\infty}x.\frac{n(n+1)}{2n+1}.\left[A_{n-1}(t)-A_{n+1}(t)\right].\frac{2n+1}{2}.P_n(c) \tag{A.10}$$

De la propriété d'orthogonalité des polynômes de Legendre, nous obtenons une relation de récurrence entre les paramètres d'ordre:

$$\frac{1}{D}.\frac{\partial A_n(t)}{\partial t}+n(n+1).A_n(t)=x.\frac{n(n+1)}{2n+1}.\left[A_{n-1}(t)-A_{n+1}(t)\right] \tag{A.11}$$

En posant n=0, nous vérifions que $A_0(t)$=cte, c'est à dire que la population totale reste constante et est identique à la valeur de A_0 à l'état stationnaire, soit $A_0(t)$=1. Cette équation montre d'autre part que l'application d'un champ cause le couplage des ordres pairs et impairs des paramètres A_n; en d'autres termes, la biréfringence et l'effet non-linéaire du 1er ordre sont alors couplés.

Un solution exacte générale de ce système ne peut être trouvée; mais en tronquant le système au dessus d'une valeur arbitraire n (A_k=0 pour k>n), une solution approchée peut alors être obtenue (par diagonalisation de matrice). La solution pour chaque ordre n est la somme de n exponentielles avec des constantes de temps dépendant du paramètre x (x=μE/kT).

Si nous considérons que A_n=0 pour n>2, le système à résoudre est le suivant:

$$\begin{cases}\dfrac{\partial A_1(t)}{\partial t}=-2D.A_1(t)+x.\dfrac{2D}{3}.\left(1-A_2(t)\right)\\[2ex] \dfrac{\partial A_2(t)}{\partial t}=-6D.A_2(t)+x.\dfrac{6D}{5}.A_1(t)\end{cases} \tag{A.12}$$

La solution de ce système est [3]:

$$\begin{cases}A_1(t)=A_1^{\infty}.\left(1+\dfrac{\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2}.e^{\lambda_1.t}-\dfrac{\lambda_1}{\lambda_1-\lambda_2}.e^{\lambda_2.t}\right)-2D.\dfrac{x}{3}.\dfrac{1}{\lambda_1-\lambda_2}\left(e^{\lambda_1.t}-e^{\lambda_2.t}\right)\\[2ex] A_2(t)=A_2^{\infty}.\left(1+\dfrac{\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2}.e^{\lambda_1.t}-\dfrac{\lambda_1}{\lambda_1-\lambda_2}.e^{\lambda_2.t}\right)\end{cases} \tag{A.13}$$

λ_1 et λ_2 sont les valeurs propres de la matrice du système, soit:

$$\lambda_1=-2D.\left(2-\sqrt{1-x^2/5}\right) \quad \text{et} \quad \lambda_2=-2D.\left(2+\sqrt{1-x^2/5}\right) \tag{A.14}$$

Les conditions aux limites sont:

- $A_1(0)=A_2(0)=0$

- lorsque $t\rightarrow+\infty$ $A_1(t)=A_1^{\infty}$ et $A_2(t)=A_2^{\infty}$. Les paramètres A_1^{∞} et A_2^{∞} sont déterminés en posant $\frac{\partial A_1(t)}{\partial t}=\frac{\partial A_2(t)}{\partial t}=0$, ce qui nous permet de trouver:

$$A_1^{\infty}=\frac{5x}{15+x^2} \quad \text{et} \quad A_2^{\infty}=\frac{x^2}{15+x^2}, \tag{A.15}$$

A_1^{∞} et A_2^{∞} sont les valeurs de $A_1(t)$ et $A_2(t)$ à l'état stationnaire, d'où:

$$A_1^{\infty}= i_1(x) / i_0(x) \quad \text{et} \quad A_2^{\infty}= i_2(x) / i_0(x) \tag{A.16}$$

Nous présentons sur la figure qui suit les paramètres A_1 et A_2 dans le cas de notre résolution ainsi que celle de J.W. Wu pour x=0,5. Elle nous permet de constater que les deux résolutions sont à peu près identiques: pour x->0, λ_1->2D=τ_{A1} et λ_2->6D=τ_{A2}.

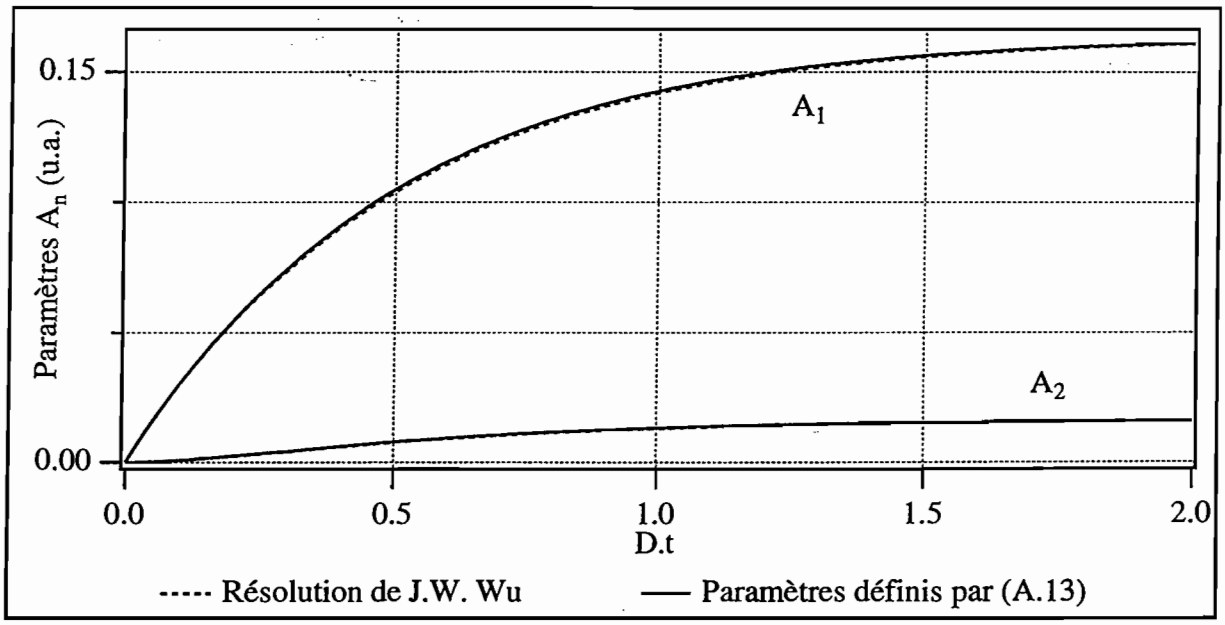


Figure 3: Représentation des paramètres d'ordre 1 et 2 pour les deux résolutions citées ci-dessus (pour x=0,5).

Dans la suite de notre exposé, nous négligerons le paramètre d'ordre trois (négligeable devant A_1 et A_2 quel que soit la résolution).

Les différents paramètres d'ordre pourront être introduits dans l'expression des susceptibilités (linéaire et non-linéaire du 1er ordre) afin de déterminer leur évolution temporelle lors de l'application d'un champ. Nous avons vu, dans l'étude stationnaire (1ère partie), que $\chi_{11}^{(1)}(t)$ et $\chi_{33}^{(1)}(t)$ sont fonctions du paramètre A_2 et que $\chi_{113}^{(2)}(t)$ et $\chi_{333}^{(2)}(t)$ sont fonctions des paramètres A_1 et A_3 (que nous négligeons).

La résolution de J.W. Wu montre que l'évolution temporelle de A_2 varie avec deux constantes de temps (τ' = 1/2D et τ'' = 1/6D) et que celle de A_1 varie avec une seule constante de temps (τ' =

1/2D). Par contre, notre résolution montre que l'évolution temporelle de A_1 et A_2 varie avec deux constantes de temps ($\tau_1 = -1/\lambda_1$ et $\tau_2 = -1/\lambda_2$).

2. Retrait du champ électrique

Nous considérons maintenant le cas où l'on retire le champ électrique; le système va suivre un processus de diffusion différent du précédent. Toutefois, la démarche de recherche de G(θ,t) reste la même que celle que nous utilisons lorsque nous appliquons un champ électrique.

L'équation de diffusion est modifiée puisque U est désormais nul (U=-μE.cosθ soit x=0). En l'absence de champ, la fonction de distribution vérifie alors cette équation:

$$\frac{1}{D}.\frac{\partial}{\partial t}G(c,t) = \frac{\partial}{\partial c}\left[\left(c^2-1\right).\left(\frac{\partial}{\partial c}G(c,t)\right)\right] \quad \text{avec} \quad c = \cos\theta \qquad (A.17)$$

En introduisant l'équation (A.9) dans cette équation et en suivant la même démarche que dans le paragraphe précédent, nous obtenons l'équation différentielle que vérifie $A_n(t)$:

$$\frac{1}{D}.\frac{dA_n(t)}{dt} + n(n+1).A_n(t) = 0 \qquad (A.18)$$

dont la solution est:

$$A_n(t) = \gamma.\exp(-n(n+1).D.t) \qquad (A.19)$$

où γ est une constante définie par les conditions-limites (la valeur des paramètres d'ordre est égale à leur valeur dans l'état stationnaire):

$$A_n(t=0) = i_n(x) / i_0(x) \qquad (A.20)$$

Lorsque le champ électrique est supprimé, la fonction de distribution s'écrit alors:

$$G(\theta,t) = \sum_{n=0}^{+\infty}\exp(-n(n+1).D.t).\frac{2n+1}{2}.\frac{i_n(x)}{i_0(x)}.P_n(\cos\theta) \qquad (A.21)$$

Et le paramètre d'ordre n vérifie:

$$A_n(t) = \left\langle P_n(\cos\theta)\right\rangle_t = \exp(-n(n+1).D.t).\frac{i_n(x)}{i_0(x)} \qquad (A.22)$$

La figure ci-dessous présente l'évolution en fonction du temps des paramètres d'ordre 1, 2 et 3 pour $x = \frac{\mu E}{kT} = 0,5$. Celle-ci nous permet de constater que, comme pour l'application d'un champ électrique, le paramètre $A_3(t)$ est négligeable devant $A_1(t)$.

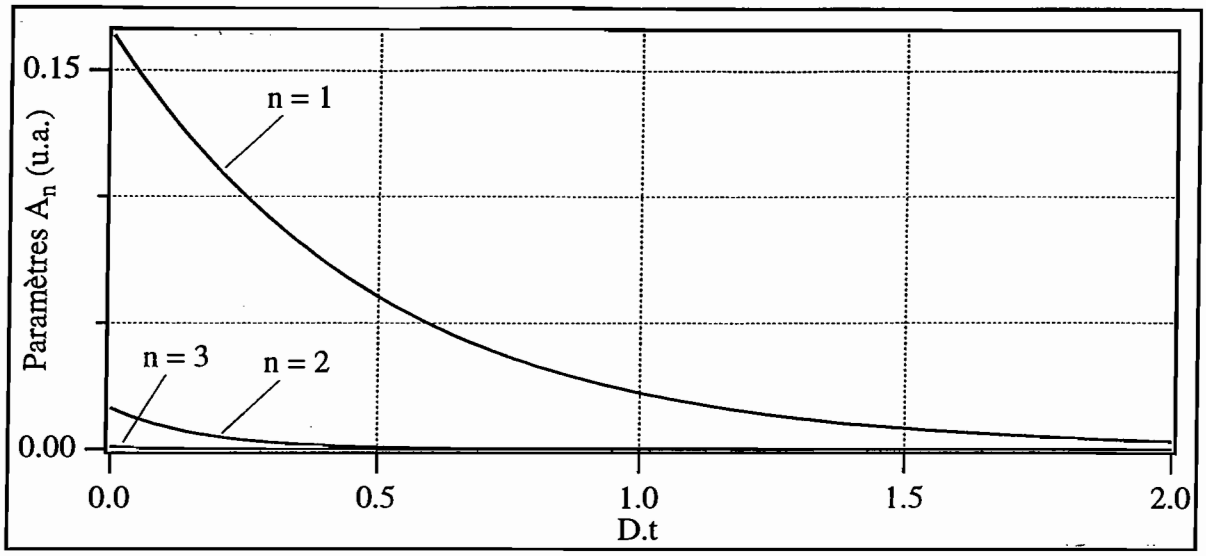


Figure 4: Représentation des paramètres d'ordre pour n = 1 à 3.

Nous voyons, d'après l'équation (A.22), que les susceptibilités d'ordre 1 (ou la biréfringence) varient avec un constante de temps $\tau=1/6D$ (puisqu'elles sont fonctions de A_2 uniquement) et que les susceptibilités d'ordre 2 (ou l'effet électro-optique linéaire) varient avec la constante de temps $\tau=1/2D$ (puisqu'elles sont fonctions de A_1 et A_3 que nous négligeons). Nous remarquons que la décroissance de la biréfringence est plus rapide que celle de l'effet électro-optique.

Cette équation montre aussi qu'il n'y a pas de couplage entre les différents paramètres d'ordre; ce qui s'explique facilement par le fait que la relaxation de l'orientation des molécules est isotrope. Il n'y a pas de direction privilégiée pour l'orientation des molécules, contrairement au processus d'orientation par champ électrique.

En régime transitoire, il a été montré que les constantes de temps associées à la réorientation des molécules ne sont pas identiques pour les processus optiques d'ordre différents. Ceci est dû à la différence des ordres des tenseurs de susceptibilité décrivant la biréfringence et l'effet électro-optique. L'apparition de la biréfringence implique deux constantes de temps (1/2D et 1/6D), alors que l'apparition de l'effet électro-optique est dominé par une constante de temps (1/2D). Après avoir ôté le champ électrique, nous observons que la biréfringence et l'effet électro-optique décroissent. Cette décroissance ne dépend que d'une seule constante de temps (1/6D pour la biréfringence et 1/2D pour l'effet électro-optique).

L'orientation et la relaxation des moments dipolaires peuvent être décrites par le modèle de la rotation libre, comme nous venons de le voir. Cependant, cette théorie n'est pas suffisante pour modéliser le comportement complet de nos échantillons; il faut, en effet, tenir compte de la dispersion relativement importante des temps de relaxation, typique des polymères. Par exemple, il est plus judicieux d'utiliser la fonction "exponentielle étirée" (ou fonction KWW).

1: C.C. Wang and R. Pecora, "Time-correlation functions for restricted rotational diffusion", J. Chem. Phys. **72** (10), 5333 (1980).

2: J.W. Wu, "Birefringent and electro-optic effects in poled polymer films: steady-state and transient properties", J. Opt. Soc. Am. **B8** (1), 142 (1991).

3: Z. Sekkat and W. Knoll, "Stationary State and Dynamics of Birefringence and Nonlinear Optical Properties Induced by Electric Field Poling in Polymeric Films", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **98**, 1231 (1994).