

## Sur quelques phénomènes d'orientation moléculaire dus aux champs électrique et magnétique

par A. PIEKARA et S. KIELICH

Laboratoire d'études des diélectriques,  
Institut de Physique de l'Académie polonaise des Sciences, Poznan

La mesure des grandeurs caractéristiques de la matière telles que la constante diélectrique  $\epsilon$ , la perméabilité magnétique  $\mu$  ou l'indice de réfraction  $n$ , nécessite l'application d'un champ électrique  $\vec{E}'$ , magnétique  $\vec{H}'$  ou optique  $\vec{\mathcal{E}}'$  comme champ de mesure ou « champ mesurant ». Dans tous les cas où le champ mesurant ne dépasse pas une certaine valeur, nous constatons que  $\epsilon$ ,  $\mu$  et  $n$  sont indépendants de l'intensité du champ appliqué. Nous disons que les phénomènes provoqués par ces champs, notamment la polarisation électrique, magnétique et optique, sont des phénomènes linéaires. D'autre part, nous pouvons appliquer, outre le champ mesurant, un champ extérieur dit « champ polarisant », assez fort pour influencer la valeur mesurée. Ce dernier peut être un champ électrique  $\vec{E}$ , magnétique  $\vec{H}$  ou optique  $\vec{\mathcal{E}}$ , c'est-à-dire un champ électrique d'onde électromagnétique de fréquence dépassant celle de la dispersion hertzienne. On observe alors des changements de  $\epsilon$ ,  $\mu$  ou  $n$ , dus à l'action du champ polarisant. Ces effets, qui dépendent du carré de l'intensité du champ polarisant, constituent des phénomènes non linéaires. Selon la nature du champ mesurant et du champ polarisant, nous avons en tout neuf phénomènes, comme le montre le tableau schématique ci-dessous :

| Champ mesurant \n                      | Champ polarisant | Electrique<br>$\vec{E}$ | Magnétique<br>$\vec{H}$ | Optique<br>$\vec{\mathcal{E}}$ |
|--|------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Electrique $\vec{E}'$ . . . . .        |                  | $\Delta\epsilon^e$      | $\Delta\epsilon^m$      | $\Delta\epsilon^o$             |
| Magnétique $\vec{H}'$ . . . . .        |                  | $\Delta\mu^e$           | $\Delta\mu^m$           | $\Delta\mu^o$                  |
| Optique $\vec{\mathcal{E}}'$ . . . . . |                  | $\Delta n^e$            | $\Delta n^m$            | $\Delta n^o$                   |

Ce sont les phénomènes suivants :

A. *Phénomènes électriques.*

1. Saturation électrique dite aussi diélectrique, dans un champ électrique,  $\Delta\epsilon^e$ . On observe un changement  $\Delta\epsilon^e$  de la constante diélectrique du liquide diélectrique soumis à l'action d'un champ électrique. D'après la théorie de Debye, c'est une diminution de la constante diélectrique que l'on doit observer pour les gaz [1] et pour les liquides [2], et que l'on a observé, en effet, pour plusieurs liquides polaires [3, 4]. Dès que fut trouvée, dans le nitrobenzène, la saturation électrique « positive » [5], c'est-à-dire l'augmentation de la constante diélectrique sous l'action du champ électrique, on observe deux espèces de cet effet [6]: l'une, due à l'interaction des molécules polaires voisines, change de signe pour les solutions dans des solvants non polaires; l'autre, due à la rotation interne des radicaux polaires d'une molécule, reste positive pour toutes les concentrations, même pour les solutions très diluées. Le premier effet, dit effet de saturation positive avec inversion, a été observé dans le nitrobenzène, ainsi que dans l'ortho- et le métanitrotoluène, tandis que le second, dit effet de saturation positive sans inversion, a été observé dans des liquides tels que le 1,2-dichloroéthane, dont les molécules contiennent deux groupes polaires — C H<sub>2</sub> Cl capables de pivoter autour de la liaison C-C. Cependant les molécules avec une liaison double C=C ne montrent qu'un effet négatif ( $\Delta\epsilon^e < 0$ ). La théorie de l'effet de la saturation électrique a été étudiée par plusieurs auteurs [7]. L'explication théorique de l'effet de la saturation électrique positive a été donnée par l'un de nous en 1937 [8] et ensuite développée dans les travaux ultérieurs [9, 10].

2. Saturation diélectrique dans un champ magnétique,  $\Delta\epsilon^m$ . Cet effet, prévu par la théorie d'abord pour les gaz [11, 12] et calculé ensuite pour les liquides diamagnétiques [10, 13], n'a pas été observé jusqu'à présent pour les liquides purs. Cependant, un tel effet a été observé pour les cristaux liquides [14].

3. Saturation diélectrique dans un champ optique,  $\Delta\epsilon^o$ , donc changement de la constante diélectrique sous l'influence du champ électrique d'une onde lumineuse très intense. Cet effet n'a pas encore été observé; toutefois, la théorie montre (voir plus loin), qu'avec la technique moderne il serait possible de le mettre en évidence.

B. *Phénomènes magnétiques.*

4. Saturation magnétique dans un champ électrique,  $\Delta\mu^e$ , ou changement de la perméabilité magnétique d'un milieu isolant soumis à l'action d'un champ électrique.

5. Saturation magnétique dans un champ magnétique,  $\Delta\mu^m$ , et, enfin

6. Saturation magnétique dans un champ optique  $\Delta\mu^o$ , ou changement de la perméabilité magnétique sous l'action d'une onde lumineuse: aucun de ces trois effets magnétiques, pour des milieux diélectriques et diamagnétiques, n'a été expérimentalement mis en évidence à ce jour.

Il n'en est pas de même pour un troisième groupe d'effets d'orientation moléculaire, notamment pour les effets optiques.

C. *Phénomènes optiques.*

7. Saturation optique dans un champ électrique,  $\Delta n^e$ , ou changement de l'indice de réfraction sous l'action du champ électrique. Cet effet est étudié expérimentalement le plus souvent sous la forme de l'effet électro-optique de Kerr; on a mesuré aussi la grandeur  $\Delta n^e$  même, dite « retard absolu ».

8. Saturation optique dans un champ magnétique,  $\Delta n^m$ ; cet effet n'est que celui du retard absolu dans un milieu soumis à l'action du champ magnétique. Expérimentalement on étudie, comme d'habitude, l'effet relatif bien connu, notamment l'effet Cotton-Mouton.

9. Saturation optique dans un champ optique,  $\Delta n^o$ . Cet effet présente la biréfringence acquise par un milieu isotrope soumis à l'action d'un faisceau lumineux, très intense. Celui-ci fut calculé par A.-D. Buckingham [15] et pourrait être mis en évidence à l'aide d'une puissante lampe à éclair.

La théorie statistique que nous avons développée pour tous ces phénomènes conduit aux formules suivantes:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon^e &= Q^{ee} S_M^{ee} E^2, & \Delta\varepsilon^m &= Q^{em} S_M^{em} H^2, & \Delta\varepsilon^0 &= Q^{e0} S_M^{e0} \mathcal{E}^2, \\ \Delta\mu^e &= Q^{me} S_M^{me} E^2, & \Delta\mu^m &= Q^{mm} S_M^{mm} H^2, & \Delta\mu^0 &= Q^{m0} S_M^{m0} \mathcal{E}^2, \\ \Delta(n^2)^e &= Q^{0e} S_M^{0e} E^2, & \Delta(n^2)^m &= Q^{0m} S_M^{0m} H^2, & \Delta(n^2)^0 &= Q^{00} S_M^{00} \mathcal{E}^2, \end{aligned} \quad (1)$$

E, H et  $\mathcal{E}$  étant les champs extérieurs électrique, magnétique et optique.

$S_M^{ee}, S_M^{em}, \dots$  etc. sont des constantes molaires qui, pour le cas des molécules ayant une symétrie de rotation, s'expriment par les anisotropies électrique  $\mathcal{H}^e = \alpha_{33}^e - \alpha_{11}^e$ , magnétique  $\mathcal{H}^m = \alpha_{33}^m - \alpha_{11}^m$  et optique  $\mathcal{H}^0 = \alpha_{33}^0 - \alpha_{11}^0$ :

$$\begin{aligned} S_M^{ee} &= \frac{4 \pi N_A}{135} (1 + 2 \cos^2 \Omega_{ee}) \left( \frac{2 \mathcal{H}^e \mathcal{H}^e}{k T} R_{CM} + \frac{4 \mathcal{H}^e \mu^2}{k^2 T^2} R_K - \frac{\mu^4}{k^3 T^3} R_S \right), \\ S_M^{em} &= S_M^{me} = \frac{4 \pi N_A}{135} (3 \cos^2 \Omega_{em} - 1) \left( \frac{\mathcal{H}^e \mathcal{H}^m}{k T} R_{CM} + \frac{\mathcal{H}^m \mu^2}{k^2 T^2} R_K \right), \\ S_M^{e0} &= S_M^{0e} = \frac{4 \pi N_A}{135} (3 \cos^2 \Omega_{e0} - 1) \left( \frac{\mathcal{H}^e \mathcal{H}^0}{k T} R_{0M} + \frac{\mathcal{H}^0 \mu^2}{k^2 T^2} R_K \right), \\ S_M^{mm} &= \frac{4 \pi N_A}{135} (1 + 2 \cos^2 \Omega_{mm}) \frac{2 \mathcal{H}^m \mathcal{H}^m}{k T} R_{CM}, \\ S_M^{m0} &= S_M^{0m} = \frac{4 \pi N_A}{135} (3 \cos^2 \Omega_{m0} - 1) \frac{\mathcal{H}^m \mathcal{H}^0}{k T} R_{CM}, \\ S_M^{00} &= \frac{4 \pi N_A}{135} (3 \cos^2 \Omega_{00} - 1) \frac{\mathcal{H}^0 \mathcal{H}^0}{k T} R_{CM}, \end{aligned} \quad (2)$$

où  $\Omega_{ee}, \Omega_{em}, \dots$  etc. sont les angles entre le vecteur du champ mesurant et celui du champ polarisant. Les coefficients  $R_{CM}, R_K$  et  $R_S$ , dits « facteurs de corrélation », s'expriment par les angles  $\theta$  entre les axes d'une molécule donnée ( $p$ ) et des autres molécules du volume  $V$ :

$$\begin{aligned} R_{CM} &= \frac{1}{2} \left\langle \sum_q (3 \cos^2 \theta^{(pq)} - 1) \right\rangle, \\ R_K &= \frac{1}{2} \left\langle \sum_{qr} (3 \cos \theta^{(pq)} \cos \theta^{(qr)} - \cos \theta^{(pr)}) \right\rangle, \\ R_S &= \frac{1}{2} \left( 5 \left\langle \sum_q \cos \theta^{(pq)} \right\rangle \left\langle \sum_{rs} \cos \theta^{(rs)} \right\rangle - 3 \left\langle \sum_{qrs} \cos \theta^{(pq)} \cos \theta^{(rs)} \right\rangle \right), \end{aligned} \quad (3)$$

où le symbole  $\langle \rangle$  désigne la valeur moyenne statistique. Les coefficients  $Q^{ee}, Q^{em}, \dots$  etc. apparaissant dans les formules (1) dépendent du champ interne agissant sur les molécules du milieu. Pour un champ interne isotropique tel que le champ de Lorentz ou d'Onsager, tous ces coefficients ne dépendent que des grandeurs macroscopiques  $\varepsilon, \mu, n$ .

Parmi les neuf phénomènes non linéaires d'orientation moléculaire, trois ont été trouvés expérimentalement. En se basant sur les formules (2), on peut exprimer les six autres effets par les constantes de Kerr et de Cotton-Mouton. On obtient ainsi des formules qui permettent d'évaluer les gran-

deurs  $\Delta\varepsilon^m$ ,  $\Delta\varepsilon^o$ , ... etc. Pour le nitrobenzène, par exemple, on trouve, en admettant le champ interne de Lorentz:

$$\begin{aligned}
 \Delta\varepsilon^m &= 1,8 (3 \cos^2 \Omega_{em} - 1) \cdot 10^{-14} \text{ H}^2, \\
 \Delta\varepsilon^o &= 1,2 (3 \cos^2 \Omega_{e0} - 1) \cdot 10^{-9} \mathcal{E}_0^2, \\
 \Delta\mu^e &= 1,8 (3 \cos^2 \Omega_{me} - 1) \cdot 10^{-14} \text{ E}^2, \\
 \Delta\mu^m &= 1,4 (1 + 2 \cos^2 \Omega_{mm}) \cdot 10^{-21} \text{ H}^2, \\
 \Delta\mu^o &= 0,8 (3 \cos^2 \Omega_{m0} - 1) \cdot 10^{-16} \mathcal{E}_0^2, \\
 \Delta n^o &= 3,1 (3 \cos^2 \Omega_{00} - 1) \cdot 10^{-12} \mathcal{E}_0^2,
 \end{aligned} \tag{4}$$

(dans le cas du champ interne d'Onsager, les deux premières formules acquièrent respectivement les coefficients 1,3 et 0,8).

Cet ensemble de formules permet de conclure que, dans les conditions d'équipement d'un laboratoire moderne, il serait possible de mettre en évidence, en outre de l'effet  $\Delta n^o$  prévu par Buckingham, les effets  $\Delta\varepsilon^m$  et  $\Delta\varepsilon^o$ . Pour le nitrobenzène soumis à l'action d'un champ magnétique de  $4 \cdot 10^4$  Oe, on obtient un effet de l'ordre de grandeur de  $10^{-5}$ , accessible, quoique très difficilement, aux mesures. Ce même ordre de grandeur de l'effet  $\Delta\varepsilon^o$  serait à obtenir avec un flux d'énergie lumineuse de  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>, sous forme d'un éclair puissant. Cette situation expérimentale difficile est plutôt favorable à l'effet  $\Delta\varepsilon^o$  vis-à-vis de l'effet  $\Delta\varepsilon^m$ , puisque dans le cas de l'effet  $\Delta\varepsilon^m$  les dimensions du condensateur placé dans le champ magnétique sont fortement limitées par l'entrefer, tandis que dans le cas de l'effet de saturation diélectrique dans un champ optique,  $\Delta\varepsilon^o$ , le condensateur peut être beaucoup plus grand.

La méthode des calculs fut développée par les auteurs dans des travaux récents [10]; la publication détaillée des résultats présentés ci-dessus paraîtra ailleurs [16].

#### RÉFÉRENCES

1. DEBYE, P., *Marx Handb. Radiologie*, 6, 633, 1925.
2. — *Physik Z.*, 36, 193, 1935.
3. HERVEG, J., *Z. Physik.*, 3, 36, 1920.
4. KAUTZSCH, F., *Physik. Z.*, 29, 105, 1928.
5. PIEKARA, A. et B. PIEKARA, *C. R. Ac. Sc.*, 203, 852, 1058, 1936.
6. — et A. CHEŁKOWSKI, *Journ. of Chem. Phys.*, 25, 794, 1956; A. PIEKARA, A. CHEŁKOWSKI et S. KIELICH, *Z. Phys. Chemie*, 206, 375, 1957.
7. ANSELM, A., *Journ. Exp. Theoret. Phys.* (en russe), 13, 432, 1943; F. BOOTH,

- Journ. of Chem. Phys.*, 19, 391, 1327, 1615, 1951; A. D. BUCKINGHAM, *Journ. of Chem. Phys.*, 25, 428, 1956; J. A. SCHELLMAN, *Journ. of Chem. Phys.*, 26, 1225, 1957.
8. PIEKARA, A., *C. R. Ac. Sci.*, 204, 1106, 1937.
9. ——— *Proc. Roy. Soc.*, A 172, 360, 1939; *Nature*, 159, 337, 1947; *Acta Phys. Polonica*, 10, 37, 107, 1950; 11, 99, 1951.
10. ——— et S. KIELICH, *Journ. de Phys. et le Rad.*, 18, 490, 1957; *Acta Phys. Polonica*, 17, 209, 1958; S. KIELICH, *Acta Phys. Polonica*, 17, 239, 1958.
11. VAN VLECK, J. H., *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, 1932.
12. PIEKARA, A., *Acta Phys. Polonica*, 4, 53, 73, 163, 1935.
13. BUCKINGHAM, A. D., *Proc. Phys. Soc.*, B 70, 753, 1957.
14. JEŻEWSKI, M., *Journ. de Phys. et le Rad.*, 5, 59, 1924; *Z. Phys.*, 52, 268, 878, 1929; W. KAST, *Ann. der Phys.*, 73, 145, 1924; *Z. Phys.*, 42, 81, 1927.
15. BUCKINGHAM, A. D., *Proc. Phys. Soc.*, B 69, 344, 1956.
16. KIELICH, S. et A. PIEKARA, *Acta Phys. Polonica*, en préparation.