

# Orientation Optique de Molécules

A. PIEKARA et S. KIELICH

Laboratoire d'Etude des Diélectriques, Institut de Physique de l'Académie Polonaise des Sciences, Poznan, Pologne.

## 1 - INTRODUCTION

Avec l'avènement de la technique des lasers<sup>(1,2)</sup>, le problème de l'existence de nouveaux effets optiques non-linéaires devint très actuel et ouvrit de nouvelles perspectives. Tout d'abord, furent prévus et découverts des effets classiques et quantiques tels que la production des fréquences optiques harmoniques<sup>(3)</sup> ou mixtes<sup>(4)</sup> et les processus multiphotoniques<sup>(5,6)</sup>. Quelques années plus tôt, A. D. Buckingham de l'Université d'Oxford avait prévu l'existence d'un effet optique non-linéaire dû à l'orientation moléculaire. Il avait conclu à partir de la statistique classique que le champ électrique d'un faisceau lumineux intense, en traversant un gaz ou un liquide aux molécules anisotropes, devait y donner naissance à une biréfringence optique<sup>(7)</sup>. Peu de temps après, les auteurs du présent communiqué calculèrent un effet nouveau dû à l'orientation des molécules soumis à l'action du champ électrique d'un faisceau lumineux très intense<sup>(8,9)</sup> et consistant en une variation de la constante diélectrique d'un liquide ou d'un gaz, variation produite par l'illumination très intense avec une radiation de fréquence éloignée de celles des bandes d'absorption. Le passage du faisceau lumineux par le milieu isotrope, gazeux ou liquide, en y orientant les molécules anisotropes, doit y conduire - en outre de la biréfringence - à une variation du degré de dépolarisation de la lumière diffusée. Ce sont ces effets qui font l'objet de notre communication.

## 2 - CHANGEMENT DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

Considérons un milieu gazeux ou liquide consistant de molécules présentant la symétrie axiale ainsi qu'une anisotropie optique  $\Delta a^{\circ} = a_{33}^{\circ} - a_{11}^{\circ}$  et électrique  $\Delta a^{\circ} = a_{33}^{\circ} - a_{11}^{\circ}$ , et dont le moment électrique est  $\mu = \mu_3$ . On mesure la constante diélectrique du milieu en ayant recours à un faible champ électrique  $\vec{E}_1$ . Par suite de l'illumination avec un faisceau intense au champ électrique  $\vec{E}_2$ , ce milieu devient macroscopiquement anisotrope

avec un axe optique dirigé selon  $\vec{E}_2$  et sa constante diélectrique subit une variation  $\Delta\epsilon$  qui dépend de l'angle  $\Omega$  entre les vecteurs  $\vec{E}_1$  et  $\vec{E}_2$ . Or, nous avons montré que :

$$\Delta\epsilon = Q^{\circ\circ} S_M^{\circ\circ} \overline{E_2^2}, \quad (1)$$

où la ligne ondulée au-dessus de  $E_2^2$  symbolise la moyenne prise par rapport au temps, et où le coefficient  $Q^{\circ\circ}$  dépend des grandeurs macroscopiques caractérisant le milieu ainsi que du champ interne admis (champ de Lorentz ou d'Onsager).  $S_M^{\circ\circ}$  représente une constante molaire de la saturation diélectrique dans le champ optique  $\vec{E}_2$  et s'exprime par la formule :

$$S_M^{\circ\circ} = \frac{4\pi N_A}{135} (3 \cos^2\Omega - 1) \left( \frac{\Delta a^{\circ} \Delta a^{\circ}}{kT} R_{CM} + \frac{\Delta a^{\circ} \mu^2}{k^2 T^2} R_K \right), \quad (2)$$

où  $R_{CM}$  et  $R_K$  sont des facteurs de corrélation dus à l'interaction mutuelle des molécules, identiques à ceux qui apparaissent dans l'effet électrooptique de Kerr<sup>(8,9,10)</sup>. Pour le cas d'interaction négligeable, on aura  $R_{CM} = R_K = 1$ .

Nous voyons que, dans le cas de l'orientation optique de molécules qui nous intéresse ici, deux termes apparaissent dans l'expression de  $\Delta\epsilon$ , dont l'un est anisotrope-anisotrope et l'autre anisotrope-dipolaire mixte, comme dans le cas de l'effet Kerr où le champ produisant l'orientation est constant ou quasi-stationnaire. Par conséquent, on pourra exprimer la variation  $\Delta\epsilon$  par la constante de Kerr  $K$ , de la manière suivante (en employant le champ de Lorentz) :

$$\Delta\epsilon = (3 \cos^2\Omega - 1) \frac{n^2}{3} K E_{2a}^2, \quad (3)$$

ou  $E_{2a}$  est l'amplitude du champ électrique de l'onde lumineuse<sup>(9)</sup>. Pour le nitrobenzène à la température ambiante on a :

$$\Delta\epsilon = 1,2 \cdot 10^{-9} (3 \cos^2\Omega - 1) E_{2a}^2, \quad (4)$$

En supposant le vecteur  $\vec{E}_2$  de l'onde parallèle à celui du champ mesurant  $\vec{E}_1$ , un faisceau de lumière polarisée d'un flux de 1 MW/cm<sup>2</sup> (ce qui correspond à une intensité du champ électrique de  $E_{2a} = 19,6$  kV/cm<sup>2</sup>) entraînerait un accroissement de la constante diélectrique du nitrobenzène égal à  $\Delta\epsilon = 1,3 \cdot 10^{-5}$ . En introduisant le champ d'Onsager dans la formule (4) de  $\Delta\epsilon$ , on y obtient un coefficient numérique de 0,8 au lieu de 1,2, ce qui donne dans les mêmes conditions un accroissement de  $\Delta\epsilon = 0,7 \cdot 10^{-5}$ . Avec la technique actuelle des mesures par la méthode d'impulsions, une telle valeur de la variation de la constante diélectrique pourra être décelée.

## 3 - DIFFUSION NON-LINEAIRE DE LA LUMIERE

Contrairement à ce que nous avons admis lors de nos considérations précédentes, nous n'envisagerons ici la diffusion de la lumière dans un milieu gazeux ou liquide qu'en absence d'interaction moléculaire. Nous sommes d'avis que l'étude expérimentale de la lumière diffusée en fonction de l'intensité de l'illumination du milieu pourra être effectuée le plus facilement en ayant recours à la méthode de deux faisceaux, dont l'un, de faible intensité et de fréquence  $\omega_1$ , servira à l'étude du degré de dépolarisation de la lumière diffusée, tandis que l'autre, extrêmement intense, servira à orienter les molécules anisotropes. Soit  $\vec{E}_1 = \vec{E}_{1\alpha} e^{i\omega_1 t}$  le vecteur électrique du faisceau de faible intensité oscillant dans la direction de l'axe X et se propageant dans celle de l'axe Y du référentiel de laboratoire. En admettant par exemple que l'observation a lieu selon la direction de l'axe X, le degré de dépolarisation de la lumière diffusée sera égal à 1. Or, lorsque dans le milieu apparaît le faisceau très intense, auquel nous supposons un vecteur électrique  $\vec{E}_2 = \vec{E}_{2\alpha} e^{i\omega_2 t}$  oscillant selon une direction arbitraire, la valeur moyenne du carré du moment induit dans les molécules par le premier faisceau :

$$m_\alpha = a_{\alpha\beta}(\omega_1) E_{1\beta} \quad , \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \quad (5)$$

calculé en présence du champ électrique du deuxième faisceau, subira une variation. Des calculs qui, d'ailleurs, sont basés sur des hypothèses bien plus générales<sup>(11)</sup>, conduisent à une formule très simple pour le degré de dépolarisation de la lumière diffusée du premier faisceau :

$$D - 1 = \frac{\Delta a(\omega_2)}{7 k T} (\overline{E_{2y}^2} - \overline{E_{2z}^2}), \quad (6)$$

où  $E_{2y}$  et  $E_{2z}$  désignent les composantes du vecteur de l'intensité du champ électrique du deuxième faisceau parallèles aux axes Y et Z du référentiel de laboratoire.

La biréfringence du premier faisceau due à la présence du deuxième, c'est-à-dire l'effet Buckingham à deux faisceaux, s'exprime par la formule suivante :

$$n_z^2 - n_x^2 = \frac{4\pi N}{15 k T V} \Delta a(\omega_1) \Delta a(\omega_2) (\overline{E_{2z}^2} - \overline{E_{2x}^2}); \quad (7)$$

ici,  $n_z$  et  $n_x$  sont les indices de réfraction de la lumière du premier faisceau pour les oscillations parallèles aux axes Z et X, tandis que N est le nombre des molécules dans le volume V du milieu.

En ce qui concerne l'évaluation numérique des effets à prévoir dans le sulfure de carbone à l'état de vapeur et à la température am-

biente (20°C), on a avec  $\Delta a = 9,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  et  $N/V = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , pour un vecteur électrique  $\vec{E}_2$  oscillant dans la direction de l'axe Z :

$$D - 1 = -2 \cdot 10^{-11} E_{2a}^2, \quad (8)$$

$$n_z^2 - n_x^2 = 2 \cdot 10^{-14} E_{2a}^2. \quad (9)$$

Afin d'obtenir une variation décelable du degré de dépolarisation (D-1), c'est-à-dire une variation de l'ordre de grandeur de  $10^{-6}$ , il faudrait utiliser le faisceau lumineux d'un laser, faisceau dont le flux serait de l'ordre de  $10 \text{ MW/cm}^2$ . On aurait alors  $E_{2a} = 62 \text{ kV/cm}$  et  $D-1 = 0,9 \cdot 10^{-6}$ . En outre, il est à souligner que la formule (6) donnant (D-1) est linéaire en  $\Delta a$ , l'anisotropie optique de la molécule. Ainsi, la méthode basée sur l'étude de la variation du degré de dépolarisation permet de déterminer le signe de l'anisotropie. Les autres méthodes comme l'étude de l'effet Kerr ou celle du degré de dépolarisation  $D_0$  de la lumière diffusée (au moyen d'un seul faisceau lumineux de faible intensité) ne donnent pas cette possibilité, puisque ces deux effets dépendent du carré de l'anisotropie optique ou du produit de l'anisotropie optique et électrique.

Pour la détection expérimentale de l'effet de Buckingham à deux faisceaux il suffit d'un laser d'une puissance bien plus petite. Déjà avec un faisceau présentant un flux de  $0,25 \text{ MW/cm}^2$  on a  $E_{2a} = 9,8 \text{ kV/cm}$  et, par conséquence,  $n_z^2 - n_x^2 = 2,1 \cdot 10^{-11}$ , ce qui dépasse d'un ordre de grandeur l'erreur des mesures dans ce domaine.

L'étude du degré de dépolarisation de la lumière diffusée au moyen d'un seul faisceau lumineux intense devient possible si l'on emploie un faisceau non-polarisé. Dans ce cas-ci, pour un faisceau d'intensité normale, on a comme degré de dépolarisation :

$$D_0 = \frac{6 \kappa^2}{5 + 7 \kappa^2},$$

avec  $\kappa = \frac{a_{33} - a_{11}}{a_{33} + 2a_{11}}$ . Pour un faisceau de très grande intensité, le degré de dépolarisation D prend une valeur plus petite. On trouve :

$$\frac{D - D_0}{D_0} = - \frac{a D_0}{6 \kappa T} E_a^2. \quad (10)$$

Dans le sulfure de carbone  $a = 8,75 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  et  $\kappa = 0,37$ , ce qui donne comme valeur prévisible :

$$\frac{D - D_0}{D_0} = -0,5 \cdot 10^{-11} E_a^2, \quad (11)$$

donc un effet bien plus faible que l'effet relevant de la méthode à deux faisceaux (8).

En ne tenant compte que de la polarisabilité linéaire des molécules, d'après l'Eq. (5) un terme proportionnel à  $\omega_1^4 \vec{E}_1^2 \vec{E}_2^2$  dû à l'orientation moléculaire provoquée par le champ  $\vec{E}_2$  du faisceau intense vient s'ajouter à la diffusion Rayleighienne normale. Toutefois, si l'on considère un gaz ou un liquide sans interaction aux molécules hyperpolarisables, c'est-à-dire lorsqu'on introduit dans (5) un terme dépendant non seulement de la première puissance de  $\vec{E}_1$  mais aussi de la première et deuxième puissance du champ  $\vec{E}_2$ , ce seront deux nouveaux termes dont l'un proportionnel à  $(\omega_1 + \omega_2)^4 \vec{E}_1^2 \vec{E}_2^2$  et l'autre à  $\omega_1^2 (\omega_1 + 2\omega_2)^2 \vec{E}_1^2 \vec{E}_2^2$  qui apparaîtront dans l'expression de l'intensité Rayleighienne. Le premier de ces deux termes disparaît si les molécules présentent un centre d'inversion, tandis que le deuxième reste non-nul. Lors d'une expérience à faisceau unique ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ), ceci signifie que ce n'est que la troisième harmonique  $3\omega$  qui apparaîtra dans la lumière diffusée (les calculs détaillés seront publiés dans un travail de S. Kielich<sup>(11)</sup>).

## REFERENCES

- (1) A. L. SCHAWLOW and C. H. TOWNES - Phys. Rev., 112, 1940 (1958).
- (2) T. H. MAIMAN - Nature, 187, 493 (1960).
- (3) P. A. FRANKEN, A. E. HILL, C. W. PETERS and G. WEINREICH - Phys. Rev. Letters, 7, 118 (1961).
- (4) M. BASS, P. A. FRANKEN, A. E. HILL, C. W. PETERS and G. WEINREICH - Phys. Rev. Letters, 8, 18 (1962).
- (5) W. KAISER and C. G. B. GARVET - Phys. Rev. Letters, 7, 229 (1961).
- (6) R. BRAUNSTEIN - Phys. Rev., 125, 475 (1962).
- (7) A. D. BUCKINGHAM - Proc. Phys. Soc., B 69, 344 (1956).
- (8) A. PIEKARA et S. KIELICH - Archives des Sciences (7-e Colloque Ampère), 11 (fasc. spéc.), 304 (1958).
- (9) S. KIELICH and A. PIEKARA - Acta Phys. Polonica, 18, 439 (1959).
- (10) A. PIEKARA and S. KIELICH - Journ. Chem. Phys. 29, 1297 (1958).
- (11) S. KIELICH - Bull. Acad. Polon. Sci. (sous presse).

## DISCUSSION

G. MAYER (C. S. F. France) - Nous cherchons à mettre en évidence un des phénomènes prévus par les Dr PIEKARA et KIELICH. Avec un laser ordinaire, dont on ne concentre pas le faisceau, le phénomène ne nous paraît pas détectable dans CS<sub>2</sub>. Mais en concentrant l'énergie du laser, soit dans le temps, soit dans l'espace, les difficultés expérimentales sont considérables.