

GENERATION DE LA DEUXIEME HARMONIQUE D'UNE ONDE  
LUMINEUSE EN PRESENCE DE SATURATION ELECTRIQUE

Stanisław KIELICH

*Chaire de Physique Moléculaire de l'Université  
A. Mickiewicz à Poznań, Grunwaldzka 6, Pologne*

Reçu le 26 mars 1969

Second-harmonic generation by dipoles totally aligned in a DC electric field is considered. The effect can be sizeable in certain strongly dipolar liquids, particularly in solutions of dipolar macromolecules or colloid particles, where its study provides a direct method of determining nonlinear second-order polarizabilities.

Un champ électrique statique polarise anisotropiquement les milieux naturellement isotropes en détruisant leur centre d'inversion et en y induisant la symétrie macroscopique  $C_{\infty v}$ . Le milieu pourra alors générer la deuxième harmonique, définie par la composante

$$P_i^{2\omega} = \langle \chi_{ijk}^{2\omega} \rangle_{E^0} E_j^\omega E_k^\omega \quad (1)$$

de la polarisation électrique dipolaire à la fréquence  $2\omega$ , où  $\chi_{ijk}^{2\omega} = \chi_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega)$  est le tenseur de la susceptibilité électrique nonlinéaire d'ordre 2 induite dans le milieu par le carré du champ électrique  $E^\omega$  de l'onde lumineuse incidente de fréquence  $\omega$  [1], tandis que le symbole  $\langle \rangle_{E^0}$  désigne la moyenne statistique en présence du champ électrique statique  $E^0$ . Dans les eqs. (1), les indices pairs  $j$  et  $k$  indiquent des sommes.

Evidemment, pour un milieu isotrope et  $E^0 = 0$ , les éléments du tenseur  $\chi_{ijk}^{2\omega}$  sont nuls; mais si  $E^0 \neq 0$ , le tenseur moyen  $\langle \chi_{ijk}^{2\omega} \rangle_{E^0}$  présentera des éléments nonnuls [2]. Pour un champ statique appliqué selon l'axe  $Oy$  du référentiel de laboratoire, et puisque le tenseur  $\chi_{ijk}^{2\omega}$  est symétrique par rapport à  $j$  et  $k$ , ceux-ci seront:

$$\langle \chi_{xyx}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} = \langle \chi_{zyz}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} = \langle \chi_{xxy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} = \langle \chi_{zzz}^{2\omega} \rangle_{E_y^0}, \quad \langle \chi_{yxx}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} = \langle \chi_{yzz}^{2\omega} \rangle_{E_y^0}, \quad \langle \chi_{yyy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0}. \quad (2)$$

Si l'onde incidente se propage selon  $Oz$ , on aura par (1) et (2) les composantes de la polarisation mutuellement perpendiculaires [2]:

$$P_x^{2\omega} = 2 \langle \chi_{xxy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} E_x^\omega E_y^\omega, \quad P_y^{2\omega} = \langle \chi_{yxx}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} E_x^\omega E_x^\omega + \langle \chi_{yyy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} E_y^\omega E_y^\omega. \quad (3)$$

Dans un traitement microscopique on écrira en absence de corrélations moléculaires [3]:

$$\langle \chi_{ijk}^{2\omega} \rangle_{E^0} = \frac{1}{4} \rho \langle b_{ijk}^{2\omega} + c_{ijkl}^{2\omega} E_l^0 + \dots \rangle_{E^0}, \quad (4)$$

$\rho$  étant le nombre de molécules du milieu et  $c_{ijkl}^{2\omega}$  son tenseur de polarisabilité moléculaire nonlinéaire d'ordre 3 rendant compte de la variation subie par le tenseur  $b_{ijk}^{2\omega}$  de polarisabilité d'ordre 2 du milieu, variation linéaire due au champ électrique statique.

L'effet purement distortionnel lié au tenseur  $c_{ijkl}^{2\omega}$  existe pour toutes les symétries moléculaires, y compris la symétrie centrale. Comme l'a montré Mayer [2] à partir de la théorie d'orientation moléculaire de Langevin [4], l'effet lié au tenseur  $b_{ijk}^{2\omega}$  n'apparaît que dans les gaz dipolaires par suite de l'orientation des dipôles permanents dans un champ  $E^0$  statique. Toutefois, jusqu'à présent, les expériences n'ont pas réussi à rendre apparent le rôle de chacun de ces effets séparément, bien que les évaluations numériques indiquent que l'effet d'orientation dipolaire, qui dépend de la température, pré-

domine par rapport à l'effet distortionnel nonlinéaire [5]. Ceci admis, nous restreindrons nos considérations à l'effet d'orientation des dipôles, pour lequel nous obtenons, compte tenu du premier terme du développement en série (4) pour les molécules aux symétries des groupes de point  $C_{3v}$  (p. ex.  $NH_3$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_3F$ , etc.)  $C_{4v}$  (p. ex.  $BrF_5$ ),  $C_{6v}$  et  $C_{\infty v}$  (p. ex.  $HCl$ ,  $CO$  et autres):

$$\begin{aligned}\langle \chi_{xxy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} &= \frac{1}{8} \rho \{ (b_{333}^{2\omega} - b_{311}^{2\omega}) L(a) + (2b_{113}^{2\omega} + b_{311}^{2\omega} - b_{333}^{2\omega}) L_3(a) \}, \\ \langle \chi_{yxx}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} &= \frac{1}{8} \rho \{ (b_{333}^{2\omega} - 2b_{113}^{2\omega} + b_{311}^{2\omega}) L(a) + (2b_{113}^{2\omega} + b_{311}^{2\omega} - b_{333}^{2\omega}) L_3(a) \}, \\ \langle \chi_{yyy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} &= \frac{1}{4} \rho \{ (2b_{113}^{2\omega} + b_{311}^{2\omega}) L(a) + (b_{333}^{2\omega} - 2b_{113}^{2\omega} - b_{311}^{2\omega}) L_3(a) \},\end{aligned}\quad (5)$$

où

$$L(a) = \coth a - \frac{1}{a}, \quad L_3(a) = L(a) - \frac{2}{a} + 6 \frac{L(a)}{a^2}, \quad (6)$$

$L(a)$  étant la fonction bien connue de Langevin [4] et  $a = \mu_3 E_y^0 / kT$  le paramètre d'orientation du dipôle électrique (dirigé selon l'axe 3 de la molécule).

Pour  $a < 1$ , on représentera la fonction (6) par les séries:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots, \quad L_3(a) = \frac{a}{5} - \frac{a^3}{105} + \frac{4a^5}{4725} - \dots \quad (7)$$

Si l'on ne tient compte que des termes linéaires, les expressions (5) se réduisent à:

$$\begin{aligned}\langle \chi_{xxy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} &= \frac{\rho \mu_3}{60kT} (b_{333}^{2\omega} + 3b_{113}^{2\omega} - b_{311}^{2\omega}) E_y^0, \\ \langle \chi_{yxx}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} &= \frac{\rho \mu_3}{60kT} (b_{333}^{2\omega} - 2b_{113}^{2\omega} + 4b_{311}^{2\omega}) E_y^0, \\ \langle \chi_{yyy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} &= \frac{\rho \mu_3}{60kT} (3b_{333}^{2\omega} + 4b_{113}^{2\omega} + 2b_{311}^{2\omega}) E_y^0.\end{aligned}\quad (8)$$

Dans cette approximation linéaire par rapport à  $E_y^0$ , la relation suivante est satisfaite:

$$2\langle \chi_{xxy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} + \langle \chi_{yxx}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} = \langle \chi_{yyy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0}. \quad (9)$$

En plus, en mettant  $b_{113}^{2\omega} = b_{311}^{2\omega}$  dans (8), comme c'est le cas en absence de dispersion électronique, on obtient la relation supplémentaire:

$$3\langle \chi_{xxy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} = 3\langle \chi_{yxx}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} = \langle \chi_{yyy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} \quad (10)$$

avec

$$\langle \chi_{yyy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} = \frac{\rho \mu_3}{20kT} (b_{333}^{2\omega} + 2b_{113}^{2\omega}) E_y^0. \quad (11)$$

Ainsi, dans un champ électrique faible et en omettant la dispersion électronique, les relations de symétrie (9) et (10) déduites macroscopiquement par Bloembergen [6] (cf. réf. [5]) et confirmées tout récemment par les expériences de Mayer [7] dans le bromure d'éthyle sont satisfaites.

Comme on voit à partir de la forme des expressions (5), les relations (9) et (10) cessent en général d'être valables dans un champ électrique statique intense. En particulier, dans le cas limite d'alignement total des dipôles dans un tel champ, les fonctions  $L(a)$  et  $L_3(a)$  tendent vers 1 pour  $a \rightarrow \infty$  et les expressions (5) se réduisent simplement à:

$$\langle \chi_{xxy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} = \frac{1}{4} \rho b_{113}^{2\omega}, \quad \langle \chi_{yxx}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} = \frac{1}{4} \rho b_{311}^{2\omega}, \quad \langle \chi_{yyy}^{2\omega} \rangle_{E_y^0} = \frac{1}{4} \rho b_{333}^{2\omega}. \quad (12)$$

Toutefois, on constate facilement à partir de (5) et (12) que les relations de symétrie macroscopique (9) et (10) restent valables dans un champ électrique intense, mais seulement à condition que soit satisfaite la relation suivante de symétrie moléculaire:

$$3b_{113}^{2\omega} = 3b_{311}^{2\omega} = b_{333}^{2\omega} \quad (13)$$

En effet, on pouvait bien s'attendre à une telle correspondance dans le cas de saturation, puisque à l'état d'alignement total des dipôles la symétrie macroscopique du milieu (du corps considéré en totalité) devient en général identique à la symétrie de la molécule prise individuellement. Par conséquent, d'après (12), les mesures des différents éléments du tenseur  $\langle \chi_{ijk}^{2\omega} \rangle$  de la susceptibilité optique nonlinéaire du milieu constituent une nouvelle méthode permettant de déterminer directement les valeurs des éléments correspondants  $b_{113}^{2\omega}$ ,  $b_{311}^{2\omega}$  et  $b_{333}^{2\omega}$  du tenseur de la polarisabilité nonlinéaire de la molécule isolée. Les expressions (5) - (11), elles aussi, donnent la possibilité de mesurer numériquement les éléments du tenseur  $b_{ijk}^{2\omega}$  pour de différentes symétries des molécules isolées et de comparer ces valeurs avec celles obtenus par d'autres méthodes [3].

Les mesures de Mayer [2] ont montré que dans les gaz non-dipolaires ( $H_2, O_2, CH_4, CCl_4$ ) et certains gaz dipolaires ( $CO, CHCl_3$ ) la puissance  $\Pi_{2\omega}$  générée à la fréquence  $2\omega$  pour une valeur fixe de  $E^\omega$  est une fonction quadratique du champ  $E^0$  statique, en accord avec les eqs. (8). Dans d'autres gaz dipolaires ( $CH_3I, C_2H_5I, C_2H_5Br$ ), des effets anormaux ont apparu à des valeurs de  $E^0$  proches du seuil disruptif. Compte tenu du fait que leurs molécules présentaient des moments dipolaires assez considérables d'environ  $2 \times 10^{-18}$  u. é. s., les valeurs mesurées maximales de la susceptibilité nonlinéaire [2] ainsi que l'effet anormal doivent être attribué à l'effet de température dû dans ce cas à un alignement assez important des dipôles dans le champ électrique statique. Lorsque ce champ devient suffisamment intense, le processus de saturation sera accompagné d'une augmentation considérable des moments dipolaires dans les états excités des molécules. Le paramètre de réorientation subit en plus un accroissement de la part du champ local p. ex. du type de Lorentz  $(\epsilon + 2)E^0/3$ . Dans le nitrobenzène, on a  $\epsilon = 35$  et  $\mu = 4.24 \times 10^{-18}$  u.é.s. cm, ce qui donne un paramètre de réorientation  $a = 1.2 \times 10^{-3} E_y^0$ , ceci veut dire que, afin d'atteindre une valeur de  $a = 1.2$  à laquelle  $L(1.2) = 0.366$  et  $L_3(1.2) = 0.225$  il faudrait appliquer un champ  $E^0$  statique de  $10^3$  u.é.s. qui, dans le liquide soigneusement purifié, est encore au-dessous du seuil disruptif. Donc, on voit que les substances fortement dipolaires peuvent en effet présenter un accroissement bien considérable de l'intensité de la deuxième harmonique. Dans ces conditions extrêmes, un rôle sans doute important appartiendra à la photoionisation des molécules dans de champ laser très intense, ce qui contribuera à amener le claquage ("breakdown") non seulement optique mais aussi électrique dans le champ  $E^0$  statique intense. Il y aura d'ailleurs lieu de s'attendre à d'autres mécanismes de claquage, comme ceux qui sont à la base de certaines anomalies observées dans la dépolarisation de la lumière diffusée de laser [8].

Une saturation électrique élevée est facilement réalisable dans les solutions des macromolécules telles que les polypeptides rigides et les polyélectrolytes flexibles aux moments dipolaires électriques très grands  $\mu = 3 \times 10^{-15}$  u.é.s. cm [9], où le paramètre de réorientation  $a = 0.1 E_y^0$  à  $T = 300^\circ K$ , et où une saturation électrique élevée pourra être réalisée déjà avec un champ statique  $E^0$  au-dessous de 100 u.é.s., puisque dans ce cas  $L(10) = 0.9$  et  $L_3(10) = 0.75$ . Ces évaluations montrent que des puissances élevées de la deuxième harmonique, dues à la saturation électrique, pourront être observées sans difficulté si l'on a recours à des solutions de macromolécules dipolaires ou de particules colloïdales (p. ex. la particule du  $V_2O_5$  possède un moment  $\mu = 4 \times 10^{-16}$  u.é.s. cm).

Je tiens à remercier M. le Professeur N. Bloembergen de sa communication concernant les relations de symétrie ainsi que M. le Professeur G. Mayer de ces deux communications sur les résultats expérimentaux confirmant ces relations et leur apportant une interprétation simple.

## REFERENCES

- [1] N. Bloembergen, *Nonlinear optics* (Benjamin Press, New York, 1965).
- [2] G. Mayer, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 267B (1968) 54.
- [3] S. Kielich, *J. Phys.* 28 (1967) 519.
- [4] P. Langevin, *J. Phys. Radium* 4 (1905) 678; 7 (1910) 249.
- [5] S. Kielich, *Chem. Phys. Letters* 2 (1968) 569.
- [6] N. Bloembergen, communication privée, 1968.
- [7] G. Mayer, communication privée, 1968.
- [8] J. R. Lalanne, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 265B (1967) 1181.
- [9] C. T. O'Konski, K. Yoshioka et W. H. Ortung, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1558.