

**OPTIQUE NON LINÉAIRE.** — *Une méthode très simple de mesure des polarisabilités non linéaires d'ordre 3 de molécules faiblement anisotropes.*  
 Note (\*) de MM. STANISLAW KIELICH, JEAN-RENÉ LALANNE et FRANÇOIS-BERNARD MARTIN, présentée par M. Alfred Kastler.

Il est possible en comparant les informations déduites des mesures de diffusion Rayleigh dépolariée et d'effet Kerr induit par les ondes laser déclenchées dans les liquides, d'évaluer l'importance relative des divers mécanismes physiques initiateurs des phénomènes cités. On peut ainsi — par exemple — mesurer les polarisabilités moléculaires d'ordre 3 du tétrachlorure de carbone.

**L'EFFET KERR OPTIQUE ET LA DIFFUSION RAYLEIGH DÉPOLARISÉE.** — Des mesures d'effet Kerr induit par les ondes laser déclenchées ont été rapportées [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>), (<sup>3</sup>)]. L'un d'entre nous (<sup>4</sup>) a montré comment — dans le cas des champs optiques — la constante d'effet Kerr optique théorique  $B_{\lambda_{ana}, \lambda_{ind}}^{th}$  ou  $\lambda_{ana}$  et  $\lambda_{ind}$  sont les longueurs d'onde respectives des ondes d'analyse et d'induction, se séparait en deux composantes  $B_{\lambda_{ana}, \lambda_{ind}}^{NL}$  et  $B_{\lambda_{ana}, \lambda_{ind}}^S$ .

—  $B_{\lambda_{ana}, \lambda_{ind}}^{NL}$  décrit la biréfringence due à la polarisation non linéaire d'ordre 3 indépendante de la température, induite par l'onde laser intense [(<sup>4</sup>), (<sup>5</sup>)]. Nous en discuterons l'importance dans les liquides. En première approximation, on montre que

$$B_{\lambda_{ana}, \lambda_{ind}}^{NL} = \frac{4\pi\rho}{9} (C^{is} + C^{anis})_{\lambda_{ana}, \lambda_{ind}},$$

où  $\rho$  est le nombre de molécules par unité de volume,

$$C^{is} = \frac{C_{\alpha\alpha\beta\beta} + 2C_{\alpha\beta\alpha\beta}}{15} \quad \text{et} \quad C^{anis} = \frac{C_{\alpha\beta\alpha\beta} - C_{\alpha\alpha\beta\beta}}{6}$$

les parties isotropes et anisotropes de la valeur moyenne du tenseur de polarisabilité moléculaire d'ordre 3,  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ .

—  $B_{\lambda_{ana}, \lambda_{ind}}^S$  décrit la biréfringence initiée par les mouvements moléculaires induits par l'onde laser. Il s'agit ici de phénomènes *statistiques* reflétant les propriétés du milieu et non plus celle de la molécule. La première contribution à ce paramètre est apportée par l'orientation de Langevin (<sup>6</sup>). Elle s'écrit :

$$B_{\lambda_{ana}, \lambda_{ind}}^{S, or} = \frac{4\pi\rho}{45kT} \gamma_{\lambda_{ana}} \gamma_{\lambda_{ind}} (1 + J_A),$$

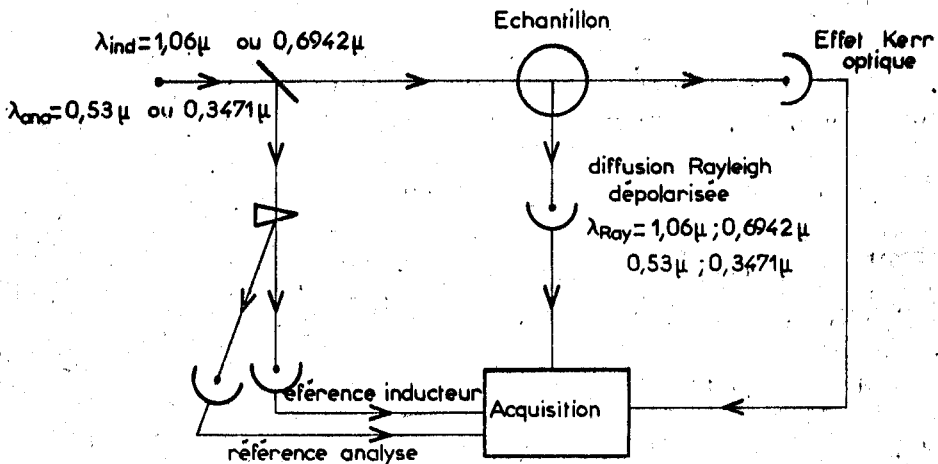
où  $\gamma_{\lambda}$  est l'anisotropie moléculaire mesurée à la longueur d'onde  $\lambda$ .

$J_A$  est le facteur de corrélation angulaire (<sup>7</sup>) pouvant être obtenu expérimentalement (<sup>8</sup>).

Une deuxième contribution — évaluée par l'un d'entre nous [(<sup>4</sup>), (<sup>7</sup>)] — provient des fluctuations anisotropes du champs moléculaire cause d'une asymétrie dans la redistribution spatiale des molécules. Dans l'approximation des corrélations radiales, limitée à deux molécules et en négligeant l'anisotropie moléculaire, on obtient

$$B_{\lambda_{ana}, \lambda_{ind}}^{S,ro} = \frac{4 \pi \rho}{5 k T} a_{\lambda_{ana}}^2 a_{\lambda_{ind}}^2 J_R,$$

avec  $J_R = 8 \pi \rho \int r^{-4} g(r) dr$ .  $J_R$  est le paramètre de corrélations radiales, pouvant être calculé à partir de la fonction de corrélation radiale  $g(r)$  (<sup>7</sup>).  $a_\lambda$  est la polarisabilité optique moyenne à la longueur d'onde  $\lambda$ .



La constante d'effet Kerr optique expérimentale  $B = \Delta n / \lambda \langle E^2 \rangle$  s'obtient en multipliant par  $(3/2 n_{\lambda_{ana}} \lambda_{ana}) [(n_{\lambda_{ana}}^2 + 2)/3]^2 [(n_{\lambda_{ind}}^2 + 2)/3]^2$  les contributions citées ci-dessus (<sup>9</sup>).

Les contributions « statistiques » que nous venons d'énumérer se retrouvent dans les mécanismes initiateurs de la diffusion Rayleigh dépolarisée (<sup>10</sup>).

Sa section efficace (<sup>9</sup>) peut s'écrire :

$$\sigma_{Ray} = \frac{12 k T \pi^3}{\lambda^4} \left( \frac{n_{\lambda_{Ray}}^2 + 2}{3} \right)^2 [B_{\lambda_{Ray}}^{S,or} + B_{\lambda_{Ray}}^{S,ro}].$$

*La méthode de détermination des polarisabilités d'ordre 3.*

Le schéma ci-dessus précise la manipulation. Elle consiste en des mesures simultanées de la diffusion Rayleigh dépolarisée et de l'effet Kerr optique d'un même échantillon  $x$ . Nous pouvons ainsi, en désignant par  $e$  un étalon convenablement choisi, mesurer les rapports

$$r_{Kerr} = \frac{B_{\lambda_{ana}, \lambda_{ind}}^x}{B_{\lambda_{ana}, \lambda_{ind}}^e} \quad \text{et} \quad r_{Rayleigh} = \frac{\sigma_{\lambda_{Ray}}^x}{\sigma_{\lambda_{Ray}}^e}.$$

Les rapports  $r_{\text{Kerr}}$  et  $r_{\text{Rayleigh}}$  rapportés à la même longueur d'onde ( $\lambda$  Ray) sont directement comparables. L'étalon choisi est le benzène. Nos valeurs mesurées dans le cas du tétrachlorure de carbone sont :

$$r_{\text{Kerr}} = 0,064 \pm 0,010 \quad \text{et} \quad r_{\text{Rayleigh}} = 0,0447 \mp 0,0040.$$

APPLICATION : Mesure de la polarisabilité d'ordre trois du tétrachlorure de carbone. — Nous négligeons <sup>(1)</sup>,  $B_{\text{benzène}}^{\text{NL}}$  devant  $B_{\text{benzène}}^{\text{S, or}} + B_{\text{benzène}}^{\text{S, re}}$ .

Il vient alors

$$\frac{B_{\text{CCl}_4}^{\text{NL}}}{B_{\text{CCl}_4}^{\text{S, re}}} = \frac{n_{\text{CCl}_4} (n_{\text{benzène}}^2 + 2)^2 r_{\text{Kerr}}}{n_{\text{benzène}} (n_{\text{CCl}_4}^2 + 2)^2 r_{\text{Ray}}} - 1.$$

Cette méthode permet ainsi d'évaluer très rapidement et directement, l'importance relative des différentes contributions à la constante de Kerr optique.

La première ligne du tableau ci-dessous précise notre résultat et le compare aux informations déduites de quelques méthodes de calcul ou de mesures différentes.

TABLEAU

Méthodes.....	Effet Kerr statique.		Effet Kerr optique.		Génération du second harmonique.	
	Klélich ( <sup>1</sup> ).	Meeten ( <sup>12</sup> ).	Klélich ( <sup>1</sup> ).	Ce travail.	Mayer ( <sup>13</sup> ).	Hauchecorne ( <sup>14</sup> ).
$\frac{B^{\text{NL}}}{B^{\text{S}} + B^{\text{NL}}} (\%) \dots\dots$	48	73	28	30	-	-
$C^{\text{S}}$ en $10^{-36}$ u. e. s. ...	6,5	$9 \pm 1$	2,15	$3,3 \pm 0,8$	3,6	2,1

On notera un désaccord assez important entre les informations déduites des mesures d'effet Kerr statique et les mesures « optiques ». Il semble que la contribution de la polarisation non linéaire soit moins importante que les mesures d'effet Kerr statique ne le laissent prévoir.

Pour calculer la valeur moyenne de la polarisabilité d'ordre trois  $C^{\text{S}}$  il faut bien entendu connaître la valeur de  $B_{\text{CCl}_4}^{\text{S, re}}$ . Nous l'avons calculée par la relation :

$$B_{\text{CCl}_4}^{\text{S, re}} = \frac{8\pi}{kT} \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^4 \left( \frac{3}{n_{\text{CCl}_4}^2 + 2} \right)^2 \frac{R_{\text{is}} \Delta}{6 - 7 \Delta},$$

où  $R_{\text{is}}$  est la partie isotrope de la constante de Rayleigh et  $\Delta$  le facteur de dépolarisation en lumière naturelle, empruntant à Coumou <sup>(15)</sup> les valeurs de  $R_{\text{is}}$  et de  $\Delta$ .

La valeur obtenue est en bon accord avec celles déduites des mesures de génération d'ondes harmoniques dans les liquides [<sup>(13)</sup>, <sup>(14)</sup>].

(\*) Séance du 15 mars 1971.

(<sup>1</sup>) G. MAYER et F. GIRES, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2039.

(<sup>2</sup>) M. PAILLETTE, *Ann. Phys.*, 4, 1969, p. 671.

- (<sup>3</sup>) F. B. MARTIN et J. R. LALANNE 1971, (à paraître dans *Physical Review*).
- (<sup>4</sup>) S. KIELICH, *Acta Physica Polonica*, 19, 1960, p. 149 et 573; 30, 1966, p. 683.
- (<sup>5</sup>) S. KIELICH, *Proc. Phys. Soc.*, 90, 1967, p. 847; *J. Phys.*, 28, 1967, p. 519.
- (<sup>6</sup>) P. LANGEVIN, *Le radium*, 7, 1910, p. 249.
- (<sup>7</sup>) S. KIELICH, *Acta Physica Polonica*, 22, 1962, p. 299; *J. Phys.*, 29, 1968, p. 619.
- (<sup>8</sup>) J. R. LALANNE, *J. Phys.*, 30, 1969, p. 643.
- (<sup>9</sup>) Le terme  $[(n_{\text{ind}}^2 + 2)/3]^2$  avec  $\alpha = 1$  ou 2 suivant le modèle choisi est ici utilisé dans le cas  $\alpha = 1$ . Des calculs numériques effectués montrent que les résultats rapportés dans cette Note ne dépendent que faiblement du choix de l'exposant. La différence des valeurs calculées est toujours inférieure à l'incertitude expérimentale.
- (<sup>10</sup>) P. BOTHEREL, *J. Colloid. Sc.*, 27, 1968, p. 529.
- (<sup>11</sup>) Une contribution non linéaire d'importance réduite (environ 5 % de la constante de Kerr) a été mesurée, à la température ordinaire, dans le benzène. M. P. BOGAARD, A. D. BUCKINGHAM et G. L. D. RITCHIE, *Molecular Physics*, 18, 1970, p. 575.
- (<sup>12</sup>) J. V. CHAMPION, G. H. MEETEN et CH. D. WHITTLE, *J. Chim. Phys.*, ~~66~~<sup>7</sup>, 1970, p. ~~651~~<sup>1864</sup>.
- (<sup>13</sup>) G. MAYER, *Comptes rendus*, 267, série B, 1968, p. 54.
- (<sup>14</sup>) G. HAUCHECORNE, F. KERHERVÉ et G. MAYER, *J. Phys.*, 32, 1971, p. 47.
- (<sup>15</sup>) D. J. COUMOU, J. HIJMANS et E. L. MACKOR, *Trans. Faraday Soc.*, n° 504, vol. 60, 1964, p. 2244.

(S. K. : Institut de Physique  
de l'Université de Poznan, Pologne,  
Professeur associé  
à l'Université de Bordeaux I;  
J. R. L. et F. B. M. :  
Université de Bordeaux I  
et Centre de Recherches Paul Pascal,  
Domaine universitaire,  
33-Talence, Gironde.)