

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Un nouveau terme, dépendant de la température, dans la constante d'effet Kerr statique des liquides composés de molécules quadrupolaires.* Note (*) de M. STANISLAW KIELICH, présentée par M. Alfred Kastler.

On montre que, dans les liquides constitués par des molécules non dipolaires, les fluctuations dipolaires induites dans les molécules par les champs électriques des multipôles voisins engendrent une composante d'effet Kerr, fonction en $1/T^2$ de la température. Cet apport, dans les fluides quadrupolaires, prend des valeurs importantes, soit positives, soit négatives, selon la structure des molécules et de la région d'ordre moléculaire à courte distance. Elle conduit, pour la constante totale de Kerr, à une dépendance avec la température en accord avec les derniers résultats concernant le benzène et le sulfure de carbone. Cette nouvelle approche théorique réduit les divergences existant entre les valeurs des anisotropies optiques des molécules non dipolaires mesurées par diffusion Rayleigh dépolarisée et par effet Kerr statique.

La théorie semi-macroscopique de la biréfringence optique donne pour les composantes anisotrope K^{SA} et dipolaire K^{SD} de la constante de Kerr statique, dues aux processus de fluctuations statistiques dans un volume V du milieu isotrope (1) :

$$(1) \quad K^{SA} = \frac{2\pi}{15 k T V} \langle \mathbf{D}_\omega : \mathbf{D}_0 \rangle,$$

$$(2) \quad K^{SD} = \frac{2\pi}{15 k^2 T^2 V} \langle \mathbf{D}_\omega : \mathbf{M}_0 \mathbf{M}_0 \rangle,$$

où \mathbf{D}_ω et \mathbf{D}_0 sont des tenseurs de rang 2 définissant les déviations (anisotropies) de la polarisabilité optique du milieu, respectivement à la fréquence ω de l'onde lumineuse analysante et à $\omega = 0$ (champ E statique) \mathbf{M}_0 est le moment électrique dipolaire du volume V en absence du champ ($E = 0$), et la moyennisation statistique $\langle \rangle$ s'opère en tenant compte des corrélations moléculaires.

En particulier, la constante (1) conduit au résultat bien connu de Langevin traduisant l'orientation électrique des molécules anisotropes non dipolaires et la modification apportée par les corrélations moléculaires angulaires dans les liquides (2). K^{SA} est non nulle dans le cas des fluides denses constitués d'atomes ou de molécules isotropes soumis à des fluctuations de translation d'Yvon-Kirkwood [(1), (3)]. La constante (2) conduit, pour les gaz dipolaires, au résultat de Born (2). Elle a été aussi discutée dans le cas des molécules multipolaires à polarisabilité isotrope et corrélées (4). Nous montrons, que K^{SD} est différente de zéro dans le cas des fluides composés de molécules de Langevin, d'axe de symétrie de vecteur \mathbf{s} , d'anisotropie

optique $\gamma_\omega = a_{\parallel}^\omega - a_{\perp}^\omega$, et de moment électrique quadrupolaire Θ . Pour N molécules dans le volume V , on a

$$(3) \quad \mathbf{D}_\omega = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \gamma_\omega^{(i)} (3 \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_i - \mathbf{U}),$$

$$(4) \quad \mathbf{M}_0 = \sum_{j=1}^N \left\{ \left(a_0^{(j)} - \frac{1}{3} \gamma_0^{(j)} \right) \mathbf{F}_j + \gamma_0^{(j)} (\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{F}_j) \mathbf{s}_j \right\},$$

\mathbf{U} est le tenseur-unité symétrique de rang 2, \mathbf{F}_j le champ fluctuant induit par les quadrupôles électriques des $N - 1$ molécules du milieu entourant la molécule j (*):

$$(5) \quad \mathbf{F}_j = \frac{3}{2} \sum_{k \neq j}^N \Theta_k \{ [5 (\mathbf{s}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})^2 - r_{jk}^2] \mathbf{r}_{jk} - 2 r_{jk}^2 \mathbf{s}_k (\mathbf{s}_k \cdot \mathbf{r}_{jk}) \} r_{jk}^{-5},$$

$\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j$ est le vecteur reliant les centres des molécules j et k aux rayons-vecteurs \mathbf{r}_j et \mathbf{r}_k , $a_0^{(j)}$ la polarisabilité électrique scalaire de la molécule, et $\gamma_0^{(j)}$ son anisotropie.

En première approximation, les équations (1)-(5) fournissent

$$(6) \quad \mathbf{K}^{\text{SA}} = \frac{4 \pi \rho}{45 k T} \gamma_\omega \gamma_0 \left(1 + \frac{1}{2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N (3 c_{ij}^2 - 1) \right\rangle \right) + \dots,$$

$$(7) \quad \mathbf{K}^{\text{SD}} = \frac{4 \pi \rho}{105 k^2 T^2} \gamma_\omega a_0^2 \Theta^2 \left\langle \sum_{j \neq i}^N G_{ij} r_{ij}^{-8} \right\rangle, \quad \dots,$$

où $\rho = N/V$. G_{ij} est une fonction rendant compte l'orientation mutuelle de deux molécules :

$$(8) \quad G_{ij} = \frac{21}{16} \{ 75 (c_i^2 - c_j^2) (c_i^2 - c_j^2) - 70 (c_i^2 - c_j^2)^2 - 32 c_i c_j c_{ij} + 4 (c_i^2 + c_j^2) (3 c_{ij}^2 + 1) \} + O(\gamma),$$

où nous avons introduit les cosinus

$$c_i = \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} = \cos \theta_i, \quad c_j = \frac{\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} = \cos \theta_j \quad \text{et} \quad c_{ij} = (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) = \cos \theta_{ij}$$

Lorsque les corrélations moléculaires sont faibles, on parvient à $\left\langle \sum_{j \neq i}^N G_{ij} r_{ij}^{-8} \right\rangle \approx \langle r_{ij}^{-8} \rangle$ directement calculable à partir des mesures de la diffusion biphotonique par les liquides (⁵). Dans ce cas, le signe de (7)

dépend de celui de l'anisotropie γ_{ω} , négative pour les molécules en forme de disque (cas du C_6H_6) et positive pour les molécules en forme de bâtonnet (CS_2). La fonction G_{ij} est très sensible au choix des modèles considérés par Prins et Prins ⁽⁶⁾ : dans le cas du diatropisme G_{ij} est grand ; dans celui du paratropisme G_{ij} tend vers zéro.

L'importance de ce nouvel effet est illustrée par les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

Constante d'effet Kerr statique (10^{-14} u.é. s.)

Liquide	K^{NL}	K^{SA}	K^{SD}	K_{calc}	K_{mes} ⁽⁷⁾
Benzène.....	5,5 ^(a)	73,5	-18,0 ^(c)	61	56
Sulfure de carbone.....	70,0 ^(b)	273,0	50,0 ^(d)	393	387

^(a) Calculé à partir de l'équation ⁽³⁾, $K^{NL} = 4\pi\rho c_{\omega}/9$ avec la valeur de la polarisation non linéaire $c_{\omega} = 6,5 \cdot 10^{-36}$ u.é. s. tirée de M. P. BOGAARD, A. D. BUCKINGHAM et G. L. D. RITCHIE, *Mol. Phys.*, 18, 1970, p. 575.

^(b) Calculé avec ⁽¹²⁾, $C_{\omega} = 50 \cdot 10^{-36}$ u.é. s.

^(c) Calculé avec la valeur du moment quadrupolaire $\theta = 12 \cdot 10^{-26}$ u.é. s. tirée de T. H. SPURLING et A. G. DE ROCCO, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 2867.

^(d) Calculé avec $\theta = 9 \cdot 10^{-26}$ u.é. s.

Il faut noter l'apport *négatif* de K^{SD} à la constante de Kerr du benzène et celui *positif* à celle du sulfure de carbone. Le nouveau terme (7) donne, pour ces deux liquides, une dépendance des constantes de Kerr avec la température en bon accord avec des mesures récentes ⁽⁷⁾.

Les expressions (6) et (7) améliorent l'accord entre les anisotropies optiques déterminées par diffusion Rayleigh dépolarisée ⁽⁸⁾ et par effet Kerr statique ⁽⁹⁾. Il faut également noter que ce nouveau terme, n'affecte pas la constante d'effet Kerr optique ⁽¹⁰⁾. Celui-ci conduit — pour les fortes anisotropies — aux mêmes informations que celles déduites de la diffusion Rayleigh dépolarisée ⁽¹¹⁾.

Bien entendu, la constante totale théorique de Kerr K_T comprend, outre (1) et (2), une composante K^{NL} due à la déformation moléculaire non linéaire de Voigt et Born ⁽¹⁾ : $K_T = K^{NL} + K^{SA} + K^{SD}$. Toutefois, dans les substances non dipolaires, K^{NL} ne dépend presque pas de la température et des corrélations, mais joue un certain rôle uniquement dans les états gazeux. Il faut noter que les polarisabilités moléculaires non linéaires peuvent être actuellement déterminées par les méthodes modernes d'optique non linéaire [⁽³⁾, ⁽¹²⁾]. Il faut noter également que, dans l'analyse des résultats expérimentaux, le nouveau terme (7) résout le problème posé par la polarisabilité non linéaire négative du benzène ⁽⁷⁾.

En résumé, notre suggestion d'une structure quasi diatropique du benzène liquide, structure caractérisée par une prédominance des champs électriques des quadripôles moléculaires sur ceux induits par les forces de dispersion de London, est en accord avec les derniers calculs de Kihara et Yamazaki ⁽¹³⁾ relatifs aux solubilités accrues des molécules quadripolaires dans le benzène.

(*) Séance du 20 décembre 1971.

(1) S. KIELICH, *Acta Phys. Polonica*, 22, 1962, p. 299; *Mol. Phys.*, 6, 1963, p. 49.

(2) A. PIEKARA et S. KIELICH, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 490; *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1297.

(3) S. KIELICH, *J. Phys.*, 29, 1968, p. 619; S. KIELICH, J. R. LALANNE et F. B. MARTIN, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 731.

(4) S. KIELICH, *Physica*, 34, 1967, p. 365.

(5) S. KIELICH, J. R. LALANNE et F. B. MARTIN, *Phys. Rev. Lett.*, 26, 1971, p. L 295.

(6) J. A. PRINS et W. PRINS, *Physica*, 23, 1957, p. 253.

(7) J. V. CHAMPION, C. H. MEETEN et CH. D. WHITTLE, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1864.

(8) A. PACAULT et A. ROUSSET, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1705; P. BOTHOREL, *Ann. Chim.*, Paris, 1959, p. 669; *J. Colloid Interface Sci.*, 27, 1968, p. 529.

(9) C. G. LE FÈVRE et R. J. W. LE FÈVRE, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 5, 1965, p. 261; R. J. W. LE FÈVRE, *Ibid.*, 20, 1970, p. 67.

(10) G. MAYER et F. GIRES, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2039; M. PAILLETTE, *Ann. Phys.*, Paris, 4, 1969, p. 671.

(11) F. B. MARTIN et J. R. LALANNE, *Phys. Rev.*, A 4, 1971, p. 1275.

(12) S. KIELICH, *Proc. Phys. Soc.*, 90, 1967, p. 847; *Opto-Electronics*, 2, 1970, p. 125 et bibliographies.

(13) T. KIHARA et K. YAMAZAKI, *Chem. Phys. Lett.*, 11, 1971, p. 62.

*Institut de Physique
de l'Université de Poznan,
Grundwaldzka 6,
Poznan,
Pologne
et Université de Bordeaux I,
Domaine Universitaire,
33-Talence, Gironde.*