

# APPORT DES PROCESSUS DE REDISTRIBUTION ET DE REORIENTATION MOLECULAIRE DANS LES EFFETS ELECTRO-OPTIQUES NON LINEAIRES

B. KASPROWICZ-KIELICH et S. KIELICH

*Institut de Physique de l'Université A. Mickiewicz, 60780 Poznań, Grunwaldzka 6, Pologne*

et

J. R. LALANNE

*Université de Bordeaux I, et Centre de Recherches Paul Pascal, 33 – Talence, France*

**Résumé.** Nous présentons une théorie rendant compte de la relaxation moléculaire intervenant dans les fluides isotropes soumis aux effets électro-optiques non linéaires. Elle permet de recueillir des informations sur trois temps de relaxation, notés  $\tau_1 : \tau_2 : \tau_3$  et tels que  $\tau_1 = 3\tau_2 = 6\tau_3$ . L'étude des effets non linéaires dans les milieux denses fournit des renseignements sur les mouvements moléculaires (translation et orientation) intervenant dans les processus de réorientation, de translation et de translation – orientation se produisant dans les régions d'ordre à courte distance existant dans les liquides. Les temps mis par ces processus pour atteindre l'état stationnaire sont suffisamment différents les uns des autres pour permettre leur séparation par les techniques laser impulsives modernes.

**Abstract.** A relaxation – molecular theory of non-linear electro-optical effects in isotropic media is proposed and shown to provide information on the three successively shorter and shorter relaxation times  $\tau_1 = 3\tau_2 = 6\tau_3$ . The study of non-linear effects in condensed media provides information on molecular translational and orientational motion related with the processes of reorientation as well as translational, translational – orientational and orientational fluctuations in regions of near ordering in liquids. The times required by these processes to attain the steady state differ sufficiently from one another to permit their separation by modern laser pulsed techniques.

## 1. Introduction

L'étude du comportement non linéaire des propriétés électriques et optiques des corps isotropes, soumis à l'action d'un champ électrique extérieur intense, a permis de recueillir de nombreuses données présentant un grand intérêt et concernant la structure électrique et optique des atomes et des molécules ainsi que leurs interactions dans les états condensés [1–6]. Outre des effets déjà classiques, tels l'effet Kerr [1, 2] et la saturation diélectrique [3, 6], les techniques lasers ont révélé de nombreux et nouveaux effets électro-optiques et effets optiques non linéaires [6–9].

L'effet Kerr induit par un champ électrique oscillant intense, jadis étudié par Peterlin et Stuart [5], conduit, aux fréquences optiques, à l'effet Kerr optique [10] découvert par Mayer et Gires [11]. Des études approfondies de la biréfringence optique induite, dans les liquides, par un faisceau intense laser ont été effectuées par Paillette [12] et Martin et Lalanne [13]. Cet effet, couplé aux mesures de diffusion Rayleigh dépolarisée, conduit aux valeurs de la polarisabilité non linéaire d'ordre 3 pour les molécules faiblement anisotropes [14], ainsi qu'à de nombreux renseignements concernant les corrélations angulaires moléculaires [15, 16] et leurs fluctuations statistiques de

translation [17–19]. La redistribution moléculaire [17, 20], due aux fluctuations de translation, étudiée par Yvon [21] en réfraction moléculaire et par Kirkwood [22] en polarisation électrique linéaire, n'exprime que les mouvements moléculaires dans les régions d'ordre à courte distance des liquides. Les fluctuations purement translationnelles ne se produisent que dans les liquides composés d'atomes [23]. Dans ceux constitués de molécules anisotropes, un rôle important échoit en plus aux fluctuations de translation-orientation [18, 24].

Un deuxième phénomène électro-optique nouveau consiste en la génération, induite par un champ électrique statique, du deuxième harmonique d'une onde laser. Observé dans les liquides [7], les gaz constitués de molécules polaires [25], et les gaz composés de molécules non polaires [26], cet effet fut présenté par Mayer [25] comme une méthode de détermination de la polarisabilité non linéaire d'ordre 2 des molécules polaires, et par Fin et Ward [26] comme un procédé permettant d'obtenir les polarisabilités non linéaires d'ordre 3 dans les atomes. La génération du deuxième harmonique, dans les corps isotropes, est liée non seulement à la polarisabilité électronique non linéaire, mais surtout à la réorientation électrique des dipôles permanents et induits [27]. Au contraire, la génération du troisième harmonique dans les liquides [28] et les gaz [29], dépend principalement de la polarisabilité électronique non linéaire des atomes et des molécules.

Dans ce travail, nous considérons ces deux phénomènes et les mécanismes microscopiques qu'ils ont en commun ou qui les différencient. Les temps nécessaires aux différents processus pour atteindre l'état stationnaire sont, en général, différents. D'autre part, le traitement théorique de leur évolution dans le temps pose de très grandes difficultés surtout lorsqu'il s'agit des milieux denses. Aussi, notre effort principal portera sur la recherche d'un traitement, en cinétique statistique des processus non linéaires et grâce à la théorie simplifiée de la relaxation moléculaire de Debye [3, 5]. Dans le cas des milieux denses, nous nous contenterons de discuter quelques exemples simples qui, toutefois, distingueront les principaux processus statistiques de fluctuations liés au mouvement moléculaire dans les régions d'ordre à courte distance.

## 2. Théorie

Un traitement phénoménologique montre que la polarisation électrique non linéaire d'ordre 3, induite dans le milieu au point  $\mathbf{r}$  et au temps  $t$ , prend la forme suivante [7]:

$$P_i^{(3)}(\mathbf{r}, t) = \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\mathbf{r}, t) E_k(\mathbf{r}, t) E_l(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

Le tenseur de rang 4,  $\chi_{ijkl}^{(3)}$ , traduit la susceptibilité électrique d'ordre 3 tenant compte de la structure et de l'état thermodynamique du milieu. L'équation (1) et celles utilisées par la suite respecteront la convention de sommation bien connue.

Le champ électrique de l'onde électromagnétique s'écrit:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_a \mathbf{E}(\omega_a) \exp[i(\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r} - \omega_a t)]. \quad (2)$$

La sommation s'étend sur toutes les valeurs, positives et négatives, des fréquences

$\omega_a$  et des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}_a$ . L'indice inférieur distingue le mode. Dans un corps isotrope, la théorie statistique-moléculaire permet d'écrire la polarisation (1), à la fréquence  $\omega_p$  de l'onde mesure, sous la forme :

$$P_i^{(3)}(-\omega_p) = \sum_{abc} \{ Q_1(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) \delta_{ij} E_k^{\omega_b} E_k^{\omega_c} + \\ + \frac{1}{2} Q_2(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) (3E_i^{\omega_b} E_j^{\omega_c} - \delta_{ij} E_k^{\omega_b} E_k^{\omega_c}) + \\ + \frac{1}{2} Q_3(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) (3E_j^{\omega_b} E_i^{\omega_c} - \delta_{ij} E_k^{\omega_b} E_k^{\omega_c}) \} E_j^{\omega_a} \times \\ \times \exp \{ i [ (\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b + \mathbf{k}_c) \cdot \mathbf{r} - (\omega_a + \omega_b + \omega_c) t ] \}, \quad (3)$$

où  $Q_1$ ,  $Q_2$  et  $Q_3$  sont des grandeurs caractérisant les micromécanismes des non-linéarités induites dans le milieu isotrope aux fréquences  $\omega_a$ ,  $\omega_b$  et  $\omega_c$ .

Dans les milieux statistiquement inhomogènes, on rencontre outre des processus non linéaires purement électroniques, différents processus moléculaires de fluctuations [6]. Les grandeurs  $Q_s$  ( $s=1, 2, 3$ ) deviennent alors fonctions de la température absolue du système  $T$ :

$$Q_s(T) = \sum_{n=0}^3 Q_s^{(n)} T^{-n}. \quad (4)$$

Une telle dépendance avec la température résulte de l'application du calcul statistique des perturbations jusqu'à l'ordre  $n=3$  inclus. Nous allons maintenant procéder à une discussion de ces approximations successives.

## 2.1. APPROXIMATION D'ORDRE 0

Dans l'approximation d'ordre 0, on admet qu'aucun processus d'ordre statistique ne se produit au sein du milieu atomique ou moléculaire ou que ces processus sont tout à fait négligeables. La non-linéarité du milieu n'est alors due qu'aux phénomènes purement électroniques, et les  $Q_s^{(0)}$  prennent la forme :

$$Q_1^{(0)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = \frac{\varrho}{9} c_{\alpha\alpha\beta\beta}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) \\ Q_2^{(0)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = \frac{\varrho}{45} \{ 4c_{\alpha\beta\alpha\beta}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) + \\ - c_{\alpha\beta\beta\alpha}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) - c_{\alpha\alpha\beta\beta}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) \} \\ Q_3^{(0)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = \frac{\varrho}{45} \{ 4c_{\alpha\beta\beta\alpha}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) + \\ - c_{\alpha\beta\alpha\beta}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) - c_{\alpha\alpha\beta\beta}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) \}, \quad (5)$$

où le tenseur  $c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c)$  définit la polarisabilité non linéaire d'ordre 3 de l'atome ou de la molécule [14] et  $\varrho = N/V$  est le nombre-densité du milieu.

En particulier, si le tenseur  $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$  est totalement symétrique ce qui est généralement le cas en absence de dispersion et d'absorption électronique, les trois  $Q_s^{(0)}$  de l'équation (5) se réduisent à une seule grandeur indépendante :

$$2Q_1^{(0)} = 5Q_2^{(0)} = 5Q_3^{(0)} = \frac{1}{3}\varrho c_{\alpha\alpha\beta\beta}. \quad (5a)$$

## 2.2. LA PREMIERE APPROXIMATION

La première approximation  $n=1$  du calcul statistique de perturbations permet de calculer les  $Q_s^{(1)}$  du développement en série (4). Admettons que les variations des champs électriques dans le temps sont suffisamment lentes pour permettre aux molécules de les suivre en s'orientant grâce à leurs moments dipolaires et à leurs ellipsoïdes de polarisabilité. Afin de simplifier nos calculs, nous ne considérons que des molécules axialement symétriques. La méthode des processus de relaxation moléculaires de Debye [3, 5, 6] donne alors :

$$Q_1^{(1)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = \frac{Q}{3k} \{ b(-\omega_p, \omega_b, \omega_c) m(\omega_a) D_1(\omega_a) + m(-\omega_p) b(\omega_a, \omega_b, \omega_c) D_1(\omega_a + \omega_b + \omega_c) \} \quad (6)$$

$$Q_2^{(1)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = Q_3^{(1)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = \frac{2Q}{45k} \{ 3b(-\omega_p, \omega_b, \omega_c) m(\omega_a) D_1(\omega_a) + \gamma(-\omega_p, \omega_a) \gamma(\omega_b, \omega_c) D_2(\omega_b + \omega_c) + 3m(-\omega_p) b(\omega_a, \omega_b, \omega_c) D_1(\omega_a + \omega_b + \omega_c) \}. \quad (7)$$

Ici,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $m$  le moment électrique dipolaire permanent de la molécule,  $\gamma = a_{33} - a_{11}$  l'anisotropie électrique de sa polarisabilité linéaire, et  $b = (b_{333} + 2b_{113})/3$  sa polarisabilité non linéaire moyenne d'ordre 2.

Les équations (6) et (7) font intervenir les dénominateurs suivants traduisant la relaxation :

$$\begin{aligned} D_1(\omega_a) &= (1 - i\omega_a\tau_1)^{-1} \\ D_2(\omega_b + \omega_c) &= \{1 - i(\omega_b + \omega_c)\tau_2\}^{-1} \\ D_1(\omega_a + \omega_b + \omega_c) &= \{1 - i(\omega_a + \omega_b + \omega_c)\tau_1\}^{-1}, \end{aligned} \quad (8)$$

où  $\tau_1 = \tau_D$  est le premier temps de relaxation temps de relaxation de Debye [3], tandis que  $\tau_2 = \tau_D/3$  représente le deuxième temps de relaxation moléculaire [5, 6].

Le calcul des  $Q_s^{(1)}$ , si on veut tenir compte simultanément de la relaxation moléculaire dans des champs extérieurs et des corrélations moléculaires statistiques, pose de très grandes difficultés et n'est possible que dans des cas particuliers [27].

## 2.3. LA DEUXIEME APPROXIMATION

La deuxième approximation  $n=2$  du calcul statistique de perturbations enduit, grâce à la théorie de la relaxation, aux  $Q_s^{(2)}$  suivants :

$$Q_1^{(2)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = \frac{2Q}{27k^2} m(-\omega_p) m(\omega_a) \gamma(\omega_b, \omega_c) G_1(\omega_a + \omega_b + \omega_c) \quad (9)$$

$$Q_2^{(2)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = Q_3^{(2)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = \frac{Q}{45k^2} \{ \gamma(-\omega_p, \omega_a) m(\omega_b) m(\omega_c) F(\omega_b + \omega_c) + 2m(-\omega_p) m(\omega_a) \gamma(\omega_b + \omega_c) G_3(\omega_a + \omega_b + \omega_c) \}, \quad (10)$$

où nous avons employé la notation :

$$F(\omega_b + \omega_c) = \frac{1}{2}[D_1(\omega_b) + D_1(\omega_c)] D_2(\omega_b + \omega_c) \quad (11)$$

$$G_1(\omega_a + \omega_b + \omega_c) = \{2[2D_1(\omega_a) + D_2(\omega_b + \omega_c)] D_3(\omega_a + \omega_b + \omega_c) + \\ - 3[D_1(\omega_a) + D_2(\omega_a + \omega_b)]\} D_1(\omega_a + \omega_b + \omega_c) \quad (12)$$

$$G_3(\omega_a + \omega_b + \omega_c) = \frac{1}{3}[2D_1(\omega_a) + D_2(\omega_a + \omega_b)] D_3(\omega_a + \omega_b + \omega_c). \quad (13)$$

Ici, nous avons, outre les dénominateurs traduisant la relaxation (8) le dénominateur suivant :

$$D_3(\omega_a + \omega_b + \omega_c) = \{1 - i(\omega_a + \omega_b + \omega_c) \tau_3\}^{-1}, \quad (14)$$

où apparaît le troisième temps de relaxation  $\tau_3 = \tau_D/6$ . Les formules (9) et (10) montrent que la deuxième approximation fait intervenir un processus de réorientation simultanée des moments électriques permanents et induits. Les corrélations moléculaires et les fluctuations statistiques modifient ces processus de façon assez compliquée.

#### 2.4. LA TROISIEME APPROXIMATION

La troisième approximation statistique  $n=3$  n'est liée qu'à la réorientation des moments électriques permanents.

Il vient :

$$Q_1^{(3)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = -\frac{2q}{54k^3} m(-\omega_p) m(\omega_a) m(\omega_b) m(\omega_c) H_1(\omega_a + \omega_b + \omega_c) \quad (15)$$

$$Q_2^{(3)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = Q_3^{(3)}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = \\ = \frac{q}{135k^3} m(-\omega_p) m(\omega_a) m(\omega_b) m(\omega_c) H_3(\omega_a + \omega_b + \omega_c) \quad (16)$$

avec :

$$H_1(\omega_a + \omega_b + \omega_c) = F(\omega_a + \omega_b) [3 - 2 D_3(\omega_a + \omega_b + \omega_c)] D_1(\omega_a + \omega_b + \omega_c) \quad (17)$$

$$H_3(\omega_a + \omega_b + \omega_c) = F(\omega_a + \omega_b) D_3(\omega_a + \omega_b + \omega_c). \quad (18)$$

Il est en fait possible et si tous les champs électriques sont statiques ou lentement variables, de tenir compte, dans cette approximation, des corrélations moléculaires. On parvient ainsi à la saturation diélectrique, qui dépend fortement des différentes corrélations angulaires [6, 30].

### 3. Applications et discussion

L'application de l'équation générale (3) permet la description des différents phénomènes non linéaires dans lesquels s'expriment les processus moléculaires-statistiques. La théorie précédente montre que, pour une symétrie bien définie des tenseurs des polarisabilités moléculaires non linéaires, on a en général  $Q_1 \neq Q_2 = Q_3$  ce qui permet d'écrire l'équation (3) sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
P_i^{(3)}(-\omega_p) = \sum_{abc} \{ & Q_1(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) \delta_{ij} E_k^{\omega_b} E_k^{\omega_c} + \\
& + Q_2(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) (\frac{2}{3} E_i^{\omega_b} E_j^{\omega_c} + \frac{2}{3} E_j^{\omega_b} E_i^{\omega_c} + \\
& - \delta_{ij} E_k^{\omega_b} E_k^{\omega_c}) \} E_j^{\omega_a} \exp \{ i [(\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b + \mathbf{k}_c) \cdot \mathbf{r} + \\
& - (\omega_a + \omega_b + \omega_c) t] \}. \tag{19}
\end{aligned}$$

$Q_1$  est une grandeur rendant compte de la non-linéarité induite isotrope.  $Q_2 = Q_3$  définissent l'anisotropie de la non-linéarité induite dans le corps isotrope. Les grandeurs  $Q_1$  et  $Q_2$  ont la forme donnée par le développement en série (4). Les perturbations successives traduisent les différents mécanismes moléculaires, tout particulièrement lorsqu'il s'agit d'un milieu condensé.

### 3.1. GENERATION DU TROISIEME HARMONIQUE

La polarisation non linéaire (3), ou (19), définit très généralement les processus de couplage de trois ondes dans un milieu isotrope et en particulier le triplement de la fréquence d'une onde lumineuse lorsque  $\omega_a = \omega_b = \omega_c = \omega$ . Dans ce cas seul le processus purement électronique intervient. Les constantes (5) permettent de déterminer les polarisabilités non linéaires d'ordre 3,  $c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ , pour des atomes et des molécules [28, 29, 31]. Dans les milieux denses, les  $Q_s^{(0)}$  ont la forme (5) et ne sont que faiblement modifiés par les champs électriques locaux et la redistribution atomique et moléculaire [17, 27].

### 3.2. GENERATION DU DEUXIEME HARMONIQUE EN PRESENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE STATIQUE

Ce processus correspond au cas  $\omega_a = 0, \omega_b = \omega_c = \omega$ . Outre  $Q_s^{(0)}(-2\omega, 0, \omega, \omega)$ , il fait intervenir, pour les systèmes moléculaires, les grandeurs  $Q_s^{(1)}(-2\omega, 0, \omega, \omega)$ . Dans le cas où la polarisation du milieu est induite par un champ électrique variable de fréquence  $\omega_a = \omega_0 \ll \omega = \omega_b = \omega_c$ , la théorie de la relaxation fournit (formules (6) et (7)) l'apport suivant dépendant de la température :

$$\begin{aligned}
2Q_1^{(1)}(-2\omega, \omega_0, \omega, \omega) &= 5Q_2^{(1)}(-2\omega, \omega_0, \omega, \omega) = \\
&= \frac{\rho}{6k} b(-2\omega, \omega, \omega) m(\omega_0) D_1(\omega_0). \tag{20}
\end{aligned}$$

Les deux autres termes des formules (6) et (7) s'annulent, puisque d'après (8) on a  $D_2(2\omega) = 0$  et  $D_1(\omega_0 + 2\omega) = 0$  si  $\omega \rightarrow \infty$ . Dans le cas du champ statique, l'apport (20) ne s'annule pas, puisque pour  $\omega_0 = 0$  on trouve  $D_1(0) = 1$ .

On voit que l'étude de la génération du deuxième harmonique dans un champ électrique variable  $|\omega_0 \ll \omega|$  permet la détermination de  $D_1(\omega_0)$  et par suite, à partir de l'équation (8) celle du premier temps de relaxation de Debye  $\tau_1 = \tau_D$ .

Dans les gaz condensés et les liquides moléculaires, les corrélations du type dipolaire et multipolaire ainsi que les champs moléculaires ont une influence très prononcée sur la génération du deuxième harmonique dans un champ électrique statique. Le traitement semi-macroscopique de Kirkwood [32], généralisé pour inclure les effets électro-optiques non linéaires [33], permet d'en tenir compte facilement.

Dans le cas d'un gaz ou d'un liquide constitué de molécules centrosymétriques, l'apport (20) s'annule. En négligeant l'anisotropie de la polarisabilité, on obtient alors :

$$2Q_1^{2\omega} = 5Q_2^{2\omega} = \frac{5q}{18} c_{2\omega} \left( 1 + \frac{a}{kT} \langle F_m^2 \rangle \right), \tag{21}$$

où :

$$a = a_{\alpha\alpha}/3 \quad c_{2\omega} = c_{\alpha\alpha\beta\beta}(-2\omega, 0, \omega, \omega)/5 \tag{22}$$

désignent, respectivement, la polarisabilité électrique linéaire moyenne et la polarisabilité non linéaire moyenne à la fréquence  $2\omega$ .

La formule (21) présente un très grand intérêt car elle permet, dès qu'on connaît  $a$  et  $c_{2\omega}$ , de déterminer la valeur de  $\langle F_m^2 \rangle$ , c'est-à-dire la moyenne statistique du carré du champ électrique moléculaire  $F_m$  existant dans la région d'ordre proche. Des expériences récentes ont montré qu'on peut déterminer  $\langle F_m^2 \rangle$  à partir des mesures de la diffusion coopérative biharmonique dans les liquides constitués de molécules centrosymétriques [34].

### 3.3. EFFET KERR INDUIT PAR UN FAISCEAU LASER

La biréfringence optique, analysée avec une onde lumineuse de fréquence  $\omega_a = \omega_A$ , et induite par un faisceau intense laser à la fréquence  $\omega_I = \omega_b = \omega_c$ , dépend des  $Q_s$  et du deuxième terme de la grandeur anisotrope (7) :

$$Q_2^{(1)}(-\omega_A, \omega_A, \omega_I, -\omega_I) = \frac{q}{45k} \gamma(-\omega_A, \omega_A) \gamma(\omega_I, -\omega_I). \tag{23}$$

Les autres termes de (6) et de (7) s'annulent aux fréquences optiques. A partir de la formule (23), valable pour les gaz moléculaires, on peut déterminer les anisotropies optiques des polarisabilités linéaires  $\gamma_{\omega_A} = \gamma(-\omega_A, \omega_A)$  et  $\gamma_{\omega_I} = \gamma(\omega_I, -\omega_I)$  pour des molécules asymétriques.

Pour les atomes et les molécules à polarisabilité linéaire isotrope p.ex.  $\text{CCl}_4$ , la constante d'anisotropie (23) résultant de la réorientation de Langevin [2, 10] s'annule, et la biréfringence du gaz n'est due qu'à l'effet non linéaire de Voigt [1, 4] décrit par les formules (5). Dans les états condensés, toutefois, les fluctuations de translation d'Yvon-Kirkwood font que la constante anisotrope ne s'annule pas. Elle est alors donnée par la formule suivante [17, 23] :

$$Q_2^{(1)}(\omega_A, \omega_I) = \frac{2q}{5k} a^2_{\omega_A} a^2_{\omega_I} (\langle r_{12}^{-6} \rangle + 2 \langle r_{12}^{-3} r_{23}^{-3} \rangle + \dots) \tag{24}$$

$r_{12}$  est la distance entre les atomes 1 et 2. Le paramètre de corrélations radiales binaires  $\langle r_{12}^{-6} \rangle$  est positif dans tous les cas, tandis que celui traduisant les corrélations radiales ternaires  $\langle r_{12}^{-3} r_{23}^{-3} \rangle$  est positif ou négatif selon la structure d'ordre proche [18, 23].

Dans les liquides constitués de molécules anisotropes, outre les fluctuations de translation (24), existent des corrélations angulaires ainsi que des fluctuations de translation-orientation données par la formule :

$$\begin{aligned}
 Q_2^{(1)}(\omega_A, \omega_I) = & \frac{\rho}{45k} \{ \gamma_{\omega_A} \gamma_{\omega_I} (1 + J_A) + \\
 & + 2 [\gamma_{\omega_A} a_{\omega_I} (3a_{\omega_I} - \gamma_{\omega_I}) + \gamma_{\omega_I} a_{\omega_A} (3a_{\omega_A} - \gamma_{\omega_A})] J_{RA} + \\
 & + 2 \gamma_{\omega_A} \gamma_{\omega_I} (3a_{\omega_A} + 3a_{\omega_I} + \gamma_{\omega_A} + \gamma_{\omega_I}) K_{RA} + \dots \}, \quad (25)
 \end{aligned}$$

où  $J_A$  désigne le paramètre de corrélations angulaires [17] et  $J_{RA}$  et  $K_{RA}$  ceux des corrélations radiales-angulaires [18, 24]. Ce sont des paramètres traduisant les fluctuations de translation-orientation. Le paramètre  $J_{RA}$  joue un rôle particulièrement important en effet Kerr et en diffusion Rayleigh anisotrope des solutions diluées, où il rend compte de corrélations existant entre la molécule anisotrope en solution et les molécules, considérées comme quasi-sphériques, du solvant [24, 35].

### 3.4. EFFET KERR

La biréfringence électro-optique dépend généralement des  $Q_s^{(0)}$  et  $Q_s^{(1)}$  que nous avons déjà discutés, mais aussi des  $Q_s$  donnés dans la théorie de la relaxation par les formules (9) et (10). La théorie de l'effet Kerr induit dans les gaz fut établie par Voigt [1], Langevin [2] et Born [4] dans leurs travaux déjà classiques. Elle est décrite par les formules (4)–(14) et (19), avec  $\omega_a = \omega_A$  et  $\omega_b = \omega_c = 0$ . Si la biréfringence est causée par un champ électrique alternant oscillant à une fréquence  $\omega_0 \ll \omega_A$ , on est conduit, en posant  $\omega_a = \omega_A$  et  $\omega_b = \omega_c = 0$  dans (6)–(10), aux formules de Peterlin et Stuart [5] pour la dispersion diélectrique de l'effet Kerr. Cet effet permet de déterminer outre  $\tau_1 = \tau_D$  le paramètre  $\tau_2 = \tau_D/3$ .

Dans les gaz aux molécules non dipolaires, les apports d'ordre 2, notamment (9) et (10), s'annulent. La situation dans les états condensés est radicalement différente. Dans ce cas outre les apports (24) et (25) (dans lesquels il faut faire  $\omega_I = 0$ ) intervient également la constante anisotrope suivante d'ordre 2 due aux fluctuations des champs des quadrupôles électriques  $\theta$  des molécules :

$$Q_2^{(2)}(\omega_A) = \frac{\rho a^2}{105k^2} \gamma_{\omega_A} \theta^2 \langle r_{12}^{-8} \rangle. \quad (26)$$

La valeur moyenne radiale  $\langle r_{12}^{-8} \rangle$  peut être déterminée à partir de la diffusion biharmonique coopérative [34].

De même, d'autres processus statistiques de fluctuations liés au mouvement des molécules, peuvent entraîner, p.ex. la non-additivité de la constante de Kerr dans le cas des solutions [6, 36].

### 3.5. SATURATION ELECTRIQUE

On mesure dans ce cas les variations de la permittivité électrique, induite par un champ électrique intense statique ou alternant, et révélées par un champ électrique lentement variable qui détecte toutes les composantes du développement en série (4). Les gaz dipolaires, outre les mécanismes précédemment discutés, présentent celui de la réorientation des dipôles électriques eux-mêmes. Dans le traitement de la théorie de la relaxation, ce mécanisme est traduit par les expressions (15)–(18). Les formules



(3)–(19), dont nous venons de donner la première démonstration, définissent la théorie moléculaire-relaxationnelle de la saturation électrique des substances dipolaires. L'étude de la dispersion diélectrique de l'effet Kerr et de la saturation électrique permet de déterminer les temps de relaxation  $\tau_2$  et  $\tau_3$ . Il est à regretter que l'on ne dispose pas encore d'études expérimentales à ce sujet: toutefois, le premier essai vient d'être entrepris [37].

L'étude des variations non linéaires de la permittivité électrique des liquides et des solutions moléculaires permet de recueillir de nombreux renseignements d'un haut intérêt concernant les différentes corrélations moléculaires angulaires [30, 33] ainsi que les processus de fluctuations statistiques, surtout dans les substances non dipolaires [6].

#### 4. Conclusion

Nous avons montré que les effets électro-optiques non linéaires sont plus sensibles aux processus moléculaires statistiques dans les gaz et les liquides (surtout aux mouvements moléculaires de translation et de rotation) que les effets optiques et électriques linéaires jusqu'à présent étudiés. Ces processus microscopiques réagissent individuellement et à des vitesses très différentes, aux impulsions électriques du champ. Ces 'temporal responses' ou réactions déclenchant un tel processus ont des durées allant de  $10^{-16}$  s pour les processus électroniques jusqu'à  $10^{-12}$  s pour la relaxation des molécules individuelles et  $10^{-10}$  s pour les différents processus coopératifs de fluctuations dans les régions d'ordre proche. Les techniques laser dont on dispose actuellement rendent possible la séparation de ces processus, particulièrement s'il s'agit de l'effet Kerr optique [38–40] et de l'autoconvergence des faisceaux laser [41–46].

La théorie de la relaxation moléculaire de Debye, généralisée aux perturbations d'ordre élevé, nous a permis de donner une description uniforme de l'évolution dans le temps des différents mécanismes contribuant aux non-linéarités des substances polaires dans des champs électriques extérieurs oscillants.

Cette théorie fait intervenir trois temps de relaxation,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  liés par:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} : \frac{\tau_1}{\tau_3} = 3:6,$$

où  $\tau_1 = \tau_D$ . On voit que  $\tau_2$  et  $\tau_3$  ne valent que un tiers et un sixième du temps de relaxation de Debye,  $\tau_D$ .

Le traitement non linéaire de la dispersion peut être déduit des méthodes quantiques [47, 48] ou de celle de Kubo [49]. Ces méthodes, appliquées à des milieux statistiquement inhomogènes, entraînent de grandes difficultés. Nous n'avons par conséquent, traité ici que de quelques résultats simples découlant de la statistique classique des processus en équilibre thermodynamique, formules (21), (24)–(26).

Dans les liquides atomiques, le rôle principal appartient aux fluctuations du nombre-densité ainsi qu'aux fluctuations de translation d'Yvon-Kirkwood (qui entraînent des regroupements spatiaux des atomes dans les régions d'ordre à courte

distance). Par suite des interactions binaires, ternaires, et plus élevées, les atomes en corrélations se comportent momentanément comme des agrégats anisotropes subissant une réorientation dans le champ électrique extérieur.

Dans les liquides moléculaires, outre le processus de réorientation de Langevin et Debye, les fluctuations de translation-orientation et d'orientation commencent à jouer un rôle important. Dans les régions d'ordre proche, les molécules anisotropes en mouvement de translation se trouvent simultanément engagées dans des mouvements d'orientation. Le cas des liquides constitués de molécules non polaires est particulièrement intéressant: les fluctuations dans le temps et l'espace des champs moléculaires induits par les quadrupôles et les multipôles électriques font que les termes de la série (4), fonctions plus élevées de la température, ne s'annulent pas. C'est la raison pour laquelle le comportement thermique des  $Q_s$  des liquides non dipolaires est similaire à celui des  $Q_s$  des gaz dipolaires.

Nous venons de traiter rapidement de cinq phénomènes non linéaires actuellement étudiés expérimentalement. Nous les avons considéré dans l'ordre croissant de l'influence qu'exercent les processus moléculaires statistiques. L'étude simultanée de ces effets anisotropes non linéaires, effectuée sur des liquides atomiques ou moléculaires judicieusement choisis, ouvre la voie à une nouvelle étude des mouvements moléculaires et de la structure dynamique de l'ordre à courte distance régnant au sein du liquide. De tels renseignements ne semblent pas pouvoir être fournis par la seule étude des effets linéaires isotropes.

Enfin ces études conduisent à l'amélioration de nos connaissances relatives aux fonctions de corrélations intermoléculaires dans les fluides denses.

### Bibliographie

1. Voigt, W.: *Magneto- und Electro-Optik*, Teubner, Leipzig, 1908.
2. Langevin, P.: *Radium* 7, 249 (1910).
3. Debye, P.: *Polare Molekeln*, Leipzig, 1929.
4. Born, M.: *Optik*, J. Springer, Berlin, 1933.
5. Peterlin, A. et Stuart, H.: *Doppelbrechung insbesondere Künstliche Doppelbrechung*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1943; Benoit, H.: *Ann. Phys.* 6, 561 (1951).
6. Kielich, S.: dans M. Davies (ed.), *Dielectric and Related Molecular Processes*, Chem. Soc. London, 1972, Chapter 7.
7. Maker, P. D. et Terhune, R. W.: *Phys. Rev.* 137A, 801 (1965).
8. Akhmanov, S. A. et Chirkin, A. S.: *Statistical Effects in Nonlinear Optics*, Moscow Univ. Press, 1971.
9. Kielich, S.: *Fundamentals of Molecular Nonlinear Optics*, A. Mickiewicz University Press, Poznań, Part I (1972) and Part II (1973).
10. Buckingham, A. D.: *Proc. Phys. Soc.* B69, 344 (1956).
11. Mayer, G. et Gires, F.: *Compt. Rend. Acad. Sci.* 258B, 2039 (1964).
12. Paillette, M.: *Ann. Phys.* 4, 671 (1969).
13. Martin, F. B. et Lalanne, J. R.: *Optics Communications* 2, 219 (1970); *Phys. Rev.* A4, 1275 (1971); Martin, F. B.: Thèse, Bordeaux, 1971.
14. Kielich, S., Lalanne, J. R., et Martin, F. B.: *Compt. Rend. Acad. Sci.* 272B, 731 (1971); *IEEE J. Quantum Electronics QE-9*, 601 (1973).
15. Kasprowicz, B. et Kielich, S.: *Acta Phys. Polonica* 33, 495 (1968).
16. Lalanne, J. R.: *J. Phys.* 30, 643 (1969).
17. Kielich, S.: *Acta Phys. Polonica* 22, 299 (1962); 30 683 (1966); A41 653 (1972).

18. Kielich, S., Lalanne, J. R., et Martin, F. B.: *J. Phys.* **33**, C1-191 (1972).
19. Lalanne, J. R., Martin, F. B., et Bothorel, P.: *J. Colloid. Interface Sci.* **39**, 601 (1972).
20. Hellwarth, R. W.: *Phys. Rev.* **152**, 156 (1966); *J. Chem. Phys.* **52**, 2128 (1970).
21. Yvon, J.: *Compt. Rend. Acad. Sci.* **202**, 35 (1936).
22. Kirkwood, J. G.: *J. Chem. Phys.* **4**, 592 (1936).
23. Kielich, S.: *Optics Communications* **4**, 135 (1971).
24. Kielich, S.: *Chem. Phys. Letters* **10**, 516 (1971); 'Erratum', *ibid.* **19**, 609 (1973).  
Kielich, S. et Woźniak, S.: *Acta Phys. Polonica* **A45**, 105 (1974).
25. Mayer, G.: *C.R. Acad. Sci.* **267B**, 54 (1968);  
Hauchecorne, G., Kerhervé, F., et Mayer, G.: *J. Phys.* **32**, 47 (1971).
26. Fin, R. S. et Ward, J. F.: *Phys. Rev. Letters* **26**, 285 (1971).
27. Kielich, S.: *Chem. Phys. Letters* **2**, 569 (1968); *Acta Phys. Polonica* **37A**, 205 (1970).
28. Terhune, R. W., Maker, P. C., et Savage, C. M.: dans P. Grivet et N. Bloembergen, (eds.), *Third Conference on Quantum Electronics, Paris (1963)*, Columbia University Press, New York, 1964 p. 1559.
29. Ward, J. F. et New, G. H. C.: *Phys. Rev.* **185**, 57 (1969).
30. Kielich, S. et Piekara, A.: *Acta Phys. Polonica* **18**, 439 (1959);  
Piekara, A.: *J. Chem. Phys.* **36**, 2145 (1962);  
Davies, M.: *Ann. Reports* **A67**, 65 (1970).
31. Kielich, S.: *Opto-electronics* **2**, 125 (1970); *Ferroelectrics* **4**, 257 (1972).
32. Kirkwood, J. G.: *J. Chem. Phys.* **7**, 911 (1939).
33. Kielich, S.: *Acta Phys. Polonica* **17**, 239 (1958); **32**, 405 (1967); **33**, 89 (1968).
34. Kielich, S., Lalanne, J. R., et Martin, F. B.: *Phys. Rev. Letters* **26**, 1295 (1971); *Acta Phys. Polonica* **A41**, 479 (1972);  
*J. Raman Spectroscopy* **1**, 119 (1973).
35. Buckingham, A. D., Stiles, P. J., et Ritchie, G. L. D.: *Trans. Faraday Soc.* **67**, 577 (1971).
36. Kielich, S.: *Mol. Phys.* **6**, 49 (1963).
37. Gregson, M., Parry Jones, G., et Davies, M.: *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1630 (1971).
38. Bloembergen, N.: *Am. J. Phys.* **35**, 989 (1967);  
Chiao, R. Y. and Godine, J.: *Phys. Rev.* **185**, 430 (1969).
39. Fabielinski, I. L.: *Usp. Fiz. Nauk* **104**, 77, (1971).
40. Hellwarth, R. W., Owyong, A., et George, N.: *Phys. Rev.* **A4**, 2342 (1971).
41. Shen, Y. R. et Shaham, Y. J.: *Phys. Rev.* **163**, 224 (1967).
42. Brewer, R. G. et Lee, C. H.: *Phys. Rev. Letters* **21**, 267 (1968).
43. Cubeddu, R., Polloni, R., Sacchi, C. A., et Svelto, O.: *Phys. Rev.* **A2**, 1955 (1970).
44. Fleck, J. A., Jr. et Carman, R. L.: *Appl. Letters* **20**, 290 (1972).
45. Alfano, R. R., Hope, L. L., et Shapiro, S. L.: *Phys. Rev.* **A6**, 433 (1972).
46. Gustafson, T. K. et Townes, C. H.: *Phys. Rev.* **A6**, 1659 (1972).
47. Kielich, S.: *Acta Phys. Polonica* **26**, 135 (1964).
48. Takatsuji, M.: *Phys. Rev.* **155**, 980 (1967).
49. Pecora, R.: *J. Chem. Phys.* **50**, 2650 (1969).
50. Hill, N. E., Vaugham, W. E., Price, A. H., et Davies, M.: *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, Van Nostrand Reinhold, London, 1969.

## DISCUSSION

*Lallemant*: Il paraît nécessaire de mentionner la diffusion non linéaire à 2 photons dans laquelle on absorbe 2 photons laser et on observe 1 photon diffusé à une fréquence voisine de  $2\omega_{\text{laser}}$ . Ceci peut permettre la mesure d'une fonction de corrélation angulaire  $P_3(\cos\theta)$ , ce qui peut servir à préciser les mouvements rotationnels dans les liquides.

*Lalanne*: Oui, bien sûr. Maker a montré que l'étude spectrale de la diffusion harmonique d'une onde laser intense par un ensemble de molécules sans centre de symétrie donnait des renseignements importants sur les mouvements de rotation des molécules (ordre trois) dans les liquides. Ce travail a été repris à la Ford Motor Company par Peterson (thèse de doctorat).