

SUR LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE EN PRÉSENCE D'UN CHAMP INTENSE, ÉLECTRIQUE OU MAGNÉTIQUE

PAR STANISŁAW KIELICH

Institut de Physique de l'Académie Polonaise des Sciences, Poznań*

(Reçu le 15 novembre, 1962)

•

Une équation générale pour l'intensité de la lumière diffusée par un milieu isotrope arbitraire placé dans un champ électrique ou magnétique intense est dérivée à partir de l'électrodynamique classique et de la mécanique statistique, conduisant à une formule générale pour le degré de dépolarisation. Une discussion de celle-ci est donnée pour le cas des gaz et des liquides composés de molécules présentant en général l'anisotropie optique, électrique et magnétique et dont les dimensions linéaires sont petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière. On démontre que l'étude de l'effet d'un champ électrique ou magnétique sur la diffusion de la lumière par les gaz peut fournir des informations directes sur l'anisotropie de la polarisabilité électrique ou magnétique de la molécule isolée, ou sur son hyperpolarisabilité. Dans les liquides, ces effets dépendent en grande partie des corrélations angulaires intermoléculaires. Des évaluations numériques qui établissent les effets à prévoir dans les expériences sont données.

1. Introduction

La diffusion de la lumière constitue un phénomène très compliqué, qui dépend en fin de compte d'un grand nombre de différents facteurs définissant la structure microscopique de la matière. C'est pour cela que l'étude de l'intensité et de l'état de polarisation de la lumière diffusée s'érige en une méthode fructueuse lorsqu'il s'agit de déterminer les propriétés optiques des molécules ainsi que leur géométrie, c'est-à-dire leurs formes et dimensions. Dans la description quantitative de la diffusion classique, il y a deux cas à distinguer: 1) les dimensions des molécules diffusantes sont petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente, ou 2) leurs dimensions sont comparables à la longueur d'onde ou dépassent celle-ci.

Dans le premier cas, en admettant que les molécules sont optiquement isotropes, et en tenant compte du caractère transversal des ondes électromagnétiques, il résulte que la lumière diffusée perpendiculairement au rayon incident est polarisée linéairement (ce qui est satisfait strictement lors de la diffusion de la lumière par des molécules sphériques isolées). Si la lumière diffusée par un angle de 90° est dépolarisée, on conclura que le gaz diffusant

* Adresse: Zakład Dielektryków PAN, ul. Grunwaldzka 6, Poznań 2, Pologne.

consiste de molécules optiquement anisotropes. La théorie classique de la diffusion de la lumière développée par Lord Rayleigh, Cabannes et Born établit une relation simple entre le degré de dépolarisation de la lumière et l'anisotropie de la polarisabilité optique de la molécule. Le degré de dépolarisation de la lumière diffusée trouvé expérimentalement augmente avec l'anisotropie des molécules du gaz. Des informations raisonnables sur les propriétés optiques des molécules isolées ne peuvent être recueillies que d'une étude de la diffusion de la lumière par les gaz ou solutions à concentration infiniment basse. Une pareille analyse des résultats expérimentaux pour la lumière diffusée par les systèmes denses est beaucoup plus difficile, puisque dans ce cas-ci il faut tenir compte des facteurs nouveaux liés à l'existence de différentes fluctuations statistiques et des actions intermoléculaires. Ce problème a été discuté dans les travaux précédents du même auteur (Kielich 1960) et dans les travaux y cités.

Dans le second cas, la dépolarisation de la lumière diffusée dépend, en outre, de la grandeur et de la forme des éléments diffusants. Ici, il faut envisager l'asymétrie dans la répartition angulaire de l'intensité de la lumière diffusée; notamment, pour de bas angles, la diffusion est plus forte (l'angle de diffusion varie entre 0° et 180°). Pour les macromolécules, on trouvera une discussion de ces problèmes dans l'article de Sadron (1954) ainsi que dans les nombreux travaux y cités.

Du point de vue théorique, la diffusion de la lumière par un milieu présentant des molécules ordonnées est d'un intérêt tout spécial. L'orientation des molécules pourra résulter d'un facteur extérieur tel qu'un champ électrique ou magnétique, un champ acoustique, ou bien du flux du liquide diffusant. En général, l'orientation des molécules résultant d'un de ces facteurs amène un accroissement ou une diminution de la diffusion dans certaines directions. Quantitativement, cet effet dépendra surtout des propriétés intérieures des éléments diffusants, de leur grandeur et de leur forme.

Dans le présent travail, nous ne considérerons que la diffusion moléculaire de la lumière en présence d'un champ électrique ou magnétique extérieur. Dans les gaz, cet effet relève essentiellement de deux effets moléculaires, dont le premier réside dans l'orientation des molécules anisotropes dans le champ électrique ou magnétique extérieur. La tendance des molécules à s'aligner entièrement dans la direction du champ extérieur se trouve entravée par leur mouvement thermique dont l'effet consisterait à reproduire une répartition isotrope. Ces deux processus opposés se superposent en donnant une répartition nouvelle des molécules, dans laquelle le système tout entier présente une certaine anisotropie. A une température donnée, le degré d'ordre des molécules dépendra évidemment de l'intensité du facteur extérieur, donc, dans notre cas, de celle du champ électrique ou magnétique. Dans les conditions que nous venons d'envisager, la lumière est diffusée par le milieu d'une manière différente que si celui-ci se trouvait dans des conditions libres lorsque la répartition de ses molécules est purement aléatoire. Le traitement quantitatif de cet effet pour des molécules petites à symétrie axiale d'un gaz est dû à Rocard (1928). Pour le cas d'un gaz de molécules de symétrie arbitraire, ce problème a été résolu récemment par Andrews et Buckingham (1960).

L'autre effet réside dans l'action immédiate d'un champ extérieur électrique ou magnétique intense sur des atomes ou des molécules subissant une déformation nonlinéaire. L'ani-

sotropie y induite de cette manière agit de sa part sur la diffusion de la lumière. La contribution de cet effet à la dépolarisation de la lumière diffusée par le gaz fut calculée par Andrews et Buckingham (1960). Par analogie aux phénomènes de la biréfringence électrique et magnétique, ces deux effets seront désignés respectivement effet d'orientation moléculaire et effet de déformation moléculaire. Evidemment, si l'on considère le cas des molécules diffusants anisotropes, ce sera l'effet orientationnel qui jouera le rôle décisif, tandis que l'effet de déformation moléculaire, petit vis-à-vis de celui-là, pourra être négligé. Dans les gaz consistant d'atomes, ou dont les molécules sont sphériques, l'effet de déformation est le facteur unique déterminant les changements dans la diffusion de la lumière. Une discussion détaillée de ce dernier problème a été donnée par le présent auteur dans un travail y consacré (Kielich 1960/61).

L'effet d'un champ électrique ou magnétique sur la diffusion de la lumière par les macromolécules en solution fut constaté par Krishnan (1932), Subrahmanya et autres (1944)¹, ainsi que par Wippler et Benoit (1954). Wippler et Benoit proposèrent une théorie de cet effet dans un champ électrique et démontrèrent qu'il dépend essentiellement de la grandeur des macromolécules. Jusqu'à présent, on n'a pas constaté expérimentalement un pareil effet dans les substances consistant de petites molécules. Néanmoins, la continuation de ces études théoriques n'est pas sans présenter un certain intérêt, ne soit ce que par rapport à la relation existant entre l'effet considéré et d'autres effets moléculaires, ainsi que pour d'autres raisons nombreuses qui n'ont pas été suffisamment prises en considération.

Le présent travail apporte la solution du problème de la diffusion moléculaire de la lumière en présence d'un champ extérieur électrique ou magnétique d'un point de vue général, valable non seulement pour les gaz mais encore pour un milieu dense diffusant arbitraire, et pour des conditions arbitraires d'observation de la lumière diffusée. Plus spécialement, on y trouvera une discussion détaillée de la grandeur D , degré de dépolarisation, définie pour le cas lorsque l'observation de la lumière diffusée s'effectue perpendiculairement à la direction de la lumière incidente polarisée linéairement dans un plan parallèle à celui d'observation. On démontre que, pour la lumière diffusée en présence d'un champ magnétique, le degré de dépolarisation D est donné par une formule de la forme

$$D = 1 - (a_1 + a_2 T^{-1}) g_h H^2, \quad (1.1)$$

ou g_h est une fonction définissant la direction du champ magnétique d'intensité H . Les grandeurs a_1 et a_2 caractérisent les propriétés optiques et magnétiques du milieu diffusant ainsi que sa structure moléculaire. Dans le cas d'un gaz, a_1 dépend de la polarisabilité optique de la molécule ainsi que de son hyperpolarisabilité magnéto-optique, tandis que a_2 dépend de sa polarisabilité optique et magnétique. Ainsi, le terme a_1 rend compte de l'effet de déformation moléculaire indépendant de la température qui, généralement, est petit vis-à-vis de l'effet d'orientation moléculaire dépendant de la température T , effet dont tient compte le terme a_2/T . Ici, l'on considérera avec un intérêt tout spécial le cas de molécules diffusantes présentant la symétrie axiale, puisque dans ce cas-ci a_2 s'exprime uniquement par

¹ Le présent auteur n'a pas eu accès aux travaux de Krishnan et de Subrahmanya *et al.* cités par Wippler et Benoit (1954).

l'anisotropie de la polarisabilité magnétique de la molécule. Par conséquent, en mesurant l'effet d'un champ magnétique sur D , on obtient directement la valeur numérique et le signe de l'anisotropie magnétique de la molécule isolée. Evidemment, pour des molécules de symétrie sphérique, on aura $a_1 = a_2 = 0$, et D restera constant dans le champ magnétique.

Lorsque la diffusion de la lumière a lieu en présence d'un champ électrique extérieur d'intensité E , on obtient pour le degré de dépolarisation la formule suivante:

$$D = 1 - \{b_1 + b_2 + (b_3 + b_4)T^{-1} + b_5T^{-2}\}g_e E^2; \quad (1.2)$$

ici, les termes b_1 et b_2 rendent compte de l'effet pur de déformation moléculaire, b_3T^{-1} correspond à l'effet déformationnel-orientationnel mixte, tandis que b_4T^{-1} et b_5T^{-2} — à celui d'orientation moléculaire. Les grandeurs b_3 et b_5 ne diffèrent de zéro que pour des molécules douées d'un moment dipolaire électrique permanent; dans les gaz dipolaires, elles apportent la contribution la plus importante au changement de D . Si les molécules du gaz présentent la symétrie axiale, b_5 s'exprime seulement par le carré du moment dipolaire et b_4 — par l'anisotropie de la polarisabilité électrique de la molécule. Ceci nous permet d'utiliser la variation de D due au champ électrique dans le but de déterminer l'anisotropie électrique de la molécule ou son moment électrique.

Dans les gaz raréfiés, les grandeurs a_1 , a_2 et b_1, \dots, b_5 des Eqs. (1.1) et (1.2) ne rendent compte que des propriétés optiques, électriques ou magnétiques des molécules isolées. Dans les liquides et dans les gaz condensés, ces grandeurs sont en outre liées à des paramètres responsables pour les interactions moléculaires angulaires. Certains de ces paramètres de corrélation apparaissent aussi dans la formule de la constante moléculaire de Cotton-Mouton et dans celle de la constante moléculaire de Kerr. Quant à la valeur numérique, il y aura $D \gtrless 1$ selon la direction du champ extérieur, le type de symétrie des molécules, et leur arrangement mutuel.

2. Théorie générale

Nous considérerons un milieu isotrope de volume V contenant N molécules optiquement anisotropes. Au point central de V , nous fixons l'origine du système de coordonnées «du laboratoire» $X_1X_2X_3 = (X_\sigma)$, $\sigma = 1, 2, 3$. Au centre de chaque molécule est lié rigidement un système de coordonnées moléculaire $x_1^{(p)} x_2^{(p)} x_3^{(p)} = (x_\alpha^{(p)})$, $\alpha = 1, 2, 3$; $p = 1, 2, \dots, N$. Dans le traitement purement classique du problème, les positions et orientations des molécules présentes dans le volume V sont déterminées respectivement par les variables continues r_p et ω_p . Nous désignerons l'ensemble des variables configurationnelles pour les N molécules par $\tau^N = (r^N, \omega^N)$, avec $r^N = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ et $\omega^N = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N)$.

Admettons une onde lumineuse se propageant dans la direction de l'axe X_2 , incidente sur le volume V . Son vecteur électrique, $\tilde{E}e^{-iz\pi\nu t}$, oscille dans le plan X_1X_3 . Posons que la direction du vecteur électrique \tilde{E} est donnée par le vecteur-unité $e = (e_1, e_2, e_3)$. Il s'agit de déterminer l'intensité de la lumière diffusée au point $O(X'_1, X'_2, X'_3)$ dont la distance R_0 de l'origine O du système $(X_1X_2X_3)$ est grande par rapport à la longueur λ de l'onde lumineuse et aux dimensions linéaires de V . Soit au point d'observation un Nicol analyseur

molécules en équilibre thermodynamique est donnée en mécanique statistique par

$$\langle \Phi \rangle = \frac{\int \Phi(\tau^N) e^{-\frac{U(\tau^N)}{kT}} d\tau^N}{\int e^{-\frac{U(\tau^N)}{kT}} d\tau^N}, \quad (2.3)$$

$U(\tau^N)$ désignant l'énergie potentielle totale du système, k — la constante de Boltzmann, et T — la température absolue.

Nous procédons au cas du volume V placé dans un champ constant électrique \mathbf{E} ou magnétique \mathbf{H} intense. Evidemment, l'intensité de la lumière diffusée s'exprimera en fonction de l'un de ces champs; par analogie avec (2.1), elle sera donnée par l'équation suivante:

$$I_n = \frac{16\pi^4 I_0}{\lambda^4 R_0^2} \left\langle \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\rho} n_\sigma n_\tau e_\nu e_\rho \right\rangle_F, \quad (2.4)$$

le moment dipolaire $\tilde{\mathbf{M}}$ étant une fonction de τ^N de $\tilde{\mathbf{E}}$ et, en outre, du champ extérieur \mathbf{F} . Le symbole $\langle \Phi \rangle_F$ désigne la valeur moyenne statistique de la fonction $\Phi(\tau^N, \mathbf{F})$ en présence du champ extérieur \mathbf{F} :

$$\langle \Phi \rangle_F = \frac{\int \Phi(\tau^N, \mathbf{F}) e^{-\frac{U(\tau^N, \mathbf{F})}{kT}} d\tau^N}{\int e^{-\frac{U(\tau^N, \mathbf{F})}{kT}} d\tau^N}, \quad (2.5)$$

$U(\tau^N, \mathbf{F})$ étant l'énergie potentielle totale du système en présence du champ \mathbf{F} .

Ainsi, l'intensité de la lumière diffusée, donnée par l'éq. (2.4), dépend de l'intensité du champ extérieur de deux manières: directement par le moment $\tilde{\mathbf{M}}(\tau^N, \tilde{\mathbf{E}}, \mathbf{F})$, et indirectement par l'énergie $U(\tau^N, \mathbf{F})$. Conformément à ce que nous venons de dire, en développant le côté droit de (2.4) en série d'après l'intensité du champ F , on aura aux termes en F^2 près:

$$I_n(F) = I_n(0) + \left(\frac{dI_n}{dF} \right)_0 F + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I_n}{dF^2} \right)_0 F^2 + \dots; \quad (2.6)$$

le premier terme du développement, $I_n(0)$, qui est donné par (2.1), rend compte de la diffusion de la lumière en absence du champ extérieur; les autres coefficients du développement sont de la forme suivante:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dI_n}{dF} \right)_0 &= \frac{16\pi^4 I_0}{\lambda^4 R_0^2} \left\{ \langle B_{\sigma\tau\nu\rho\lambda} n_\sigma n_\tau e_\nu e_\rho f_\lambda \rangle + \frac{1}{kT} \langle F_{\sigma\tau\nu\rho} n_\sigma n_\tau e_\nu e_\rho \rangle \left\langle \frac{\partial U}{\partial F_\lambda} f_\lambda \right\rangle \right\}, \\ \left(\frac{d^2 I_n}{dF^2} \right)_0 &= \frac{16\pi^4 I_0}{\lambda^4 R_0^2} \left\{ \langle G_{\sigma\tau\nu\rho\lambda\mu} n_\sigma n_\tau e_\nu e_\rho f_\lambda f_\mu \rangle + \right. \\ &+ \frac{1}{kT} \langle F_{\sigma\tau\nu\rho} n_\sigma n_\tau e_\nu e_\rho \rangle \left[\langle A_{\lambda\mu} f_\lambda f_\mu \rangle + \frac{2}{kT} \left\langle \frac{\partial U}{\partial F_\lambda} f_\lambda \right\rangle \left\langle \frac{\partial U}{\partial F_\mu} f_\mu \right\rangle \right] + \\ &+ \frac{2}{kT} \langle B_{\sigma\tau\nu\rho\lambda} n_\sigma n_\tau e_\nu e_\rho f_\lambda \rangle \left\langle \frac{\partial U}{\partial F_\mu} f_\mu \right\rangle \Big\}, \dots, \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
 A_{\sigma\tau} &= \frac{\partial^2 U}{\partial F_\sigma \partial F_\tau} - \frac{1}{kT} \frac{\partial U}{\partial F_\sigma} \frac{\partial U}{\partial F_\tau}, & F_{\sigma\nu\varrho} &= \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho}, \\
 B_{\sigma\nu\varrho\lambda} &= \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial^2 \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho \partial F_\lambda} + \frac{\partial^2 \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu \partial F_\lambda} \frac{\partial \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho} - \frac{1}{kT} \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho} \frac{\partial U}{\partial F_\lambda}, \\
 G_{\sigma\nu\varrho\lambda\mu} &= \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial^3 \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho \partial F_\lambda \partial F_\mu} + \frac{\partial^3 \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu \partial F_\lambda \partial F_\mu} \frac{\partial \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho} + \\
 &+ \frac{\partial^2 \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu \partial F_\lambda} \frac{\partial^2 \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho \partial F_\mu} + \frac{\partial^2 \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu \partial F_\mu} \frac{\partial^2 \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho \partial F_\lambda} - \frac{1}{kT} \left(2 \frac{\partial^2 \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu \partial F_\lambda} \frac{\partial \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho} \frac{\partial U}{\partial F_\mu} + \right. \\
 &+ 2 \left. \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial^2 \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho \partial F_\lambda} \frac{\partial U}{\partial F_\mu} + \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho} \frac{\partial^2 U}{\partial F_\lambda \partial F_\mu} \right) + \frac{1}{k^2 T^2} \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\varrho} \frac{\partial U}{\partial F_\lambda} \frac{\partial U}{\partial F_\mu}. \quad (2.7)
 \end{aligned}$$

Les coefficients consécutifs du développement en série (2.6) devront être calculés en absence des champs extérieurs, c'est-à-dire pour le cas où toutes les orientations des vecteurs unité \mathbf{n} , \mathbf{e} et \mathbf{f} par rapport aux axes du référentiel de laboratoire sont également probables. Ainsi, on aura comme moyennes isotropes des produits des composantes e_σ , n_σ et f_σ :

$$\begin{aligned}
 \overline{f_\sigma} &= \overline{n_\sigma n_\tau e_\nu e_\varrho f_\lambda} = 0, & \overline{f_\sigma f_\tau} &= \frac{1}{3} \delta_{\sigma\tau}, \\
 \overline{n_\sigma n_\tau e_\nu e_\varrho} &= \frac{1}{30} \{f_1 \delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\varrho} + f_2 (\delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\varrho} + \delta_{\sigma\varrho} \delta_{\tau\nu})\} = \frac{1}{30} f_{\sigma\nu\varrho}, \\
 \overline{n_\sigma n_\tau e_\nu e_\varrho f_\lambda f_\mu} &= \frac{1}{210} \{g_1 \delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\varrho} \delta_{\lambda\mu} + g_2 \delta_{\sigma\tau} (\delta_{\nu\lambda} \delta_{\varrho\mu} + \delta_{\nu\mu} \delta_{\lambda\varrho}) + \\
 &+ g_3 \delta_{\nu\varrho} (\delta_{\sigma\lambda} \delta_{\tau\mu} + \delta_{\sigma\mu} \delta_{\tau\lambda}) + g_4 \delta_{\lambda\mu} (\delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\varrho} + \delta_{\sigma\varrho} \delta_{\tau\nu}) + \\
 &+ g_5 [\delta_{\sigma\nu} (\delta_{\tau\lambda} \delta_{\varrho\mu} + \delta_{\tau\mu} \delta_{\lambda\varrho}) + \delta_{\sigma\varrho} (\delta_{\tau\lambda} \delta_{\nu\mu} + \delta_{\tau\mu} \delta_{\nu\lambda}) + \\
 &+ \delta_{\sigma\lambda} (\delta_{\tau\nu} \delta_{\varrho\mu} + \delta_{\tau\varrho} \delta_{\nu\mu}) + \delta_{\sigma\mu} (\delta_{\tau\nu} \delta_{\varrho\lambda} + \delta_{\tau\varrho} \delta_{\nu\lambda})\} = \frac{1}{210} g_{\sigma\nu\varrho\lambda\mu}, \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

où nous avons employé la notation

$$\begin{aligned}
 f_1 &= 4 - 2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})^2, & f_2 &= 3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})^2 - 1, \\
 g_1 &= 16 - 10[(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})^2 + (\mathbf{n} \cdot \mathbf{f})^2 + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{f})^2] + 16(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{f})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{f}), \\
 g_2 &= -5 + 4(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})^2 + 4(\mathbf{n} \cdot \mathbf{f})^2 + 11(\mathbf{e} \cdot \mathbf{f})^2 - 12(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{f})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{f}), \\
 g_3 &= -5 + 4(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})^2 + 11(\mathbf{n} \cdot \mathbf{f})^2 + 4(\mathbf{e} \cdot \mathbf{f})^2 - 12(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{f})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{f}), \\
 g_4 &= -5 + 11(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})^2 + 4(\mathbf{n} \cdot \mathbf{f})^2 + 4(\mathbf{e} \cdot \mathbf{f})^2 - 12(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{f})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{f}), \\
 g_5 &= 2 - 3[(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})^2 + (\mathbf{n} \cdot \mathbf{f})^2 + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{f})^2] + 9(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{f})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{f}); \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

$$\delta_{\sigma\tau} \text{ est le tenseur unité: } \delta_{\sigma\tau} = \begin{cases} 1 & \text{pour } \sigma = \tau, \\ 0 & \text{pour } \sigma \neq \tau. \end{cases}$$

En tenant compte de (2.7) et (2.8), le développement (2.6) prend la forme

$$I_n(F) = \frac{8\pi^4 I_0}{15\lambda^4 R_0^2} \left\{ f_{\sigma\nu\rho} \langle F_{\sigma\nu\rho} \rangle \left(1 + \frac{1}{6kT} \delta_{\lambda\mu} \langle A_{\lambda\mu} \rangle F^2 \right) + \frac{1}{14} g_{\sigma\nu\rho\lambda\mu} \langle G_{\sigma\nu\rho\lambda\mu} \rangle F^2 + \dots \right\}, \quad (2.10)$$

qui est celle d'une équation générale déterminant l'intensité de la lumière diffusée par le milieu isotrope de volume V en présence d'un champ extérieur d'intensité F .

Avec $F = 0$, (2.10) donne l'équation

$$I_n(0) = \frac{16\pi^4 I_0}{45\lambda^4 R_0^2} \{ 5(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 F_{\text{is}} + [3(\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}) + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2] F_{\text{anis}} \}, \quad (2.11)$$

obtenue et discutée dans un travail du même auteur (Kielich 1960), ou les facteurs

$$F_{\text{is}} = (\delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\rho} + \delta_{\sigma\rho} \delta_{\nu\tau} - \delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\rho}) \left\langle \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\rho} \right\rangle, \quad (2.12)$$

$$F_{\text{anis}} = \frac{1}{2} (4\delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\rho} - \delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\rho} - \delta_{\sigma\rho} \delta_{\nu\tau}) \left\langle \frac{\partial \tilde{M}_\sigma}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial \tilde{M}_\tau^*}{\partial \tilde{E}_\rho} \right\rangle, \quad (2.13)$$

caractérisent respectivement la diffusion isotrope et anisotrope de la lumière en absence d'un champ extérieur ($F = 0$).

Afin de pouvoir entreprendre la discussion de l'équation générale (2.10), nous devons faire des hypothèses — aussi simples que possible — sur les conditions de l'expérience d'un côté et sur l'état thermodynamique et la structure moléculaire du milieu diffusant de l'autre.

Les grandeurs mesurables caractérisant l'intensité de la lumière diffusée et son état de polarisation sont les suivantes: la quantité totale de la lumière diffusée dans toutes les directions (coefficient d'extinction et de turbidité), l'intensité de celle diffusée dans une direction déterminée (coefficient de Rayleigh), le degré de polarisation, le degré de dépolarisation, ainsi que le coefficient d'asymétrie de la lumière diffusée. Avec des hypothèses résultant de leurs définitions, ces grandeurs pourront être calculées à partir de l'équation générale (2.10). Dans le présent travail, nous ne discuterons que le degré de dépolarisation de la lumière diffusée.

3. Le degré de dépolarisation dans le cas général

Soit, comme auparavant, le référentiel de laboratoire $X_1 X_2 X_3$ attaché au corps diffusant, et le système $X'_1 X'_2 X'_3$ — au point O' où s'effectue la mesure de la lumière diffusée. Le plan contenant les vecteurs \mathbf{k}_0 et \mathbf{k}' qui déterminent la direction d'incidence de la lumière primaire ainsi que celle d'observation sera désigné plan d'observation. Posons en outre que le plan d'observation est parallèle au plan $X_1 X_2$ et que l'observation de la lumière diffusée s'effectue sous l'angle ϑ par rapport à la direction de propagation de la lumière incidente (Fig. 2).

L'état de polarisation de la lumière diffusée est défini par sa décomposition en oscillations perpendiculaires et parallèles au plan d'observation, en utilisant un Nicol analyseur. Le degré de dépolarisation de la lumière diffusée est défini de la manière suivante:

$$D = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}, \quad (3.1)$$

I_{\parallel} et I_{\perp} désignant les composantes de l'intensité diffusée pour les oscillations parallèles et perpendiculaires au plan d'observation.

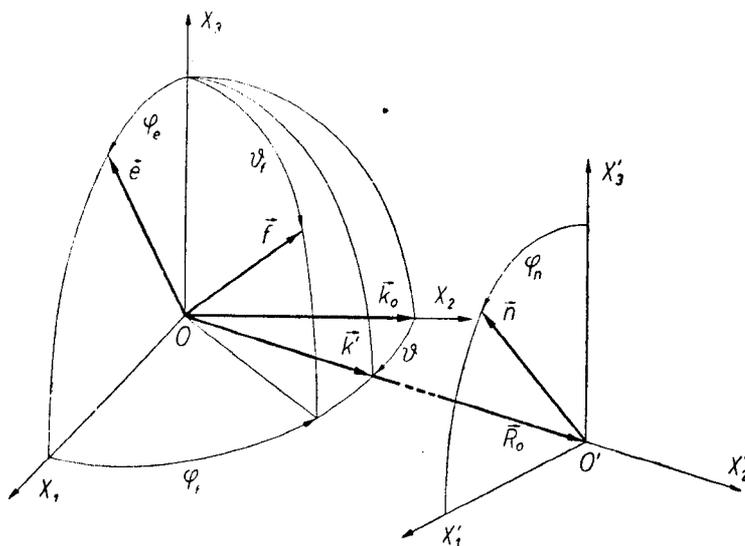


Fig. 2.

Considérons d'abord le degré de dépolarisation de la lumière diffusée librement, c'est-à-dire en absence d'un champ extérieur ($F = 0$). Les vecteurs \mathbf{e} et \mathbf{n} (voir, Fig. 2) qui déterminent les directions des oscillations dans l'onde incidente et l'onde diffusée sont donnés par les équations

$$\mathbf{e} = \mathbf{i}_1 \sin \varphi_e + \mathbf{i}_3 \cos \varphi_e, \quad (3.2)$$

et

$$\mathbf{n} = \mathbf{i}'_1 \sin \varphi_n + \mathbf{i}'_3 \cos \varphi_n, \quad (3.3)$$

où $\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3$ et $\mathbf{i}'_1, \mathbf{i}'_2, \mathbf{i}'_3$ sont les vecteurs unité des axes X_1, X_2, X_3 et X'_1, X'_2, X'_3 des systèmes de coordonnées respectifs.

Puisque $\mathbf{i}_1 \cdot \mathbf{i}'_3 = \mathbf{i}'_1 \cdot \mathbf{i}_3 = 0$, $\mathbf{i}_1 \cdot \mathbf{i}'_1 = \cos \vartheta$, $\mathbf{i}_3 \cdot \mathbf{i}'_3 = 1$, avec (3.2) et (3.3) on aura

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{n} = \cos \varphi_e \cos \varphi_n + \sin \varphi_e \sin \varphi_n \cos \vartheta. \quad (3.4)$$

Pour les oscillations de la lumière diffusée parallèles au plan d'observation $\varphi_n = 90^\circ$, c'est-à-dire $(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 = \sin^2 \varphi_e \cos^2 \vartheta$, et l'éq. (2.11) donne

$$I_{\parallel}(0) = \frac{16\pi^4 I_0}{45\lambda^4 R_0^2} \{5 \sin^2 \varphi_e \cos^2 \vartheta F_{\text{is}} + (3 + \sin^2 \varphi_e \cos^2 \vartheta) F_{\text{anis}}\}. \quad (3.5)$$

De manière analogue, pour les oscillations perpendiculaires, avec $\varphi_n = 0^\circ$ et $(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2 = \cos^2 \varphi_e$, nous avons

$$I_{\perp}(0) = \frac{16\pi^4 I_0}{45\lambda^4 R_0^2} \{5 \cos^2 \varphi_e F_{is} + (3 + \cos^2 \varphi_e) F_{anis}\}. \quad (3.6)$$

En substituant (3.5) et (3.6) dans la définition (3.1), on obtient l'équation générale pour le degré de dépolarisation de la lumière diffusée librement sous l'angle ϑ par rapport au faisceau incident:

$$D_0 = \frac{5 \sin^2 \varphi_e \cos^2 \vartheta F_{is} + (3 + \sin^2 \varphi_e \cos^2 \vartheta) F_{anis}}{5 \cos^2 \varphi_e F_{is} + (3 + \cos^2 \varphi_e) F_{anis}}; \quad (3.7)$$

ici, D_0 est la valeur de D pour $F = 0$.

Nous considérerons des cas spéciaux de cette équation pour différents états de polarisation de la lumière incidente:

i) La lumière incidente est polarisée linéairement, le plan du vecteur électrique étant perpendiculaire à celui d'observation, ce qui correspond à $\varphi_e = 0$; alors, l'éq. (3.7) se réduit à

$$D_0 = \frac{3F_{anis}}{5F_{is} + 4F_{anis}}. \quad (3.8)$$

ii) La lumière incidente est polarisée linéairement, le plan des oscillations du vecteur électrique étant parallèle à celui d'observation. Ce cas étant celui de $\varphi_e = 90^\circ$, l'éq. (3.7) prend la forme

$$D_0 = \frac{5 \cos^2 \vartheta F_{is} + (3 + \cos^2 \vartheta) F_{anis}}{3F_{anis}}. \quad (3.9)$$

iii) La lumière incidente ne présente pas de polarisation. Puisque toutes les directions du vecteur \mathbf{e} dans le plan perpendiculaire au vecteur d'onde \mathbf{k}_0 de la lumière incidente sont également probables, on prendra la valeur moyenne de $\cos^2 \varphi_e$ et $\sin^2 \varphi_e$ pour toutes les valeurs possibles de l'angle φ_e :

$$\overline{\cos^2 \varphi_e} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi_e d\varphi_e = \frac{1}{2}, \quad \overline{\sin^2 \varphi_e} = \frac{1}{2}, \quad (3.10)$$

ce qui mène à la formule (voir, Kielich 1960)

$$D_0 = \frac{5 \cos^2 \vartheta F_{is} + (6 + \cos^2 \vartheta) F_{anis}}{5F_{is} + 7F_{anis}}. \quad (3.11)$$

Si les dimensions des molécules diffusantes sont petites vis-à-vis de la longueur d'onde de la lumière, les facteurs F_{is} et F_{anis} ne dépendront pas de l'angle ϑ et, l'observation de la lumière diffusée s'effectuant sous un angle de $\vartheta = 90^\circ$, les éqs. (3.9) et (3.11) prendront respectivement la forme

$$D_0 = \frac{3F_{anis}}{3F_{anis}} = 1 \quad (3.12)$$

et

$$D_0 = \frac{6F_{\text{anis}}}{5F_{\text{is}} + 7F_{\text{anis}}}. \quad (3.13)$$

Procédons à la discussion du degré de dépolarisation de la lumière diffusée en présence d'un champ extérieur ($F \neq 0$). Conformément à l'équation générale (2.10), le degré de dépolarisation D sera une fonction paire de l'intensité du champ extérieur F (voir, Andrews et Buckingham 1960):

$$D = D_0 + D_2 F^2 + D_4 F^4 + \dots \quad (3.14)$$

où, compte tenu de la définition (3.1), le coefficient D_2 qu'il s'agit de calculer s'exprimera par

$$D_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 D}{dF^2} \right)_{F=0} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{I_{\perp}} \left(\frac{d^2 I_{\parallel}}{dF^2} - \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \frac{d^2 I_{\perp}}{dF^2} \right) \right\}_{F=0}.$$

Avant de poursuivre la discussion du développement en série (3.14), nous tenons à faire la remarque suivante. L'analyse de D_0 que nous venons de faire aura démontré que le degré de dépolarisation de la lumière diffusée librement s'exprime mathématiquement de la manière la plus simple pour le cas où l'observation a lieu perpendiculairement à la direction du faisceau primaire polarisé linéairement avec le plan du vecteur électrique parallèle à celui d'observation.

Le cas précédent conduit encore à l'expression la plus simple pour D même en présence d'un champ extérieur. Compte tenu de la forme très complexe de l'éq. (2.10), les expressions qui en résultent pour D (que nous nous abstenons d'écrire ici) dans les autres cas sont beaucoup plus compliquées.

Le cas dont nous allons poursuivre l'étude est intéressant aussi parce qu'en absence d'un champ extérieur nous avons toujours $I_{\parallel}(0) = I_{\perp}(0)$ (cette condition résulte immédiatement des éqs. (3.5) et (3.6) pour $\varphi_e = 90^\circ$ et $\vartheta = 90^\circ$) tandis qu'en présence d'un tel champ ces composantes présentent généralement des valeurs différentes. Compte tenu de ceci, on écrira le développement en série (3.14) à F^2 près sous la forme suivante:

$$D = 1 + \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{I_{\perp}} \left(\frac{d^2 I_{\parallel}}{dF^2} - \frac{d^2 I_{\perp}}{dF^2} \right) \right\}_{F=0} F^2. \quad (3.15)$$

La configuration du champ extérieur \mathbf{F} dans le référentiel de laboratoire étant celle de la Fig. 2, le vecteur unité \mathbf{f} déterminant la direction et le signe de ce champ sera donné par l'équation

$$\mathbf{f} = \mathbf{i}_1 \sin \vartheta_f \cos \varphi_f + \mathbf{i}_2 \sin \vartheta_f \sin \varphi_f + \mathbf{i}_3 \cos \vartheta_f. \quad (3.16)$$

Afin de calculer ici les composantes I_{\parallel} et I_{\perp} à partir de (2.10), il faut substituer respectivement $\mathbf{e} = \mathbf{i}_1$, $\mathbf{n} = \mathbf{i}_2$ et $\mathbf{e} = \mathbf{i}_1$, $\mathbf{n} = \mathbf{i}_3$ dans les expressions (2.9). Le premier cas donne

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{f} = \sin \vartheta_f \sin \varphi_f, \quad \mathbf{e} \cdot \mathbf{f} = \sin \vartheta_f \cos \varphi_f,$$

par suite de quoi les expressions (2.9) deviennent

$$\begin{aligned} f_1^{\parallel} &= 4, & f_2^{\parallel} &= -1, & g_1^{\parallel} &= 6 + 10 \cos^2 \vartheta_f, \\ g_2^{\parallel} &= 6 - 11 \cos^2 \vartheta_f - 7 \sin^2 \vartheta_f \sin^2 \varphi_f, & g_4^{\parallel} &= -1 - 4 \cos^2 \vartheta_f, \\ g_3^{\parallel} &= -1 - 4 \cos^2 \vartheta_f + 7 \sin^2 \vartheta_f \sin^2 \varphi_f, & g_5^{\parallel} &= -1 + 3 \cos^2 \vartheta_f. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Le deuxième cas conduit à

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{f} = \cos \vartheta_f, \quad \mathbf{e} \cdot \mathbf{f} = \sin \vartheta_f \cos \varphi_f,$$

ce qui nous amène à la forme suivante des expressions (2.9):

$$\begin{aligned} f_1^{\perp} &= 4, & f_2^{\perp} &= -1, & g_1^{\perp} &= 6 + 10 \sin^2 \vartheta_f \sin^2 \varphi_f, \\ g_2^{\perp} &= 6 - 7 \cos^2 \vartheta_f - 11 \sin^2 \vartheta_f \sin^2 \varphi_f, & g_4^{\perp} &= -1 - 4 \sin^2 \vartheta_f \sin^2 \varphi_f, \\ g_3^{\perp} &= -1 + 7 \cos^2 \vartheta_f - 4 \sin^2 \vartheta_f \sin^2 \varphi_f, & g_5^{\perp} &= -1 + 3 \sin^2 \vartheta_f \sin^2 \varphi_f. \end{aligned} \quad (3.18)$$

En substituant (3.17) et (3.18) dans l'équation générale (2.10) et ayant recours au développement en série (3.15), on obtient une expression assez simple, notamment

$$D = 1 - \frac{G_{\text{anis}}}{F_{\text{anis}}} g_f F^2, \quad (3.19)$$

où nous avons introduit les notations suivantes:

$$g_f = \cos^2 \vartheta_f - \sin^2 \vartheta_f \sin^2 \varphi_f, \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} G_{\text{anis}} &= \frac{1}{28} \{ -10 \delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\varrho} \delta_{\lambda\mu} + 4 \delta_{\sigma\tau} (\delta_{\nu\lambda} \delta_{\varrho\mu} + \delta_{\nu\mu} \delta_{\lambda\varrho}) + \\ &+ 11 \delta_{\nu\varrho} (\delta_{\sigma\lambda} \delta_{\tau\mu} + \delta_{\sigma\mu} \delta_{\tau\lambda}) + 4 \delta_{\lambda\mu} (\delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\varrho} + \delta_{\sigma\varrho} \delta_{\tau\nu}) - 3 [\delta_{\sigma\nu} (\delta_{\tau\lambda} \delta_{\varrho\mu} + \delta_{\tau\mu} \delta_{\lambda\varrho}) + \delta_{\sigma\varrho} (\delta_{\tau\lambda} \delta_{\nu\mu} + \delta_{\tau\mu} \delta_{\nu\lambda}) + \\ &+ \delta_{\sigma\lambda} (\delta_{\tau\nu} \delta_{\varrho\mu} + \delta_{\tau\varrho} \delta_{\nu\mu}) + \delta_{\sigma\mu} (\delta_{\tau\nu} \delta_{\varrho\lambda} + \delta_{\tau\varrho} \delta_{\nu\lambda}) \} \langle G_{\sigma\tau\nu\varrho\lambda\mu} \rangle = \frac{1}{28} \Phi_{\sigma\tau\nu\varrho\lambda\mu} \langle G_{\sigma\tau\nu\varrho\lambda\mu} \rangle, \end{aligned} \quad (3.21)$$

F_{anis} étant défini par (2.13).

Une discussion détaillée des grandeurs F_{anis} et G_{anis} , qui définissent la structure moléculaire du milieu diffusant, sera donnée plus loin. A présent nous considérerons le rôle joué dans l'éq. (3.19) par la fonction g_f définissant la configuration du champ extérieur \mathbf{F} par rapport au référentiel de laboratoire. En particulier, pour un vecteur \mathbf{F} du plan $X_2 X_3$, c'est-à-dire pour $\varphi_f = 90^\circ$, on aura à partir de (3.20) les suivantes valeurs numériques de g_f présentant un intérêt spécial:

$$g_f = 2 \cos^2 \vartheta_f - 1 = \begin{cases} 1 & \text{pour } \vartheta_f = 0^\circ \\ 0 & \text{pour } \vartheta_f = 45^\circ, \\ -1 & \text{pour } \vartheta_f = 90^\circ. \end{cases} \quad (3.22)$$

Donc, pour une valeur absolue donnée du quotient $|G_{\text{anis}}/F_{\text{anis}}|$, la variation du degré de dépolarisation de la lumière diffusée

$$\Delta D = D - 1 = - \frac{G_{\text{anis}}}{F_{\text{anis}}} g_f F^2, \quad (3.23)$$

due au champ extérieur intense F pourra être positive, nulle ou négative selon la configuration de ce champ par rapport à la direction de polarisation de la lumière incidente et diffusée. Plus loin nous démontrerons que la grandeur G_{anis} , elle aussi, peut changer de signe selon la structure de la molécule diffusante, en vue de quoi, étant fixée la direction du champ \mathbf{F} , le signe de la variation ΔD nous fournira une information directe sur la structure de la molécule étudiée.

L'équation générale (2.10) conduit pareillement à des expressions pour les autres grandeurs caractérisant l'intensité et la polarisation de la lumière diffusée.

4. Effet d'un champ magnétique sur le degré de dépolarisation

Nous allons considérer le cas lorsque le milieu diffusant se trouve dans un champ magnétique intense H .

Nous ne nous occuperons que du degré de dépolarisation D qui, compte tenu de l'éq. (3.19), s'exprimera par

$$D = 1 - \frac{G_{\text{anis}}}{F_{\text{anis}}} g_h H^2. \quad (4.1)$$

Le facteur G_{anis} est donné par l'expression (3.21) dans laquelle le symbole F devra être remplacé par l'intensité du champ magnétique H . En admettant que le milieu est diamagnétique, le moment dipolaire $\tilde{\mathbf{M}}$ induit par le champ $\tilde{\mathbf{E}}$ en présence de \mathbf{H} s'écrira approximativement

$$\tilde{\mathbf{M}}_\sigma = \sum_{p=1}^N \left\{ \alpha_{\sigma\tau}^{(p)} + \frac{1}{2} \eta_{\sigma\tau;\nu\rho}^{(p)} H_\nu H_\rho + \dots \right\} \tilde{\mathbf{E}}_\tau e^{i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_p}, \quad (4.2)$$

$\alpha_{\sigma\tau}^{(p)}$ étant le tenseur de la polarisabilité optique de la p -ième molécule isolée, et $\eta_{\sigma\tau;\nu\rho}^{(p)}$ — celui de son hyperpolarisabilité due à la deuxième puissance de l'intensité du champ magnétique (voir, Buckingham et Pople 1956).

On écrira l'énergie potentielle totale du système en présence du champ magnétique comme suit:

$$U(\boldsymbol{\tau}^N, \mathbf{H}) = U(\boldsymbol{\tau}^N) - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \{ \chi_{\sigma\tau}^{(p)} H_\sigma H_\tau + \dots \}; \quad (4.3)$$

ici, $\chi_{\sigma\tau}^{(p)}$ désigne le tenseur de la polarisabilité magnétique de la p -ième molécule diamagnétique isolée.

En substituant (4.2) dans l'éq. (2.13) ainsi que (4.2) et (4.3) dans l'éq. (3.21) on a

$$F_{\text{anis}} = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N (3\alpha_{\sigma\tau}^{(p)}\alpha_{\sigma\tau}^{(q)} - \alpha_{\sigma\sigma}^{(p)}\alpha_{\tau\tau}^{(q)}) e^{-is \cdot \mathbf{r}_{pq}} \right\rangle, \quad (4.4)$$

$$G_{\text{anis}} = \frac{1}{28} \Phi_{\sigma\tau\nu\rho\lambda\mu} \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \left\{ \alpha_{\sigma\nu}^{(p)}\eta_{\tau\rho;\lambda\mu}^{(q)} + \eta_{\sigma\nu;\lambda\mu}^{(p)}\alpha_{\tau\rho}^{(q)} + \frac{1}{kT} \sum_{r=1}^N \alpha_{\sigma\nu}^{(p)}\alpha_{\tau\rho}^{(q)}\chi_{\lambda\mu}^{(r)} \right\} e^{-is \cdot \mathbf{r}_{pq}} \right\rangle, \quad (4.5)$$

$\mathbf{r}_{pq} = \mathbf{r}_q - \mathbf{r}_p$ étant le vecteur reliant le centre de la p -ième molécule à celui de la q -ième.

Nous rapportons les composantes des tenseurs $\alpha_{\sigma\tau}^{(p)}$, $\chi_{\nu\rho}^{(q)}$ et $\eta_{\sigma\tau;\nu\rho}^{(q)}$ aux référentiels moléculaires en utilisant les formules de transformation

$$\begin{aligned} \alpha_{\sigma\tau}^{(p)} &= \omega_{\sigma\alpha}^{(p)}\omega_{\tau\beta}^{(p)}\alpha_{\alpha\beta}, & \chi_{\nu\rho}^{(q)} &= \omega_{\nu\gamma}^{(q)}\omega_{\rho\delta}^{(q)}\chi_{\gamma\delta}, \\ \eta_{\sigma\tau;\nu\rho}^{(q)} &= \omega_{\sigma\alpha}^{(q)}\omega_{\tau\beta}^{(q)}\omega_{\nu\gamma}^{(q)}\omega_{\rho\delta}^{(q)}\eta_{\alpha\beta;\gamma\delta}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

dont les coefficients de transformation $\omega_{\sigma\alpha}^{(p)}$, ... $\omega_{\rho\delta}^{(q)}$ sont les cosinus des angles entre les axes du référentiel de laboratoire (X_σ) et les axes des référentiels moléculaires ($X_\alpha^{(p)}$), ... ($X_\delta^{(q)}$).

Avec les formules de transformation (4.6) et les conditions

$$\omega_{\sigma\alpha}^{(p)}\omega_{\sigma\gamma}^{(q)} = \begin{cases} \delta_{\alpha\gamma} & \text{pour } p = q, \\ \omega_{\alpha\gamma}^{(pq)} & \text{pour } p \neq q, \end{cases} \quad (4.7)$$

les expressions des éqs. (4.4) et (4.5) deviennent

$$F_{\text{anis}} = \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\gamma\delta} \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N (3\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\delta}^{(pq)} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}) \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \right\rangle, \quad (4.8)$$

et

$$\begin{aligned} G_{\text{anis}} &= \frac{1}{14} \left\{ 2\alpha_{\alpha\beta}\eta_{\gamma\delta;\epsilon\eta} \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N (9\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\epsilon}^{(pq)}\delta_{\delta\eta} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 3\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\delta}^{(pq)}\delta_{\epsilon\eta} - 3\omega_{\alpha\epsilon}^{(pq)}\omega_{\beta\eta}^{(pq)}\delta_{\gamma\delta} - 3\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\epsilon}\delta_{\delta\eta} + 2\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}\delta_{\epsilon\eta}) \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \right\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{kT} \alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\gamma\delta}\chi_{\epsilon\eta} \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N (9\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\epsilon}^{(pr)}\omega_{\delta\eta}^{(qr)} - 3\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\delta}^{(pq)}\delta_{\epsilon\eta} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 3\omega_{\alpha\epsilon}^{(pr)}\omega_{\beta\eta}^{(pr)}\delta_{\gamma\delta} - 3\delta_{\alpha\beta}\omega_{\gamma\epsilon}^{(qr)}\omega_{\delta\eta}^{(qr)} + 2\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}\delta_{\epsilon\eta}) \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \right\rangle \right\}, \quad (4.9) \end{aligned}$$

$\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}$ étant le cosinus de l'angle entre les axes $X_\alpha^{(p)}$ et $X_\gamma^{(q)}$ des systèmes de coordonnées liés à la p -ième et q -ième molécule du milieu, respectivement.

Si le milieu diffusant ne présente pas de corrélations intermoléculaires, ce qui n'est réalisé strictement que dans un gaz idéal, les expressions (4.8) et (4.9) se réduisent à

$$F_{\text{anis}} = \frac{1}{2} N (3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta}), \quad (4.10)$$

et

$$G_{\text{anis}} = \frac{1}{14} N \left\{ 2(9\alpha_{\alpha\beta}\eta_{\alpha\gamma:\beta\gamma} - 3\alpha_{\alpha\beta}\eta_{\alpha\beta:\gamma\gamma} - 3\alpha_{\alpha\beta}\eta_{\gamma\gamma:\alpha\beta} - 3\alpha_{\alpha\alpha}\eta_{\beta\gamma:\beta\gamma} + 2\alpha_{\alpha\alpha}\eta_{\beta\beta:\gamma\gamma}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{kT} (9\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\gamma}\chi_{\beta\gamma} - 3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta}\chi_{\gamma\gamma} - 6\alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\gamma}\chi_{\beta\gamma} + 2\alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta}\chi_{\gamma\gamma}) \right\}. \quad (4.11)$$

Les expressions que nous venons d'écrire sont valables pour des molécules isolées de symétrie arbitraire. Pour des molécules présentant la symétrie sphérique,

$$\alpha_{\alpha\beta} = \alpha\delta_{\alpha\beta}, \quad \chi_{\gamma\delta} = \chi\delta_{\gamma\delta}, \\ \eta_{\alpha\beta:\gamma\delta} = \eta_{\perp}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \frac{1}{2}(\eta_{\parallel} - \eta_{\perp})(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}), \quad (4.12)$$

et les éqs. (4.10) et (4.11) donnent: $F_{\text{anis}} = 0$, $G_{\text{anis}} = 0$.

Pour le cas des molécules diffusantes de symétrie axiale, on a pareillement (en négligeant l'hyperpolarisabilité des molécules):

$$F_{\text{anis}} = 9\alpha^2\kappa_{\alpha}^2 N, \quad (4.13a)$$

et

$$G_{\text{anis}} = \frac{27}{7kT} \alpha^2\kappa_{\alpha}^2\kappa_{\chi} N, \quad (4.13b)$$

ici, les grandeurs

$$\kappa_{\alpha} = \frac{\alpha_{33} - \alpha_{11}}{3\alpha} \quad \text{et} \quad \kappa_{\chi} = \frac{\chi_{33} - \chi_{11}}{3\chi} \quad (4.14)$$

désignent respectivement l'anisotropie de la polarisabilité optique et magnétique de la molécule, et α , χ — ses polarisabilités moyennes.

On voit que G_{anis} change de signe selon celui de $3\chi\kappa_{\chi}$, l'anisotropie magnétique de la molécule.

En substituant les expressions (4.13) dans (4.1), il vient

$$D = 1 - \frac{3\chi\kappa_{\chi}}{7kT} g_h H^2 \\ = 1 - \frac{3\chi\kappa_{\chi}}{7kT} (\cos^2\vartheta_h - \sin^2\vartheta_h \sin^2\varphi_h) H^2, \quad (4.15)$$

ce qui donne pour $\vartheta_h = 0$,

$$D = 1 - \frac{3\chi\kappa_{\chi}}{7kT} H^2 = 1 - \frac{\chi_{33} - \chi_{11}}{7kT} H^2. \quad (4.16)$$

Nous voyons que la formule (4.15) ou (4.16) permet de déterminer immédiatement la valeur numérique de l'anisotropie magnétique $3\chi\kappa_\alpha = \chi_{33} - \chi_{11}$ et d'établir son signe².

Si le milieu diffusant est tel que l'on n'y peut pas négliger les actions intermoléculaires, il y aura lieu d'avoir recours aux expressions (4.8) et (4.9) qui, dans le cas des molécules de symétrie axiale, deviennent respectivement (dans (4.9), on met $\eta_{\alpha\beta:\gamma\delta} = 0$)

$$F_{\text{anis}} = \frac{9}{2} \alpha^2 \kappa_\alpha^2 \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \right\rangle, \quad (4.17)$$

et

$$G_{\text{anis}} = \frac{27}{14kT} \alpha^2 \kappa_\alpha^2 \chi \kappa_\alpha \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N [9 \cos \theta_{pq} \cos \theta_{pr} \cos \theta_{qr} - 3(\cos^2 \theta_{pq} + \cos^2 \theta_{pr} + \cos^2 \theta_{qr}) + 2] \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \right\rangle, \quad (4.18)$$

θ_{pq} étant l'angle entre les axes de symétrie des molécules p et q .

Avec $\cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} = 1$, ce qui est toujours le cas si les dimensions linéaires des molécules diffusantes sont petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière ($\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \rightarrow 0$), les expressions précédentes pourront être mises sous la forme

$$F_{\text{anis}} = 9\alpha^2 \kappa_\alpha^2 N(1 + B_1 \varrho), \quad (4.19)$$

et

$$G_{\text{anis}} = \frac{27}{7kT} \alpha^2 \kappa_\alpha^2 \chi \kappa_\alpha N(1 + 3B_1 \varrho + C_1 \varrho^2). \quad (4.20)$$

Les coefficients B_1 et C_1 rendent compte des corrélations moléculaires angulaires; ils sont définis de la manière suivante:

$$B_1 = \frac{1}{2V} \iint (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) g^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \quad (4.21)$$

$$C_1 = \frac{1}{2V} \iiint \{9 \cos \theta_{pq} \cos \theta_{pr} \cos \theta_{qr} - 3(\cos^2 \theta_{pq} + \cos^2 \theta_{pr} + \cos^2 \theta_{qr}) + 2\} g^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r) d\tau_p d\tau_q d\tau_r, \quad (4.22)$$

$g^{(2)}(\tau_p, \tau_q)$ et $g^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r)$ étant des fonctions de corrélation pour les interactions à deux et à trois molécules, et $\varrho = N/V$ — le nombre densité des molécules.

En substituant les expressions (4.19) et (4.20) dans (4.1), on obtient la formule suivante pour le degré de dépolarisation de la lumière diffusée, formule valable pour les liquides dont

² Une formule donnée par Rocard (1928) pour $D(H)$ dans un cas analogue contient un coefficient numérique inexact. Notamment, celle-ci étant de la forme $D = 1 - \frac{4(\chi_{33} - \chi_{11})}{21kT} H^2$, le terme en H^2 diffère par un facteur de $4/3$ du terme analogue de la formule (4.16).

les molécules présentent la symétrie axiale :

$$D = 1 - \frac{3\chi\chi_x}{7kT} \left\{ 1 + \frac{2B_1}{1+B_1\rho} \rho + \frac{C_1}{1+B_1\rho} \rho^2 \right\} g_h H^2. \quad (4.23)$$

Si le milieu diffusant n'est pas excessivement condensé, il suffit de ne considérer que les interactions à deux molécules, ce qui réduit (4.23) à la forme suivante :

$$D = 1 - \frac{3\chi\chi_x}{7kT} (1 + 2B_1\rho) g_h H^2. \quad (4.24)$$

Le paramètre intégral des corrélations angulaires B_1 apparaît aussi dans la formule de la constante moléculaire de Cotton-Mouton pour les systèmes condensés (voir, Buckingham et Pople 1956, Kielich 1962) :

$$C_m = \frac{4\pi N}{5kT} \alpha\chi_\alpha\chi\chi_x(1 + B_1\rho). \quad (4.25)$$

5. Effet d'un champ électrique sur le degré de dépolarisation

La composante du moment dipolaire électrique total du volume V en présence d'un champ électrique constant E est définie comme suit :

$$M_\sigma = - \frac{\partial U}{\partial E_\sigma} = \sum_{p=1}^N m_\sigma^{(p)}, \quad (5.1)$$

$m_\sigma^{(p)}$ étant la σ -composante du moment dipolaire électrique total que possède la p -ième molécule en présence du champ électrique \mathbf{E} .

Compte tenu de (3.19), l'équation déterminant l'effet du champ électrique sur le degré de dépolarisation de la lumière diffusée est de la forme

$$D = 1 - \frac{G_{\text{anis}}}{F_{\text{anis}}} g_e E^2, \quad (5.2)$$

où, conformément à (3.21) et aux éqs. (2.2) et (5.1), le facteur G_{anis} est donné par

$$\begin{aligned} G_{\text{anis}} = & \frac{1}{28} \Phi_{\sigma\tau\nu\rho\lambda\mu} \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \left\{ \frac{\partial \tilde{m}_\sigma^{(p)}}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial^3 \tilde{m}_\tau^{(q)*}}{\partial \tilde{E}_\rho \partial E_\lambda \partial E_\mu} + \right. \right. \\ & + \frac{\partial^3 \tilde{m}_\sigma^{(p)}}{\partial \tilde{E}_\nu \partial E_\lambda \partial E_\mu} \frac{\partial \tilde{m}_\tau^{(q)*}}{\partial \tilde{E}_\rho} + \frac{\partial^2 \tilde{m}_\sigma^{(p)}}{\partial \tilde{E}_\nu \partial E_\lambda} \frac{\partial^2 \tilde{m}_\tau^{(q)*}}{\partial \tilde{E}_\rho \partial E_\mu} + \frac{\partial^2 \tilde{m}_\sigma^{(p)}}{\partial \tilde{E}_\nu \partial E_\mu} \frac{\partial^2 \tilde{m}_\tau^{(q)*}}{\partial \tilde{E}_\rho \partial E_\lambda} + \\ & + \frac{1}{kT} \sum_{r=1}^N \left[2 \left(\frac{\partial^2 \tilde{m}_\sigma^{(p)}}{\partial \tilde{E}_\nu \partial E_\lambda} \frac{\partial \tilde{m}_\tau^{(q)*}}{\partial \tilde{E}_\rho} + \frac{\partial \tilde{m}_\sigma^{(p)}}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial^2 \tilde{m}_\tau^{(q)*}}{\partial \tilde{E}_\rho \partial E_\lambda} \right) m_\mu^{(r)} + \frac{\partial \tilde{m}_\sigma^{(p)}}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial \tilde{m}_\tau^{(q)*}}{\partial \tilde{E}_\rho} \frac{\partial m_\lambda^{(+)}}{\partial E_\mu} \right] + \\ & \left. + \frac{1}{k^2 T^2} \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N \frac{\partial \tilde{m}_\sigma^{(p)}}{\partial \tilde{E}_\nu} \frac{\partial \tilde{m}_\tau^{(q)*}}{\partial \tilde{E}_\rho} m_\lambda^{(r)} m_\mu^{(s)} \right\} e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq}} \rangle. \quad (5.3) \end{aligned}$$

Pour des molécules dipolaires, les composantes des moments $\tilde{m}_\sigma^{(p)}$ et $m_\sigma^{(p)}$ pourront être approximées par les développements en série

$$\tilde{m}_\sigma^{(p)} = \left(\alpha_{\sigma\tau}^{(p)} + \beta_{\sigma\tau;\nu}^{(p)} E_\nu + \frac{1}{2} \gamma_{\sigma\tau;\nu\epsilon}^{(p)} E_\nu E_\epsilon + \dots \right) \tilde{E}_\tau, \quad (5.4)$$

et

$$m_\sigma^{(p)} = \mu_\sigma^{(p)} + a_{\sigma\tau}^{(p)} E_\tau + \dots, \quad (5.5)$$

où $\mu_\sigma^{(p)}$ désigne la composante σ du moment dipolaire permanent de la p -ième molécule isolée, $a_{\sigma\tau}^{(p)}$ — le tenseur de la polarisabilité électrique de celle-ci, et $\beta_{\sigma\tau;\nu}^{(p)}$, $\gamma_{\sigma\tau;\nu\epsilon}^{(p)}$ — les tenseurs de son hyperpolarisabilité électrique (voir, Buckingham et Pople 1955).

En substituant (5.4) et (5.5) dans (5.3) et en omettant les termes contenant les hyperpolarisabilités $\beta_{\sigma\tau;\nu}$ et $\gamma_{\sigma\tau;\nu\epsilon}$, nous avons

$$\begin{aligned} G_{\text{anis}}^{or} = & \frac{1}{28kT} \left\{ 2\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\gamma\delta}a_{\epsilon\eta} \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N [9\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\epsilon}^{(pr)}\omega_{\delta\eta}^{(qr)} - 3(\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\delta}^{(pq)}\delta_{\epsilon\eta} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \omega_{\alpha\epsilon}^{(pr)}\omega_{\beta\eta}^{(pr)}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\beta}\omega_{\gamma\epsilon}^{(qr)}\omega_{\delta\eta}^{(qr)}) + 2\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}\delta_{\epsilon\eta}] \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \right\rangle + \right. \\ & \left. + \frac{1}{kT} \alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\gamma\delta}\mu_\epsilon\mu_\eta \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N [9\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\epsilon}^{(pr)}\omega_{\delta\eta}^{(qs)} + 9\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\eta}^{(ps)}\omega_{\delta\epsilon}^{(qr)} - \right. \right. \\ & \left. \left. - 6(\omega_{\alpha\gamma}^{(pq)}\omega_{\beta\delta}^{(pq)}\omega_{\epsilon\eta}^{(rs)} + \delta_{\alpha\beta}\omega_{\gamma\epsilon}^{(qr)}\omega_{\delta\eta}^{(qs)} + \omega_{\alpha\epsilon}^{(pr)}\omega_{\beta\eta}^{(ps)}\delta_{\gamma\delta}) + 4\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}\omega_{\epsilon\eta}^{(rs)}] \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \right\rangle \right\}. \quad (5.6) \end{aligned}$$

La grandeur G_{anis}^{or} rend compte de l'effet d'orientation moléculaire dû à l'action du champ électrique sur le milieu diffusant.

Dans le cas d'un gaz idéal, l'expression précédente se réduit à

$$\begin{aligned} G_{\text{anis}}^{or} = & \frac{N}{14kT} \left\{ (9\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\gamma}\alpha_{\beta\gamma} - 3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\gamma\gamma} - 6\alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\gamma}\alpha_{\beta\gamma} + 2\alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta}\alpha_{\gamma\gamma}) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{kT} (9\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\gamma}\mu_\beta\mu_\gamma - 3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta}\mu_\gamma\mu_\gamma - 6\alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\gamma}\mu_\beta\mu_\gamma + 2\alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta}\mu_\gamma\mu_\gamma) \right\}. \quad (5.7) \end{aligned}$$

ce qui donne pour des molécules ayant la symétrie axiale

$$G_{\text{anis}} = \frac{9}{7kT} \alpha^2 \kappa_a^2 N \left(3a\kappa_a + \frac{\mu^2}{kT} \right). \quad (5.8)$$

En substituant (4.12) et (5.8) dans (5.2), on a

$$D = 1 - \frac{1}{7kT} \left(3a\kappa_a + \frac{\mu^2}{kT} \right) g_\epsilon E^2. \quad (5.9)$$

Pour $\vartheta_\epsilon = 0^\circ$, cette formule devient, pour des molécules non-dipolaires,

$$D = 1 - \frac{3a\kappa_a}{7kT} E^2 = 1 - \frac{a_{33} - a_{11}}{7kT} E^2. \quad (5.10)$$

Ici encore, la formule de Rocard (1928) diffère de la nôtre par un facteur de 4/3 dans le terme en E^2 (cf. note 2).

Cette formule permet de déterminer immédiatement la valeur et le signe de l'anisotropie électrique de la molécule.

Pour des liquides dont les molécules présentent la symétrie axiale, l'éq. (5.6) donne

$$\begin{aligned}
 G_{\text{anis}}^{\text{or}} = \frac{9\alpha^2\kappa_a^2}{28kT} & \left\{ 6a\kappa_a \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N [9 \cos \theta_{pq} \cos \theta_{pr} \cos \theta_{qr} - 3(\cos^2 \theta_{pq} + \cos^2 \theta_{pr} + \right. \right. \\
 & + \cos^2 \theta_{qr}) + 2] \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \rangle + \frac{\mu^2}{kT} \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N [9 \cos \theta_{pq} (\cos \theta_{pr} \cos \theta_{qs} + \right. \\
 & + \cos \theta_{qr} \cos \theta_{ps}) - 6(\cos^2 \theta_{pq} \cos \theta_{rs} + \cos \theta_{pr} \cos \theta_{ps} + \cos \theta_{qr} \cos \theta_{qs}) + \\
 & \left. \left. + 4 \cos \theta_{rs}] \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \right\rangle \right\}. \quad (5.11)
 \end{aligned}$$

A présent, nous allons prendre en considération l'effet de déformation moléculaire produit dans le milieu diffusant par l'action immédiate d'un champ électrique intense sur les orbitales électroniques des molécules et leurs liaisons atomiques. Afin de simplifier le problème, nous considérerons cet effet pour le cas des molécules présentant la symétrie axiale, car alors les composantes tensorielles μ_σ , $\alpha_{\sigma\tau}$, $\beta_{\sigma\tau;\nu}$ et $\gamma_{\sigma\tau;\nu\varrho}$ s'expriment de la manière suivante si l'on a recours à des formules de transformation analogues à (4.6):

$$\begin{aligned}
 \mu_\sigma^{(\rho)} &= \mu\omega_{\sigma 3}^{(\rho)}, \quad \alpha_{\sigma\tau}^{(\rho)} = \alpha\{(1-\kappa_\alpha)\delta_{\sigma\tau} + 3\kappa_\alpha\omega_{\sigma 3}^{(\rho)}\omega_{\tau 3}^{(\rho)}\}, \\
 \beta_{\sigma\tau;\nu}^{(\rho)} &= \beta\{(1-\kappa_\beta)\delta_{\sigma\tau} + 3\kappa_\beta\omega_{\sigma 3}^{(\rho)}\omega_{\tau 3}^{(\rho)}\}\omega_{\nu 3}^{(\rho)}, \\
 \gamma_{\sigma\tau;\nu\varrho}^{(\rho)} &= \frac{1}{3}\gamma(1-\kappa_\gamma)(\delta_{\sigma\tau}\delta_{\nu\varrho} + \delta_{\sigma\nu}\delta_{\tau\varrho} + \delta_{\sigma\varrho}\delta_{\tau\nu}) + \frac{1}{2}\gamma\kappa_\gamma(\delta_{\sigma\tau}\omega_{\nu 3}^{(\rho)}\omega_{\varrho 3}^{(\rho)} + \delta_{\tau\nu}\omega_{\sigma 3}^{(\rho)}\omega_{\varrho 3}^{(\rho)} \\
 & + \delta_{\nu\varrho}\omega_{\sigma 3}^{(\rho)}\omega_{\tau 3}^{(\rho)} + \delta_{\sigma\varrho}\omega_{\tau 3}^{(\rho)}\omega_{\nu 3}^{(\rho)} + \delta_{\sigma\nu}\omega_{\tau 3}^{(\rho)}\omega_{\varrho 3}^{(\rho)} + \delta_{\tau\varrho}\omega_{\sigma 3}^{(\rho)}\omega_{\nu 3}^{(\rho)}), \quad (5.12)
 \end{aligned}$$

où les grandeurs

$$\kappa_\beta = \frac{\beta_{33;3} - \beta_{11;3}}{3\beta}, \quad \kappa_\gamma = \frac{\gamma_{3333} - \gamma_{1111}}{3\gamma} \quad (5.13)$$

constituent une mesure de l'anisotropie de l'hyperpolarisabilité de la molécule isolée, tandis que

$$\beta = \frac{1}{3}(\beta_{33;3} + 2\beta_{11;3}) \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{1}{3}(\gamma_{3333} + 2\gamma_{1111}) \quad (5.14)$$

sont les hyperpolarisabilités moyennes de celle-ci.

En substituant les développements en série (5.4) et (5.5) dans (5.3) et en ayant recours aux formules de transformation (5.12), on a

$$G_{\text{anis}} = G_{\text{anis}}^{\text{def}} + G_{\text{anis}}^{\text{or}}, \quad (5.15)$$

où $G_{\text{anis}}^{\text{or}}$ est donné par (5.11), tandis que la grandeur $G_{\text{anis}}^{\text{def}}$ rendant compte de l'effet de déformation moléculaire se présente sous la forme suivante:

$$\begin{aligned}
 G_{\text{anis}}^{\text{def}} = & \frac{3}{28} \left\{ 14\alpha\gamma\kappa_a\kappa_\gamma \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N (3 \cos^2 \theta_{pq} - 1) \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \right\rangle + \right. \\
 & + 6\beta^2\kappa_\beta^2 \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N (3 \cos^2 \theta_{pq} + 1) \cos \theta_{pq} \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \right\rangle + \\
 & + \frac{6}{kT} \alpha\beta\kappa_a\kappa_\beta\mu \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N (3 \cos^2 \theta_{pq} + 3 \cos \theta_{pq} - 2) \times \right. \\
 & \left. \left. (\cos \theta_{pr} + \cos \theta_{qr}) \cos \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{pq} \right\rangle \right\}. \tag{5.16}
 \end{aligned}$$

Avec les fonctions moléculaires et compte tenu de (5.11) et (5.16), l'éq. (5.15) pourra s'écrire comme suit:

$$\begin{aligned}
 G_{\text{anis}} = & \frac{3}{7} N \left\{ 7\alpha\kappa_a\gamma\kappa_\gamma(1 + B_1\varrho) + 6\beta^2\kappa_\beta^2(1 + B_3\varrho) + \right. \\
 & + \frac{12}{kT} \alpha\kappa_a\beta\kappa_\beta\mu [1 + (B_1 + B_2 + B_3)\varrho + C_3\varrho^2] + \\
 & + \frac{9}{kT} \alpha^2\kappa_a^2\mu\kappa_a(1 + 3B_1\varrho + C_1\varrho^2) + \frac{3}{k^2T^2} \alpha^2\kappa_a^2\mu^2 [1 + \\
 & \left. + (3B_1 + 2B_2 + 2B_3)\varrho + (C_1 + C_2 + 4C_3)\varrho^2 + D_1\varrho^3] \right\}, \tag{5.17}
 \end{aligned}$$

où, en outre des paramètres B_1 et C_1 définis par (4.21) et (4.22), nous avons introduit les suivants paramètres intégraux des corrélations angulaires:

$$\begin{aligned}
 B_2 = & \frac{1}{V} \iint \cos \theta_{pq} g^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \\
 B_3 = & \frac{1}{4V} \iint (3 \cos^2 \theta_{pq} + 1) \cos \theta_{pq} g^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \tag{5.18} \\
 C_2 = & \frac{1}{2V} \iiint (3 \cos \theta_{pq} \cos \theta_{pr} - \cos \theta_{qr}) g^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r) d\tau_p d\tau_q d\tau_r, \\
 C_3 = & \frac{1}{8V} \iiint (3 \cos^2 \theta_{pq} + 3 \cos \theta_{pq} - 2) (\cos \theta_{pr} + \cos \theta_{qr}) g^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r) d\tau_p d\tau_q d\tau_r, \\
 D_1 = & \frac{1}{4V} \iiint \{ 9 \cos \theta_{pq} (\cos \theta_{pr} \cos \theta_{qs} + \cos \theta_{qr} \cos \theta_{ps}) - \\
 & - 6(\cos^2 \theta_{pq} \cos \theta_{rs} + \cos \theta_{pr} \cos \theta_{ps} + \cos \theta_{qr} \cos \theta_{qs}) + \\
 & + 4 \cos \theta_{rs} \} g^{(4)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r, \tau_s) d\tau_p d\tau_q d\tau_r d\tau_s. \tag{5.19}
 \end{aligned}$$

Dans le cas d'un gaz idéal, tous les paramètres des corrélations angulaires disparaissent, et l'expression (5.17) se réduit à

$$G_{\text{anis}} = \frac{3}{7} N \left\{ 7\alpha\alpha_a\gamma\alpha_\gamma + 6\beta^2\alpha_\beta^2 + \frac{12}{kT} \alpha\alpha_a\beta\alpha_\beta\mu + \frac{9}{kT} \alpha^2\alpha_a^2\alpha\alpha_a + \frac{3}{k^2T^2} \alpha^2\alpha_a^2\mu^2 \right\}. \quad (5.20)$$

Pour des liquides non-dipolaires, l'éq. (5.2) donne avec (4.19) et (5.17)

$$D = 1 - \left\{ \frac{\gamma\alpha_\gamma}{\alpha\alpha_a} + \frac{3\alpha\alpha_a}{7kT} \left(1 + \frac{2B_1}{1+B_1\rho} \rho + \frac{C_1}{1+B_1\rho} \rho^2 \right) \right\} g_e E^2. \quad (5.21)$$

En omettant ici le petit terme ne dépendant pas de la température, nous pouvons écrire approximativement

$$D = 1 - \frac{3\alpha\alpha_a}{7kT} (1 + 2B_1\rho) g_e E^2. \quad (5.22)$$

Pour des liquides fortement dipolaires, on pourra négliger tous les termes relevant de l'hyperpolarisabilité des molécules dans l'éq. (5.17), ce qui donne D sous la forme suivante:

$$D = 1 - \frac{1}{7kT} \left\{ 3\alpha\alpha_a \left(1 + \frac{2B_1}{1+B_1\rho} \rho + \frac{C_1}{1+B_1\rho} \rho^2 \right) + \frac{\mu^2}{kT} \left(1 + 2 \frac{B_1+B_2+B_3}{1+B_1\rho} \rho + \frac{C_1+C_2+4C_3}{1+B_1\rho} \rho^2 + \frac{D_1}{1+B_1\rho} \rho^3 \right) \right\} g_e E^2. \quad (5.23)$$

Les paramètres de corrélation B_1 , B_2 et C_1 apparaissent aussi dans la formule de la constante moléculaire de Kerr³:

$$K_m = \frac{4\pi}{45} N \left\{ 5\gamma + \frac{6}{kT} \beta\alpha_\beta\mu(1+B_2\rho) + \frac{9}{kT} \alpha\alpha_a\alpha\alpha_a(1+B_1\rho) + \frac{3}{k^2T^2} \alpha\alpha_a\mu^2 [1 + (B_1+2B_2)\rho + C_2\rho^2] \right\}. \quad (5.24)$$

6. Discussion et conclusions

En introduisant dans (4.15) la constante moléculaire de Cotton-Mouton d'un gaz

$$C_m = \frac{4\pi N}{5kT} \alpha\alpha_a\chi\alpha_\gamma \quad (6.1)$$

on obtient (Kielich 1963)

$$D = 1 - \frac{15C_m}{28\pi N\alpha\alpha_a} g_h H^2. \quad (6.2)$$

³ L'expression (5.24) pour la constante K_m résulte immédiatement d'une formule obtenue précédemment par Pickara et Kielich (1958).

A partir de cette formule, nous évaluerons l'effet d'un champ magnétique sur le degré de dépolarisation de la lumière diffusée par le benzène sous forme de vapeur. A $t = 20^\circ\text{C}$, nous avons $C_m = 335 \cdot 10^{-17}$ (König 1938) et $3\alpha\kappa_a = -5,96 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, et l'éq. (6.2) donne

$$D = 1 + 4,7 \times 10^{-17} g_n H^2.$$

D'après des évaluations dues à Andrews et Buckingham (1960), des variations du degré de dépolarisation de l'ordre de 10^{-6} sont encore décelables expérimentalement. Donc, pour le benzène, de telles variations seraient réalisables avec un champ magnétique de $H = 10^5 \text{ Oe}$.

Dans le cas d'un champ électrique extérieur nous pouvons exprimer (5.9) de la manière suivante:

$$D = 1 - \frac{15K_m}{28\pi N\alpha\kappa_a} g_e E^2, \quad (6.3)$$

où

$$K_m = \frac{4\pi N}{15kT} \alpha\kappa_a \left(3\alpha\kappa_a + \frac{\mu^2}{kT} \right) \quad (6.4)$$

est la constante moléculaire de Kerr pour un gaz consistant de molécules de symétrie axiale. Pour le benzène, on a ⁴ $K_m = 154 \times 10^{-12}$, et l'éq. (6.3) donne

$$D = 1 + 22 \times 10^{-12} g_e E^2.$$

Pareillement, pour le CS_2 on a $K_m = 427 \times 10^{-12}$, $3\alpha\kappa_a = 9,6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, donc

$$D = 1 - 37 \times 10^{-12} g_e E^2.$$

On voit que dans les gaz non-dipolaires on peut s'attendre à des variations de D de l'ordre de 10^{-5} avec un champ électrique dont l'intensité serait de $E = 10^3 \text{ u.e.s.}$

Pour le CHCl_3 et le nitrobenzène on a respectivement $K_m = -235 \times 10^{-12}$, $3\alpha\kappa_a = -2,33 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ et $K_m = 11\,988 \times 10^{-12}$, $3\alpha\kappa_a = 7,3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, et l'éq. (6.3) conduit à des valeurs de

$$D = 1 - 80 \times 10^{-12} g_e E^2, \quad \text{pour le } \text{CHCl}_3,$$

$$D = 1 - 1380 \times 10^{-12} g_e E^2, \quad \text{pour le } \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2.$$

Ainsi, dans les gaz dipolaires on doit s'attendre à des variations expérimentales du degré de dépolarisation plus grandes que dans les gaz non-dipolaires, ce qui était évident. Un effet d'une envergure particulièrement importante pourra avoir lieu dans des milieux fortement dipolaires, comme la vapeur de nitrobenzène. On s'attendra à des effets encore plus considérables dans les liquides; toutefois, dans ce cas les évaluations numériques deviennent plus difficiles car nous ne connaissons pas tous les paramètres entrant dans les corrélations angulaires des molécules.

⁴ Les valeurs de K_m que nous utilisons ici sont pour $t = 20^\circ\text{C}$ et $\lambda = 5460 \text{ \AA}$; nous les avons trouvés chez H. A. Stuart, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik (Leipzig) Bd. 10/III (1939). C'est d'après ce même travail que nous citons les valeurs des polarisabilités optiques des molécules.

Ces quelques évaluations numériques auront suffi pour démontrer que, bien que théoriquement possibles, des mesures de l'effet d'un champ électrique ou magnétique sur la diffusion moléculaire de la lumière dans les conditions normales présenteraient pour le moment de grandes difficultés d'ordre pratique. Il serait possible d'obtenir des résultats positifs en effectuant les mesures à des températures très basses, lorsque l'orientation des molécules anisotropes ou dipolaires s'améliore, ce qui peut donner lieu à des effets particulièrement considérables. Pourtant, dans ce cas-ci, il serait nécessaire de modifier la présente théorie en tenant compte, entre autres, des états quantiques des molécules.

Malgré des difficultés très importantes, les effets considérés ici ont le mérite de rendre possible la détermination immédiate de la valeur numérique ainsi que du signe de l'anisotropie électrique ou magnétique de la molécule isolée, ce qui n'est pas le cas pour d'autres effets accessibles aux mesures, comme p.ex. l'effet de Kerr ou de Cotton-Mouton. On sait bien qu'à partir de ces deux effets dans les gaz on n'obtient que des valeurs de l'anisotropie électrique ou magnétique jointes à celles de l'anisotropie optique de la molécule. Enfin, nous tenons à faire ressortir que les mesures de l'effet d'un champ électrique ou magnétique sur la diffusion de la lumière pourront apporter des renseignements sur la déformation non-linéaire (l'hyperpolarisabilité) des atomes et des molécules.

L'auteur tient à remercier M. le Professeur Dr. A. Piekara de ses discussions ainsi que d'avoir lu le manuscrit. L'auteur remercie M. K. Flatau d'avoir traduit ce travail en français.

TRAVAUX CITÉS

- Andrews, A. L. et Buckingham, A. D., *Molecular Phys.*, **3**, 183 (1960).
 Buckingham, A. D. et Pople, J. A., *Proc. Phys. Soc. London*, **A 68**, 910 (1955); **B 69**, 1133 (1956).
 Kielich, S., *Acta phys. Polon.*, **19**, 149, 573, 711 (1960); *Bulletin de la Société des Amis des Sciences et des Lettres de Poznań, Série B*, **16**, 69 (1960/61); *Acta phys. Polon.*, **22**, 229 (1962); **23**, 321 (1963).
 König, H., *Ann. Phys. (Leipzig)*, **31**, 289 (1938).
 Piekara, A. et Kielich, S., *J. chem. Phys.*, **29**, 1297 (1958).
 Sadron, Ch., *J. Polymer. Sci.*, **12**, 69 (1954).⁵
 Rocard, J., *Ann. Phys. (France)*, **10**, 472 (1928).
 Wippler, C. et Benoit, H., *Macromol. Chem.*, **13**, 7 (1954).⁵

⁵ Ces travaux n'ont été accessibles à l'auteur que dans les traductions en langue russe publiées dans *Problemy Sovremennoi Fiziki*, **5** (1955).