

SUR LES PROPRIÉTÉS TENSORIELLES DES MOLÉCULES DANS LES CHAMPS ÉLECTROMAGNÉTIQUES STATIQUES INTENSES

PAR S. KIELICH

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

(Reçu 5 mai, 1966)

En utilisant un formalisme tensoriel général et compact, on a calculé les éléments matriciels diagonaux du moment électrique ou magnétique 2^n -polaire d'une molécule soumise à l'effet des champs électromagnétiques statiques intenses. Les calculs furent effectués dans les approximations du premier, deuxième et troisième ordre du calcul des perturbations de la mécanique quantique. De pareils calculs de l'énergie de la molécule perturbée furent effectués dans l'approximation jusqu'au quatrième ordre, et on a trouvé une relation générale entre l'énergie d'ordre $(p+1)$ et le moment d'ordre p de l'approximation. En outre, on a obtenu des expressions quantiques-mécaniques pour les éléments matriciels diagonaux des polarisabilités multipolaires de premier, deuxième et troisième ordre des molécules multipolaires. Le formalisme proposé sert pour le calcul de différents effets non-linéaires dont l'étude permet d'obtenir des informations directes sur les multipôles moléculaires permanents et induits qui déterminent les propriétés tensorielles des molécules dans des champs électromagnétiques intenses. On donne une discussion basée sur le cas des variations du tenseur de la perméabilité électrique d'un gaz dues à un champ électrique intense homogène, au gradient d'un champ électrique, ou au gradient d'un gradient de champ électrique. En outre, on a considéré les variations non-linéaires du tenseur de la perméabilité électrique produites par des champs magnétiques intenses. Ces effets, bien que de faibles valeurs, pourront être mesurés, au moins en partie, dans des conditions expérimentales appropriées, ce qui rendra directement accessibles des données sur les variations des propriétés électriques et magnétiques des molécules, dues à un champ électrique ou magnétique du degré respectif.

1. Introduction

On sait que les dipôles électriques subissent une orientation dans un champ électrique homogène d'intensité \mathbf{E} , les quadropôles électriques — sous l'effet du gradient d'un champ électrique $\nabla\mathbf{E}$, les octopôles électriques — sous celui d'un gradient de gradient de champ électrique $\nabla\nabla\mathbf{E}$, et qu'en général un 2^n -pôle électrique réagit avec un champ électrique du n -ième degré, $\mathbf{E}^{(n)} = \nabla^{n-1}\mathbf{E}$. Les effets d'interaction entre les multipôles électriques des molécules et les champs électriques de degré approprié peuvent être enregistrés en mesurant

* Adresse: Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Katedra Fizyki Molekularnej, Poznań, ul. Grunwaldzka 6, Polska.

p. ex. la perméabilité électrique ou optique du milieu étudié. En suivant cette procédure, on obtient des informations directes concernant les valeurs des dipôles [1] ou des quadripôles moléculaires [2—4]. Les effets dus à l'orientation des dipôles moléculaires sont faciles à mesurer déjà dans des champs électriques faibles; ceux d'orientation quadripolaire sont proportionnellement plus petits, mais ils furent quand même mesurés récemment [5]. Lorsqu'il s'agit des effets des octopôles ou des hexadécapôles moléculaires, ils sont tellement petits que leur enregistrement en utilisant les techniques actuelles n'est pas encore possible avec une exactitude satisfaisante [6].

Dans un champ électrique homogène, en outre de subir un effet d'orientation, la molécule dipolaire subit une polarisation plus ou moins considérable. Aussi longtemps que l'intensité E du champ électrique reste basse, sa polarisabilité dipolaire est constante (indépendante de E), mais dès que l'intensité du champ E devient suffisamment grande la polarisabilité devient une fonction de E . Afin de tenir compte de cette différence, on distingue entre la polarisabilité dipolaire à champ bas ("small-field"), dite linéaire, et les polarisabilités à champs intenses ("strong-field"), dites non-linéaires [7, 8] ou hyperpolarisabilités [9, 10]. En outre, la polarisabilité diélectrique peut changer sous l'effet d'un champ électrique non-homogène, et surtout sous celui d'un gradient de champ [3]. D'ailleurs, une molécule quadripolaire ou octopolaire se polarise dans un champ électrique homogène [11] ainsi que dans un champ inhomogène.

Ainsi, une molécule dipolaire ayant le moment électrique μ permanent présentera, dans un champ électrique homogène d'intensité E , un moment électrique total qui est donné par le développement en série [8, 10]

$$m = \mu + a \cdot E + \frac{1}{2} b : EE + \frac{1}{6} c : EEE + \dots,$$

où a est le tenseur de polarisabilité diélectrique dipolaire, tandis que b et c sont des tenseurs de la polarisabilité non-linéaire ou hyperpolarisabilité de la molécule dipolaire.

Pareillement, à supposer qu'en l'absence du champ elle présente le moment quadripolaire Θ , son moment quadripolaire total dans un champ électrique généralement inhomogène sera [3, 4]

$$Q = \Theta + A \cdot E + \frac{1}{2} B : EE + \frac{1}{3} C : \nabla E + \dots,$$

où A est le tenseur de la polarisabilité quadripolaire due au champ homogène, B — le tenseur de l'hyperpolarisabilité quadripolaire due au carré du champ homogène, et C — le tenseur de la polarisabilité quadripolaire induite par le gradient du champ électrique.

Si, en outre d'un champ électrique homogène, la molécule se trouve en présence d'un gradient de champ électrique, il y aura lieu d'ajouter le moment dipolaire induit suivant au moment m défini précédemment:

$$m' = \frac{1}{3} A : \nabla E + \frac{1}{3} B : E \nabla E + \dots$$

Le calcul théorique des moments électriques multipolaires ainsi que des polarisabilités ou hyperpolarisabilités des molécules à partir des fonctions d'onde connues présente de grandes difficultés et n'a été effectué que pour quelques cas simples. Notamment, pour l'hydrogène moléculaire on a calculé les valeurs exactes du moment quadrupolaire [12] ainsi que de l'hyperpolarisabilité dipolaire [13] et quadrupolaire [11]. Les polarisabilités atomiques quadrupolaires par rapport au gradient de champ furent discutées et calculées par différents auteurs [14, 15], ce qui a été fait aussi pour les polarisabilités atomiques d'ordre plus élevé [16—19]. En particulier, on trouvera dans [18] une discussion détaillée des méthodes servant à calculer les polarisabilités atomiques, avec des Tableaux des valeurs des polarisabilités dipolaires et quadrupolaires et une liste complète de la Littérature. En outre, on a effectué des calculs approximatifs du moment quadrupolaire pour quelques molécules di- et tri-atomiques simples [20].

Dans cette situation, il y aura un intérêt tout particulier à recueillir les informations que peut donner l'étude des phénomènes dans lesquelles se manifeste l'effet direct ou indirect du champ électrique extérieur sur les propriétés optiques ou électriques des molécules. De tels phénomènes sont: la variation de la perméabilité électrique ou optique sous l'effet du carré d'un champ électrique homogène [1, 7] ou sous celui d'un gradient de champ électrique [2—4], ainsi que la diffusion moléculaire de la lumière en présence d'un champ homogène intense [21—23] ou d'un gradient de champ électrique [24].

Toutefois, il y a de nombreux cas où il est plus facile d'obtenir des informations sur les quadrupôles et octopôles moléculaires à partir de l'étude des deuxièmes coefficients viriels des phénomènes dans lesquels apparaissent les interactions moléculaires du type quadrupolaire ou octopolaire [25—30].

Mais c'est surtout depuis l'avènement des lasers, dont la lumière fait intervenir des champs électriques d'une intensité très grande, que nos moyens de recueillir des informations directes sur les propriétés non-linéaires des atomes et des molécules par l'étude de différents effets optiques non-linéaires se sont élargis d'une manière particulière.

Dans le présent travail nous admettons qu'en absence d'un champ électrique extérieur la molécule possède un moment électrique 2^n -polaire $M_e^{(n)}$ et que, sous l'action d'un tel champ, elle acquiert en outre des moments 2^n -polaires du premier ordre $M_e^{(n)}$ ⁽¹⁾, du deuxième ordre $M_e^{(n)}$ ⁽²⁾, du troisième $M_e^{(n)}$ ⁽³⁾, etc. Ces moments multipolaires induits sont calculés sur la base du calcul des perturbations de la mécanique quantique dans l'approximation du troisième ordre. Afin que les formules reliant les moments des différents ordres et les champs électriques qui les induisent soient lisibles, simples et générales, nous employons un formalisme tensoriel compact [31, 32]. Nous avons aussi calculé l'énergie de la molécule en présence d'un champ électrique jusqu'aux termes du quatrième ordre de la théorie des perturbations, et nous avons trouvé une relation entre l'énergie d'ordre $(p+l)$ et le moment électrique multipolaire d'ordre p . De manière analogue, le formalisme que nous développons permet de représenter les propriétés magnétiques des molécules possédant, en général, un moment magnétique 2^n -polaire $M_m^{(n)}$ ainsi que des moments d'ordre plus élevé induits par un champ magnétique. Les équations que nous dérivons pour les moments multipolaires et l'énergie de la molécule permettent de calculer les différents effets non-linéaires, y compris les change-

ments de la perméabilité diélectrique induits dans le milieu par un champ électrique de degré quelconque.

Comme notre but consiste à obtenir des informations autant exactes que possible concernant les multipôles électriques et les polarisabilités des molécules isolées, nous restreindrons nos calculs aux seuls milieux gazeux où les interactions sont nulles ou négligeables. En principé, l'effet des interactions moléculaires sur les polarisabilités multipolaires des molécules est accessible au calcul, mais les résultats sont très complexes et rendraient difficile l'analyse correcte des propriétés non-linéaires des molécules. Des calculs complets de ce genre n'ont été effectués jusqu'à présent que pour le cas de la polarisabilité linéaire dipolaire des molécules isotropiques [31].

2. Bases de la théorie

Considérons un système microscopique (une molécule) consistant de particules de masses m_i et de charges électriques e_i . Introduisons un système de coordonnées x, y, z avec origine dans un point quelconque au-dedans du système des particules. Soient \mathbf{r}_i les rayons-vecteurs des particules par rapport à l'origine des coordonnées. A supposer que la molécule se trouve dans un champ statique électromagnétique extérieur, son hamiltonien total sera donné, dans l'approximation non-relativiste, par l'équation suivante (dans ces considérations préliminaires, nous ne tenons pas compte des interactions entre les spins des particules et les champs):

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ \frac{1}{2m_i} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}_i \right)^2 + e_i \varphi_i \right\}, \quad (1)$$

où \mathbf{p}_i est le moment généralisé de la i -ième particule de la molécule, tandis que φ_i et \mathbf{A}_i sont les potentiels scalaire et vectoriel du champ électromagnétique dans le point occupé par la i -ième particule.

En suivant un procédé bien connu, on peut remplacer la fonction d'Hamilton (1) par la somme de l'hamiltonien non-perturbé \mathcal{H}_0 et de l'hamiltonien de perturbation V lié aux potentiels φ et \mathbf{A} du champ électromagnétique:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V. \quad (2)$$

Admettons que le champ extérieur ne varie que peu dans la région occupée par les particules qui composent la molécule, et que par conséquent les potentiels φ_i et \mathbf{A}_i qui agissent à l'endroit de la i -ième particule pourront être développés en série de puissances de \mathbf{r}_i . Ensuite, l'hamiltonien V de perturbation ou d'interaction (en négligeant le terme $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}_i$ de (1)) pourra être décomposé en un terme qui rend compte de l'action du champ électrique, V_e , et un terme lié à celle du champ magnétique, V_m :

$$V = V_e + V_m. \quad (3)$$

La fonction d'Hamilton d'interaction entre la molécule et le champ électrique s'exprime par le développement en série suivant [32, 34]

$$V_e = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^n n!}{(2n)!} \mathbf{M}_e^{(n)} [n] \mathbf{E}^{(n)}, \quad (4)$$

où

$$\mathbf{M}_e^{(n)} = \sum_i e_i r_i^n \mathbf{Y}_i^{(n)} \quad (5)$$

définit le moment électrique 2ⁿ-polaire permanent de la molécule, et

$$\mathbf{E}^{(n)} = -\{\nabla^n \varphi(r_i)\}_0 \quad (6)$$

donne l'intensité du champ électrique du *n*-ième degré à l'origine des coordonnées. Le symbole $[n]$ dans (4) désigne une contraction *n*-tuple des tenseurs $\mathbf{M}_e^{(n)}$ et $\mathbf{E}^{(n)}$, et ∇ est l'opérateur de dérivation. L'opérateur $\mathbf{Y}^{(n)}$ de la définition (5) est donné comme suit

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_i^{(n)} = & \frac{1}{n! r_i^n} \{ (2n-1)!! r_{i1} r_{i2} \dots r_{in} - (2n-3)!! r_i^2 \sum U_{12} r_{i3} \dots r_{in} + \dots + \\ & + (-1)^k (2n-2k-1)!! r_i^{2k} \sum U_{12} \dots U_{2k-1,2k} r_{i2k+1} \dots r_{in} + \dots \}, \quad (7) \end{aligned}$$

où U_{12} est le tenseur-unité de rang 2, tandis que $\sum U_{12} r_{i3} \dots r_{in}$, ..., *etc.* sont les sommes de termes qu'on obtient à partir de celui que nous venons d'écrire par interchangement des indices 1, 2, ..., *n*, le nombre de ces termes dans la dernière somme de (7) étant égal à $n!/2^k k! (n-2k)!$. Les composantes de l'opérateur $\mathbf{Y}^{(n)}$ sont des fonctions sphériques harmoniques; en particulier, si le système de charges présente *n* axes polaires qui coïncident, les composantes de $\mathbf{Y}^{(n)}$ seront des polynômes de Legendre P_n . Dans ce cas, les composantes de l'opérateur du moment multipolaire (5), dans des coordonnées polaires, prennent la forme usuelle

$$M_e^{(n)} = \sum_i e_i r_i^n P_n(\cos \vartheta_i). \quad (5a)$$

Par analogie avec (4), l'hamiltonien d'interaction de la molécule avec le champ magnétique s'exprime par le développement [34]

$$V_m = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^n n!}{(2n)!} \mathbf{M}_m^{(n)} [n] \mathbf{H}^{(n)}, \quad (8)$$

dans lequel

$$\mathbf{M}_m^{(n)} = \frac{n}{(n+1)c} \sum_i e_i r_i^n \mathbf{Y}_i^{(n)} \times \dot{\mathbf{r}}_i \quad (9)$$

est le moment magnétique 2ⁿ-polaire permanent de la molécule, et

$$\mathbf{H}^{(n)} = \{\nabla^n \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)\}_0 \quad (10)$$

— l'intensité du champ magnétique de degré *n*.

Du fait que nos considérations sont restreintes aux gaz, où les molécules n'agissent pas les unes sur les autres (ou tout au plus très faiblement), nous n'avons pas tenu compte dans l'hamiltonien (1) d'une perturbation supplémentaire due aux interactions intermoléculaires [33, 34].

Avec un degré d'exactitude qui suffit pour différentes applications nous obtenons du développement (4)

$$V_e = -\mathbf{M}_e^{(1)} \cdot \mathbf{E}^{(1)} - \frac{1}{3} \mathbf{M}_e^{(2)} : \mathbf{E}^{(2)} - \frac{1}{15} \mathbf{M}_e^{(3)} : \mathbf{E}^{(3)} - \frac{1}{105} \mathbf{M}_e^{(4)} :: \mathbf{E}^{(4)} - \dots \quad (11)$$

Ici, le premier terme définit l'interaction du dipôle électrique de moment

$$\mathbf{M}_e^{(1)} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i$$

avec le champ électrique de degré 1, notamment $\mathbf{E}^{(1)}$, c'est-à-dire avec le champ homogène $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$; le deuxième terme de (11) définit celle du quadrupôle électrique de moment

$$\mathbf{M}_e^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3\mathbf{r}_{i1}\mathbf{r}_{i2} - U_{12}\mathbf{r}_i^2)$$

avec le champ électrique $\mathbf{E}^{(2)}$ de degré 2, ou gradient de champ $\nabla\mathbf{E}$. Pareillement, le troisième définit l'énergie d'interaction du moment octopolaire

$$\mathbf{M}_e^{(3)} \frac{1}{2} \rightrightarrows \sum_i e_i \{5\mathbf{r}_{i1}\mathbf{r}_{i2}\mathbf{r}_{i3} - r_i^2 (U_{12}\mathbf{r}_{i3} + U_{23}\mathbf{r}_{i1} + U_{31}\mathbf{r}_{i2})\}$$

avec le champ électrique $\mathbf{E}^{(3)}$ de degré 3, c'est-à-dire avec le gradient du gradient de champ $\nabla\nabla\mathbf{E}$. Enfin, le dernier terme du développement (11) représente l'énergie d'interaction du hexadécapôle moléculaire

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_e^{(4)} = \frac{1}{8} \sum_i e_i \{ & 35\mathbf{r}_{i1}\mathbf{r}_{i2}\mathbf{r}_{i3}\mathbf{r}_{i4} - 5r_i^2 (U_{12}\mathbf{r}_{i3}\mathbf{r}_{i4} + \\ & + U_{23}\mathbf{r}_{i4}\mathbf{r}_{i1} + U_{34}\mathbf{r}_{i1}\mathbf{r}_{i2} + U_{14}\mathbf{r}_{i2}\mathbf{r}_{i3} + U_{13}\mathbf{r}_{i2}\mathbf{r}_{i4} + \\ & + U_{24}\mathbf{r}_{i1}\mathbf{r}_{i3}) + r_i^4 (U_{12}U_{34} + U_{13}U_{24} + U_{14}U_{23}) \} \end{aligned}$$

avec le champ électrique de degré 4.

On peut, par un procédé tout à fait pareil, écrire explicitement et discuter le développement (8) pour l'énergie d'interaction d'une molécule multipolaire avec le champ magnétique. Evidemment, entre ces interactions différentes, le rôle le plus important appartient à l'interaction du dipôle électrique et du champ électrique; dans le cas d'une molécule non-dipolaire, ce sera l'interaction du quadrupôle électrique avec le gradient du champ ou celle du dipôle magnétique avec le champ magnétique qu'il conviendra de prendre en considération [33, 34]. Dans le cas de molécules à symétrie tétraédrique, le premier terme non-disparaissant sera celui d'interaction de l'octopôle avec le gradient du gradient de champ électrique, tandis que pour des molécules à symétrie octaédrique l'interaction ne commencera qu'à partir du terme de (11) qui renferme le moment hexadécapolaire. Certaines molécules

présentent en même temps tout ces moments électriques; dans ce cas-ci, à vrai dire, il y aura lieu d'appliquer le développement (11) complet, bien que nous puissions parfois négliger tel terme d'ordre élevé.

Désignons par Ψ_g^0 les fonctions propres et par E_g^0 les valeurs propres de la fonction d'Hamilton \mathcal{H}_0 de la molécule dans son état fondamental non-perturbé g . Celles de l'hamiltonien \mathcal{H} seront respectivement Ψ_g et E_g . En ayant recours au calcul des perturbations de la mécanique quantique, on écrira le développement en série jusqu'aux termes d'ordre 3 sous la forme

$$\Psi_g = \sum_{p=0}^{\infty} \Psi_g^{(p)} = \Psi_g^0 + \Psi_g^{(1)} + \Psi_g^{(2)} + \Psi_g^{(3)} + \dots, \quad (12)$$

où les fonctions propres de l'approximation d'ordre p sont données par

$$\Psi_g^{(p)} = c_{gg}^{(p)} \Psi_g^0 + \sum_{k \neq g} c_{kg}^{(p)} \Psi_k^0, \quad p = 1, 2, 3, \dots \quad (13)$$

Comme d'habitude, on définit les coefficients $c_{gg}^{(p)}$ à partir de la condition d'ortho-normalisation de la fonction d'onde (12). On obtient les coefficients $c_{kg}^{(p)}$ pour $k \neq g$ par un procédé déjà standardisé sous la forme récuriencielle

$$c_{kg}^{(1)}(E_g^0 - E_k^0) = V_{kg},$$

$$c_{kg}^{(2)}(E_g^0 - E_k^0) = \sum_{l \neq g} V_{kl} c_{lg}^{(1)} - c_{kg}^{(1)} V_{gg}, \quad (14)$$

$$c_{kg}^{(3)}(E_g^0 - E_k^0) = \sum_{l \neq g} (V_{kl} c_{lg}^{(2)} - c_{kg}^{(1)} V_{gl} c_{lg}^{(1)}) - c_{kg}^{(2)} V_{gg}, \dots$$

$(E_g^0 - E_k^0) = \hbar \omega_{gk}$ est l'écart d'énergie entre la valeur propre de l'état fondamental g et celle de l'état excité k -ième de la molécule non-perturbée; ω_{gk} est la fréquence de Bohr qui correspond à la transition $g \rightarrow k$;

$$V_{kg} = \int \bar{\Psi}_k^0 V \Psi_g^0 d\tau \quad (15)$$

est l'élément matriciel de perturbation pour cette transition.

Par des considérations de généralité et de symétrie, admettons que le gaz de molécules sans interactions mutuelles subit simultanément l'action de plusieurs champs électromagnétiques, et que par conséquent l'élément matriciel de la perturbation totale à la fonction d'Hamilton est

$$V_{kg} = \sum_s V_{skg} = V_{1kg} + V_{2kg} + V_{3kg} + \dots \quad (16)$$

l'élément matriciel de la perturbation due p. ex. au s -ième champ électrique étant, d'après (4) et (15),

$$V_{skg} = - \sum_{n_s=1}^{\infty} \frac{2^{n_s} n_s!}{(2n_s)!} M_{ekg}^{(n_s)} [n_s] E_s^{(n_s)}, \quad (17)$$

où

$$\mathbf{M}_{ekg}^{(n_s)} \equiv \langle k | \mathbf{M}_e^{(n_s)} | g \rangle = \int \bar{\Psi}_k^0 \mathbf{M}_e^{(n_s)} \Psi_g^0 d\tau$$

est l'élément matriciel de l'opérateur du moment électrique multipolaire de la molécule dans l'état non-perturbé.

3. Moment électrique multipolaire de la molécule

Notre problème consiste à présent à trouver le moment électrique total 2^n -polaire en présence des champs électriques appliqués au gaz. En définissant sa valeur dans l'état quantique perturbé g comme

$${}_T \mathbf{M}_{egg}^{(n)} = \int \bar{\Psi}_g \mathbf{M}_e^{(n)} \Psi_g d\tau, \quad (18)$$

on aura, avec (12), le développement en série suivant:

$${}_T \mathbf{M}_{egg}^{(n)} = \mathbf{M}_{egg}^{(n)} + \overset{(1)}{\mathbf{M}}_{egg}^{(n)} + \overset{(2)}{\mathbf{M}}_{egg}^{(n)} + \overset{(3)}{\mathbf{M}}_{egg}^{(n)} + \dots, \quad (19)$$

où les $\overset{(0)}{\mathbf{M}}_{egg}^{(n)} \equiv \mathbf{M}_{egg}^{(n)}$ sont les éléments diagonaux de l'opérateur du moment électrique de la molécule (5) dans l'état fondamental non-perturbé, c'est-à-dire du moment d'ordre 0.

En présence des champs électriques, les éléments diagonaux de l'opérateur du moment multipolaire s'expriment par les formules suivantes dans la première et deuxième approximation du calcul de perturbations de la mécanique quantique:

$$\overset{(1)}{\mathbf{M}}_{egg}^{(n)} = \int \{ \bar{\Psi}_g^0 \mathbf{M}_e^{(n)} \Psi_g^{(1)} + \bar{\Psi}_g^{(1)} \mathbf{M}_e^{(n)} \Psi_g^0 \} d\tau, \quad (20)$$

$$\overset{(2)}{\mathbf{M}}_{egg}^{(n)} = \int \{ \bar{\Psi}_g^0 \mathbf{M}_e^{(n)} \Psi_g^{(2)} + \bar{\Psi}_g^{(1)} \mathbf{M}_e^{(n)} \Psi_g^{(1)} + \bar{\Psi}_g^{(2)} \mathbf{M}_e^{(n)} \Psi_g^0 \} d\tau. \quad (21)$$

(1) Moment multipolaire d'ordre 1

En substituant dans (20) la fonction $\Psi_g^{(1)}$ définie par (13) pour $p = 1$, on obtient le moment électrique multipolaire d'ordre 1 (induit) sous la forme

$$\overset{(1)}{\mathbf{M}}_{egg}^{(n)} = -\hbar^{-1} \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-1} (\mathbf{M}_{egk}^{(n)} V_{kg} + V_{gk} \mathbf{M}_{ekg}^{(n)}). \quad (22)$$

En tenant compte des formules (16) et (17), on pourra le mettre sous la forme

$$\overset{(1)}{\mathbf{M}}_{egg}^{(n)} = \sum_s \sum_{n_s=1}^{\infty} \frac{2^{n_s} n_s!}{(2n_s)!} \overset{(n)}{\mathbf{A}}_{egg}^{(n_s)} [n_s] \mathbf{E}_s^{(n_s)}. \quad (23)$$

Nous venons d'introduire ici le tenseur de rang $n + n_s$, dont l'élément matriciel diagonal a la forme explicite

$$\overset{(n)}{\mathbf{A}}_{egg}^{(n_s)} = \hbar^{-1} \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-1} \{ \mathbf{M}_{egk}^{(n)} \mathbf{M}_{ekg}^{(n_s)} + \mathbf{M}_{egk}^{(n_s)} \mathbf{M}_{ekg}^{(n)} \}. \quad (24)$$

Il résulte de l'Eq. (23) que ce tenseur rend compte de la polarisation linéaire du moment électrique 2^n -polaire de la molécule induite par un champ électrique de degré n_s . Nous le désignerons tenseur de polarisabilité électrique multipolaire linéaire ou d'ordre 1 de la molécule.

Pour $n = 1$, il résulte de l'Eq. (23) pour le moment dipolaire d'ordre 1:

$$\mathbf{M}_{egg}^{(1)} = \sum_s \left\{ {}^{(1)}\mathbf{A}_{egg}^{(1s)} \cdot \mathbf{E}_s^{(1)} + \frac{1}{3} {}^{(1)}\mathbf{A}_{egg}^{(2s)} : \mathbf{E}_s^{(2)} + \frac{1}{15} {}^{(1)}\mathbf{A}_{egg}^{(3s)} : \mathbf{E}_s^{(3)} + \dots \right\}, \quad (25)$$

où ${}^{(1)}\mathbf{A}_{egg}^{(1)}$ représente le tenseur de polarisabilité dipolaire de la molécule induite par un champ électrique homogène, tandis que les tenseurs ${}^{(1)}\mathbf{A}_{egg}^{(2)}$ et ${}^{(1)}\mathbf{A}_{egg}^{(3)}$ sont ceux de sa polarisabilité dipolaire induite, respectivement, par un gradient de champ et un gradient de gradient de champ électrique. La forme quantique-mécanique de leurs éléments matriciels diagonaux résulte directement de (24) lorsqu'on y met $n = 1$ et, tour à tour, $n_s = 1$, $n_s = 2$, $n_s = 3$.

Pareillement, l'Eq. (23) conduit avec $n = 2$ au moment quadrupolaire d'ordre 1

$$\mathbf{M}_{egg}^{(1)(2)} = \sum_s \left\{ {}^{(2)}\mathbf{A}_{egg}^{(1s)} \cdot \mathbf{E}_s^{(1)} + \frac{1}{3} {}^{(2)}\mathbf{A}_{egg}^{(2s)} : \mathbf{E}_s^{(2)} + \frac{1}{15} {}^{(2)}\mathbf{A}_{egg}^{(3s)} : \mathbf{E}_s^{(3)} + \dots \right\}, \quad (26)$$

où ${}^{(2)}\mathbf{A}_{egg}^{(1)}$, ${}^{(2)}\mathbf{A}_{egg}^{(2)}$... sont les tenseurs de la polarisabilité quadrupolaire induite, respectivement, par un champ électrique de degré 1, 2, etc.

En mettant (23) sous la forme de l'approximation suivante:

$$\mathbf{M}_c^{(1)(n)} = \sum_s \left\{ {}^{(n)}\mathbf{A}_{egg}^{(1s)} \cdot \mathbf{E}_s^{(1)} + \frac{1}{3} {}^{(n)}\mathbf{A}_{egg}^{(2s)} : \mathbf{E}_s^{(2)} + \frac{1}{15} {}^{(n)}\mathbf{A}_{egg}^{(3s)} : \mathbf{E}_s^{(3)} + \dots \right\}, \quad (27)$$

nous obtenons avec $n = 3$, $n = 4$, ... un développement en série pour le moment octopolaire, hexadécapolaire, etc. d'ordre 1.

(2) Moment multipolaire d'ordre 2

En ayant recours aux Eqs (13) et (14) et du fait que $c_{gg}^{(1)} + \overline{c_{gg}^{(1)}} = 0$, $c_{gg}^{(2)} + \overline{c_{gg}^{(2)}} = -\sum_{k \neq g} c_{kg}^{(1)} \overline{c_{kg}^{(1)}}$,

on a à partir de (21) pour le moment 2^n -polaire électrique dans la deuxième approximation de la théorie de perturbations

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{egg}^{(2)(n)} = \hbar^{-2} \left\{ \sum_{k \neq g} \sum_{l \neq g} \omega_{kg}^{-1} \omega_{lg}^{-1} (\mathbf{M}_{egk}^{(n)} V_{kl} V_{lg} + V_{gk} \mathbf{M}_{ekl}^{(n)} V_{lg} + V_{gk} V_{kl} \mathbf{M}_{elg}^{(n)}) - \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-2} (\mathbf{M}_{egk}^{(n)} V_{kg} V_{gg} + \right. \\ \left. + V_{gk} \mathbf{M}_{ekg}^{(n)} V_{gg} + V_{gk} V_{kg} \mathbf{M}_{egg}^{(n)}) \right\}. \end{aligned} \quad (28)$$

En tenant compte des Eqs (16) et (17), l'expression précédente s'écrira sous la forme plus compacte

$$\mathbf{M}_{egg}^{(2)(n)} = \frac{1}{2} \sum_{st} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t} n_s! n_t!}{(2n_s)!(2n_t)!} {}^{(n)}\mathbf{B}_{egg}^{(n_s+n_t)} [n_s+n_t] \mathbf{E}_s^{(n_s)} \mathbf{E}_t^{(n_t)}. \quad (29)$$

Les éléments diagonaux du tenseur d'ordre $n+n_s+n_t$ que nous venons d'introduire sont donnés comme suit :

$${}^{(n)}\mathbf{B}_{egg}^{(n_s+n_t)} = \hbar^{-2} S(n, n_s, n_t) \left\{ \sum_{k \neq g} \sum_{l \neq g} \omega_{kg}^{-1} \omega_{lg}^{-1} \mathbf{M}_{egk}^{(n)} \mathbf{M}_{ekl}^{(n_s)} \mathbf{M}_{elg}^{(n_t)} - \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-2} \mathbf{M}_{egk}^{(n)} \mathbf{M}_{ekg}^{(n_s)} \mathbf{M}_{egg}^{(n_t)} \right\}. \quad (30)$$

Ce tenseur caractérise la polarisabilité non-linéaire du moment 2^n -polaire électrique de la molécule, induite par le produit des champs $\mathbf{E}_s^{(n_s)}$ et $\mathbf{E}_t^{(n_t)}$; nous l'appellerons tenseur de la polarisabilité multipolaire électrique d'ordre 2. $S(n, n_s, n_t, \dots)$ est un opérateur de symétrisation qui agit sur toutes les permutations des indices n, n_s, n_t, \dots

Avec une exactitude jusqu'aux champs électriques du deuxième degré, on obtient à partir de (29) le développement en série suivant :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{egg}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{st} \left\{ {}^{(n)}\mathbf{B}_{egg}^{(1s+1t)} : \mathbf{E}_s^{(1)} \mathbf{E}_t^{(1)} + \frac{1}{3} {}^{(n)}\mathbf{B}_{egg}^{(1s+2t)} : \mathbf{E}_s^{(1)} \mathbf{E}_t^{(2)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{3} {}^{(n)}\mathbf{B}_{egg}^{(2s+1t)} : \mathbf{E}_s^{(2)} \mathbf{E}_t^{(1)} + \frac{1}{9} {}^{(n)}\mathbf{B}_{egg}^{(2s+2t)} : \mathbf{E}_s^{(2)} \mathbf{E}_t^{(2)} + \dots \right\}, \quad (31) \end{aligned}$$

qui, pour $n = 1$, définit le moment dipolaire d'ordre 2, pour $n = 2$ — le moment quadrupolaire d'ordre 2, pour $n = 3$ — le moment octopolaire d'ordre 2, et ainsi de suite.

(3) Moment multipolaire d'ordre 3

Consécutivement, un procédé similaire nous amène, à partir des Eqs (12)—(18), dans la troisième approximation du calcul des perturbations, à la suivante contribution au moment multipolaire de la molécule :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{egg}^{(3)} = \frac{1}{6} \sum_{stu} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \sum_{n_u=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t+n_u} n_s! n_t! n_u!}{(2n_s)! (2n_t)! (2n_u)!} \times \\ \times {}^{(n)}\mathbf{C}_{egg}^{(n_s+n_t+n_u)} [n_s + n_t + n_u] \mathbf{E}_s^{(n_s)} \mathbf{E}_t^{(n_t)} \mathbf{E}_u^{(n_u)}. \quad (32) \end{aligned}$$

Le tenseur d'ordre $n+n_s+n_t+n_u$ qui apparaît ici caractérise la polarisation d'ordre 3 du moment multipolaire due à l'action simultanée des trois champs $\mathbf{E}_s^{(n_s)}$, $\mathbf{E}_t^{(n_t)}$ et $\mathbf{E}_u^{(n_u)}$. La forme explicite des éléments diagonaux de la matrice de ce tenseur sera démontrée dans la Section suivante.

Dans une approximation satisfaisante, on obtient à partir de (33) le développement en série

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{egg}^{(3)} = \frac{1}{6} \sum_{stu} \left\{ {}^{(n)}\mathbf{C}_{egg}^{(1s+1t+1u)} : \mathbf{E}_s^{(1)} \mathbf{E}_t^{(1)} \mathbf{E}_u^{(1)} + \frac{1}{3} {}^{(n)}\mathbf{C}_{egg}^{(1s+1t+2u)} : \mathbf{E}_s^{(1)} \mathbf{E}_t^{(1)} \mathbf{E}_u^{(2)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{3} {}^{(n)}\mathbf{C}_{egg}^{(1s+2t+1u)} : \mathbf{E}_s^{(1)} \mathbf{E}_t^{(2)} \mathbf{E}_u^{(1)} + \frac{1}{3} {}^{(n)}\mathbf{C}_{egg}^{(2s+1t+1u)} : \mathbf{E}_s^{(2)} \mathbf{E}_t^{(1)} \mathbf{E}_u^{(1)} + \dots \right\} \quad (33) \end{aligned}$$

qui permet d'obtenir directement, pour des valeurs consécutives de n , les moments dipolaire, quadrupolaire, octopolaire, ... d'ordre 3.

La discussion précédente montre que la distribution des charges électriques d'une molécule, lorsque cette distribution subit une polarisation sous l'effet des champs électriques extérieurs, se décrit par une suite de moments multipolaires du premier, deuxième, troisième et généralement du n -ième ordre; formellement, le moment d'ordre n est donné par l'expression suivante:

$$\begin{aligned} M_{egg}^{(p)(n)} &= \frac{1}{p!} \sum_{s_1 \dots s_p} \sum_{n_{s_1}=1}^{\infty} \dots \sum_{n_{s_p}=1}^{\infty} \frac{2^{n_{s_1}+\dots+n_{s_p}} n_{s_1}! \dots n_{s_p}!}{(2n_{s_1})! \dots (2n_{s_p})!} \times \\ &\times {}^{(n)}\mathbf{A}_{egg}^{(n_{s_1}+\dots+n_{s_p})} [n_{s_1} + \dots + n_{s_p}] \mathbf{E}_{s_1}^{(n_{s_1})} \dots \mathbf{E}_{s_p}^{(n_{s_p})}. \end{aligned} \quad (34)$$

4. Energie d'une molécule en présence des champs électriques

De même que pour les fonctions propres (12), nous pouvons écrire le développement en série suivant pour les valeurs propres de la fonction d'Hamilton perturbée de l'état fondamental de la molécule:

$$E_g = \sum_{p=0}^{\infty} E_g^{(p)} = E_g^0 + E_g^{(1)} + E_g^{(2)} + E_g^{(3)} + E_g^{(4)} + \dots, \quad (35)$$

où E_g^0 désigne l'énergie non-perturbée dans l'état fondamental et

$$E_g^{(g)} = V_{gg} = \int \bar{\Psi}_g^0 V \Psi_g^0 d\tau \quad (36)$$

— l'énergie perturbée d'ordre 1 de la molécule. Avec (16) et (17), cette énergie est donnée par l'expression suivante:

$$E_g^{(1)} = - \sum_s \sum_{n_s=1}^{\infty} \frac{2^{n_s} n_s!}{(2n_s)!} M_{egg}^{(n_s)} [n_s] \mathbf{E}_s^{(n_s)}. \quad (37)$$

Les valeurs propres des approximations consécutives sont données par la formule générale

$$E_g^{(p+1)} = \sum_{k \neq g} V_{gk} c_{kg}^{(p)}, p = 1, 2, \dots \quad (38)$$

pour les ordres plus élevés. En tenant compte de (14), ceci conduit pour $p = 1$ à l'énergie d'ordre 2 de la molécule:

$$E_g^{(2)} = -\hbar^{-1} \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-1} V_{gk} V_{kg}. \quad (39)$$

En considérant les Eqs (16), (17) ainsi que la définition du tenseur de la polarisabilité multipolaire (24), on écrira l'énergie d'ordre 2 (39) de la molécule sous la forme

$$E_g^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{st} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t} n_s! n_t!}{(2n_s)! (2n_t)!} \mathbf{E}_s^{(n_s)} [n_s] {}^{(n_s)}\mathbf{A}_{egg}^{(n_s)} [n_t] \mathbf{E}_t^{(n_t)}, \quad (40)$$

ou, en y introduisant le moment d'ordre 1 de la molécule tel que le définit l'Eq. (23),

$$E_g^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_{n_s=1}^{\infty} \frac{2^{n_s} n_s!}{(2n_s)!} \mathbf{E}_s^{(n_s)} [n_s] \mathbf{M}_{egg}^{(1)(n_s)}. \quad (41)$$

Les expressions (14) et (38) conduisent à l'énergie d'ordre 3

$$E_g^{(3)} = \hbar^{-2} \left\{ \sum_{k \neq g} \sum_{l \neq g} \omega_{kg}^{-1} \omega_{lg}^{-1} V_{gk} V_{kg} V_{lg} - \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-2} V_{gk} V_{kg} V_{gg} \right\}. \quad (42)$$

En tenant compte de (16), (17) ainsi que de la définition (30) du tenseur de la polarisabilité multipolaire d'ordre 2, la formule précédente prend la forme

$$E_g^{(3)} = -\frac{1}{6} \sum_{stu} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \sum_{n_u=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t+n_u} n_s! n_t! n_u!}{(2n_s)!(2n_t)!(2n_u)!} \mathbf{E}_s^{(n_s)} [n_s] \mathbf{B}_{egg}^{(n_t+n_u)} [n_t+n_u] \mathbf{E}_t^{(n_t)} \mathbf{E}_u^{(n_u)}. \quad (43)$$

Similairement, on a à partir de (14) et (38) l'expression suivante de l'énergie d'ordre 4 de la molécule:

$$E_g^{(4)} = -\hbar^{-3} \left\{ \sum_{k \neq g} \sum_{l \neq g} \sum_{m \neq g} \omega_{kg}^{-1} \omega_{lg}^{-1} \omega_{mg}^{-1} V_{gk} V_{kl} V_{lm} V_{mg} - \sum_{k \neq g} \sum_{l \neq g} \omega_{kg}^{-1} \omega_{lg}^{-1} (\omega_{kg}^{-1} V_{gk} V_{kg} V_{gl} V_{lg} + \omega_{lg}^{-1} V_{gk} V_{kl} V_{lg} V_{gg} + \omega_{kg}^{-1} V_{gg} V_{gk} V_{kl} V_{lg}) + \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-3} V_{gg} V_{gk} V_{kg} V_{gg} \right\}, \quad (44)$$

qui avec (16) et (17), prend la forme compacte

$$E_g^{(4)} = -\frac{1}{24} \sum_{stuv} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \sum_{n_u=1}^{\infty} \sum_{n_v=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t+n_u+n_v} n_s! n_t! n_u! n_v!}{(2n_s)!(2n_t)!(2n_u)!(2n_v)!} \times \\ \times \mathbf{E}_s^{(n_s)} [n_s] \mathbf{C}_{egg}^{(n_t+n_u+n_v)} [n_t+n_u+n_v] \mathbf{E}_t^{(n_t)} \mathbf{E}_u^{(n_u)} \mathbf{E}_v^{(n_v)}, \quad (45)$$

où nous avons introduit le tenseur de rang $n_s+n_t+n_u+n_v$ défini comme

$${}^{(n_s)}\mathbf{C}_{egg}^{(n_t+n_u+n_v)} = \hbar^{-3} S(n_s, n_t, n_u, n_v) \left\{ \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-3} \mathbf{M}_{egg}^{(n_s)} \mathbf{M}_{egk}^{(n_t)} \mathbf{M}_{ekg}^{(n_u)} \mathbf{M}_{egg}^{(n_v)} - \right. \\ \left. - \sum_{k \neq g} \sum_{l \neq g} \omega_{kg}^{-1} \omega_{lg}^{-1} [\omega_{kg}^{-1} \mathbf{M}_{egk}^{(n_s)} \mathbf{M}_{ekg}^{(n_t)} \mathbf{M}_{egl}^{(n_u)} \mathbf{M}_{elg}^{(n_v)} + \omega_{lg}^{-1} \mathbf{M}_{egg}^{(n_s)} \mathbf{M}_{ekl}^{(n_t)} \mathbf{M}_{elg}^{(n_u)} \mathbf{M}_{egg}^{(n_v)} + \right. \\ \left. + \omega_{kg}^{-1} \mathbf{M}_{egg}^{(n_s)} \mathbf{M}_{egk}^{(n_t)} \mathbf{M}_{ekl}^{(n_u)} \mathbf{M}_{elg}^{(n_v)}] + \sum_{k \neq g} \sum_{l \neq g} \sum_{m \neq g} \omega_{kg}^{-1} \omega_{lg}^{-1} \omega_{mg}^{-1} \mathbf{M}_{egg}^{(n_s)} \mathbf{M}_{egk}^{(n_t)} \mathbf{M}_{elm}^{(n_u)} \mathbf{M}_{emg}^{(n_v)} \right\}. \quad (46)$$

En faisant intervenir dans (43) et (45) les moments multipolaires respectivement d'ordre 2 (29) et 3 (32), on a

$$E_g^{(3)} = -\frac{1}{3} \sum_s \sum_{n_s=1}^{\infty} \frac{2^{n_s} n_s!}{(2n_s)!} \mathbf{E}_s^{(n_s)} [n_s] \mathbf{M}_{egg}^{(2)(n_s)}, \quad (47)$$

$$E_g^{(4)} = -\frac{1}{4} \sum_s \sum_{n_s=1}^{\infty} \frac{2^{n_s} n_s!}{(2n_s)!} \mathbf{E}_s^{(n_s)} [n_s] \mathbf{M}_{egg}^{(3)(n_s)}. \quad (48)$$

Les Eqs (37), (41), (47) et (48) permettent d'écrire la relation générale suivante:

$$E_g^{(p+1)} = -\frac{1}{p+1} \sum_s \sum_{n_s=1}^{\infty} \frac{2^{n_s} n_s!}{(2n_s)!} \mathbf{E}_s^{(n_s)} [n_s] \mathbf{M}_{egg}^{(p, n_s)}, \quad (49)$$

entre l'énergie d'ordre $(p+1)$ de la molécule et son moment électrique 2^{n_s} -polaire d'ordre p donné par l'Eq. (34).

5. Valeur moyenne statistique du moment multipolaire de la molécule

Selon la mécanique statistique, la valeur moyenne statistique du moment multipolaire de la molécule en présence des champs électriques extérieurs est donnée par

$$\langle {}_T \mathbf{M}_e^{(n)} \rangle_E = \frac{\sum_g {}_T \mathbf{M}_{egg}^{(n)} \exp \{-\beta E_g\}}{\sum_l \exp \{-\beta E_l\}}, \quad (50)$$

où la sommation s'étend sur tous les états g tandis que $\beta = 1/kT$, k étant la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Nous mettons le développement en série (35) sous la forme $E_g = E_g^0 + U_g$, avec

$$U_g = E_g^{(1)} + E_g^{(2)} + E_g^{(3)} + E_g^{(4)} + \dots \quad (51)$$

— l'énergie potentielle de la molécule en fonction des champs électriques extérieurs. Puisque U_g représente une perturbation à E_g^0 , nous pouvons écrire (50) comme suit:

$$\langle {}_T \mathbf{M}_e^{(n)} \rangle_E = \frac{\sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^p}{p!} \langle {}_T \mathbf{M}_e^{(n)} U^p \rangle}{\sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^p}{p!} \langle U^p \rangle}, \quad (52)$$

où le symbole $\langle \rangle$ sans indice désigne une valeur moyenne statistique calculée avec un facteur de Boltzmann $\exp(-\beta E_g^0)$ qui ne contient que l'énergie dans l'état non-perturbé g de la molécule.

En tenant compte du développement en série (19) et du fait que $\langle {}_T \mathbf{M}_e^{(n)} \rangle^{(0)} = 0$, on a de (52) avec une exactitude jusqu'aux termes d'ordre 3 de l'approximation

$$\langle {}_T \mathbf{M}_e^{(n)} \rangle_E = \langle {}_T \mathbf{M}_e^{(n)} \rangle_E^{(1)} + \langle {}_T \mathbf{M}_e^{(n)} \rangle_E^{(2)} + \langle {}_T \mathbf{M}_e^{(n)} \rangle_E^{(3)} + \dots \quad (53)$$

Puisque en outre $\langle E_g^{(1)} \rangle = 0$, on pourra exprimer les approximations consécutives de (53) comme suit à partir des Eqs (23), (29), (33), (37), (32) et (33):

$$\langle {}_T \mathbf{M}_e^{(n)} \rangle_E^{(1)} = \sum_s \sum_{n_s=1}^{\infty} \frac{2^{n_s} n_s!}{(2n_s)!} \{ \langle {}^{(n)} \mathbf{A}_e^{(n_s)} \rangle + \beta \langle \mathbf{M}_e^{(n)} \mathbf{M}_e^{(n_s)} \rangle \} [n_s] \mathbf{E}_e^{(n_s)}, \quad (54)$$

$$\begin{aligned} \langle {}_T \mathbf{M}_e^{(n)} \rangle_E^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{st} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t} n_s! n_t!}{(2n_s)! (2n_t)!} \{ \langle {}^{(n)} \mathbf{B}_e^{(n_s+n_t)} \rangle + \\ &+ \beta \langle \mathbf{M}_e^{(n)} \mathbf{A}_e^{(n_s)} \mathbf{A}_e^{(n_t)} \rangle + 2 \langle {}^{(n)} \mathbf{A}_e^{(n_s)} \mathbf{M}_e^{(n_t)} \rangle \} + \beta^2 \langle \mathbf{M}_e^{(n)} \mathbf{M}_e^{(n_s)} \mathbf{M}_e^{(n_t)} \rangle \} [n_s + n_t] \mathbf{E}_s^{(n_s)} \mathbf{E}_t^{(n_t)}, \quad (55) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle {}_T M_e^{(n)} \rangle_E^{(3)} &= \frac{1}{6} \sum_{stu} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \sum_{n_u=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t+n_u} n_s! n_t! n_u!}{(2n_s)!(2n_t)!(2n_u)!} \{ \langle {}^{(n)} C_e^{(n_s+n_t+n_u)} \rangle + \\
&+ \beta \langle M_e^{(n)(n_s)} B_e^{(n_t+n_u)} \rangle + 3 \langle {}^{(n)} A_e^{(n_s)(n_t)} A_e^{(n_u)} \rangle + 3 \langle {}^{(n)} B_e^{(n_s+n_t)} M_e^{(n_u)} \rangle - \\
&- 3 \langle {}^{(n)} A_e^{(n_s)} \rangle \langle {}^{(n_t)} A_e^{(n_u)} \rangle + 3 \beta^2 \langle M_e^{(n)} M_e^{(n_s)(n_t)} A_e^{(n_u)} \rangle + \langle {}^{(n)} A_e^{(n_s)} M_e^{(n_t)} M_e^{(n_u)} \rangle - \\
&- \langle M_e^{(n)} M_e^{(n_s)} \rangle \langle {}^{(n_t)} A_e^{(n_u)} \rangle - \langle {}^{(n)} A_e^{(n_s)} \rangle \langle M_e^{(n_t)} M_e^{(n_u)} \rangle + \beta^3 \langle M_e^{(n)} M_e^{(n_s)} M_e^{(n_t)} M_e^{(n_u)} \rangle - \\
&- 3 \langle M_e^{(n)} M_e^{(n_s)} \rangle \langle M_e^{(n_t)} M_e^{(n_u)} \rangle \} [n_s + n_t + n_u] E_s^{(n_s)} E_t^{(n_t)} E_u^{(n_u)}. \quad (56)
\end{aligned}$$

En prenant la valeur moyenne du côté droit de (54) avec probabilité égale sur toutes les orientations possibles de la molécule par rapport aux axes d'un système de référence fixe, p. ex. par rapport au référentiel de laboratoire, on obtient

$$\langle {}_T M_e^{(n)} \rangle_E^{(1)} = \frac{2^n n!}{(2n+1)!} \{ \langle {}^{(n)} A_e^{(n)} [2n] U^n \rangle + \beta \langle M_e^{(n)} [2n] M_e^{(n)} \rangle \} E^{(n)}, \quad (57)$$

U étant le tenseur-unité d'ordre 2.

Dans (57) le premier terme, qui ne dépend pas directement de la température, définit la valeur moyenne statistique de la polarisabilité 2^n -polaire de la molécule; en tenant compte de (24), elle prend la forme

$$\begin{aligned}
\alpha_e^{(2n)} &= \frac{2^n n!}{(2n+1)!} \langle {}^{(n)} A_e^{(n)} [2n] U^n \rangle = \frac{2^n n!}{(2n+1)!} \sum_g \varrho_{gg}^0 \langle {}^{(n)} A_{egg}^{(n)} [2n] U^n \rangle = \\
&= \frac{2^{n+1} n!}{(2n+1)! \hbar} \sum_g \sum_{k \neq g} \varrho_{gg}^0 \omega_{kg}^{-1} M_{egk}^{(n)} [n] M_{ekg}^{(n)}, \quad (58)
\end{aligned}$$

où ϱ_{gg}^0 est la matrice-densité $\varrho_{gg}^0 = \exp \{ -\beta E_g^0 \} / \sum_k \exp \{ -\beta E_k^0 \}$.

Dans le cas spécial où la molécule possède la symétrie par rapport à une axe polaire, on aura

$$M_{egk}^{(n)} [n] M_{ekg}^{(n)} = \frac{(2n)!}{2^n (n!)^2} |M_{ekg}^{(n)}|^2$$

et la polarisabilité électrique multipolaire (58) devient

$$\alpha_e^{(2n)} = \frac{2}{n!(2n+1)\hbar} \sum_g \sum_{k \neq g} \varrho_{gg}^0 \omega_{kg}^{-1} |M_{ekg}^{(n)}|^2 \quad (59)$$

où $|M_{ekg}^{(n)}|$ est la valeur scalaire du moment électrique 2^n -polaire défini par (5a).

A partir de l'Eq. (58) ou (59), on obtient consécutivement la polarisabilité moléculaire dipolaire ($n = 1$), quadrupolaire ($n = 2$), octopolaire ($n = 3$), hexadécapolaire ($n = 4$), et ainsi de suite (voir [18]).

Mettons à présent $n = 1$ dans l'expression précédente (55) et prenons la valeur moyenne isotropique; il vient pour la valeur moyenne statistique du moment dipolaire de la deuxième approximation

$$\begin{aligned} \langle {}_T M_e^{(1)} \rangle_E^{(3)} &= \frac{1}{30} \sum_{st} \{ \langle U : {}^{(1)} B_e^{(1s+2t)} : U \rangle + \beta \langle M_e^{(1)} \cdot {}^{(3s)} A_e^{(2t)} : U \rangle + \\ &+ 2 \langle {}^{(1)} A_e^{(1s)} : M_e^{(2t)} \rangle + \beta^2 \langle M_e^{(1)} \cdot M_e^{(2t)} \cdot M_e^{(1s)} \rangle \} E_s^{(1)} \cdot E_t^{(2)} + \\ &+ \langle U : {}^{(1)} B_e^{(2s+1t)} : U \rangle + \beta \langle M_e^{(1)} \cdot {}^{(2s)} A_e^{(1t)} : U \rangle + 2 \langle U : {}^{(1)} A_e^{(2s)} \cdot M_e^{(1t)} \rangle + \\ &+ \beta^2 \langle M_e^{(1)} \cdot M_e^{(2s)} \cdot M_e^{(1t)} \rangle \} E_s^{(2)} E_t^{(1)}. \end{aligned} \quad (60)$$

Similairement, on aura à partir de (55) pour $n = 2$ la valeur moyenne statistique du moment quadrupolaire de la deuxième approximation

$$\begin{aligned} \langle {}_T M_e^{(2)} \rangle_E^{(2)} &= \frac{1}{30} \sum_{st} \{ \langle U : {}^{(2)} B_e^{(1s+1t)} : U \rangle + \beta \langle M_e^{(2)} : {}^{(1s)} A_e^{(1t)} \rangle + \\ &+ 2 \langle U : {}^{(2)} A_e^{(1s)} \cdot M_e^{(1t)} \rangle + \beta^2 \langle M_e^{(1s)} \cdot M_e^{(2)} \cdot M_e^{(1t)} \rangle \} E_s^{(1)} E_t^{(1)}. \end{aligned} \quad (61)$$

Nous effectuerons le calcul de la valeur moyenne isotropique de (56) d'abord pour $n = 1$ et $n_s = n_t = n_u = 1$, ce qui donne pour la valeur moyenne statistique du moment dipolaire de la troisième approximation

$$\begin{aligned} \langle {}_T M_e^{(1)} \rangle_E^{(3)} &= \frac{1}{270} \sum_{stu} \{ 3 \langle U : {}^{(1)} C_e^{(1s+1t+1u)} : U \rangle + \beta \{ 3 \langle M_e^{(1)} \cdot {}^{(1s)} B_e^{(1t+1u)} : U \rangle + \\ &+ 9 \langle U : {}^{(1)} B_e^{(1s+1t)} \cdot M_e^{(1u)} \rangle + 6 \langle {}^{(1)} A_e^{(1s)} : {}^{(1t)} A_e^{(1u)} \rangle + 3 \langle {}^{(1)} A_e^{(1s)} : U \rangle \langle {}^{(1t)} A_e^{(1u)} : U \rangle \} - \\ &- 5 \langle {}^{(1)} A_e^{(1s)} : U \rangle \langle {}^{(1t)} A_e^{(1u)} : U \rangle + \beta^2 \{ 6 \langle M_e^{(1)} \cdot {}^{(1t)} A_e^{(1u)} \cdot M_e^{(1s)} + {}^{(1)} A_e^{(1s)} : M_e^{(1t)} M_e^{(1u)} \rangle + \\ &+ 3 \langle (M_e^{(1)} \cdot M_e^{(1s)}) \langle {}^{(1t)} A_e^{(1u)} : U \rangle + \langle {}^{(1)} A_e^{(1s)} : U \rangle \langle M_e^{(1t)} \cdot M_e^{(1u)} \rangle \} - \\ &- 5 \langle (M_e^{(1)} \cdot M_e^{(1s)}) \langle {}^{(1t)} A_e^{(1u)} : U \rangle + \langle {}^{(1)} A_e^{(1s)} : U \rangle \langle M_e^{(1t)} \cdot M_e^{(1u)} \rangle \} + \\ &+ \beta^3 \{ 3 \langle M_e^{(1)} \cdot M_e^{(1s)} M_e^{(1t)} \cdot M_e^{(1u)} \rangle - 5 \langle M_e^{(1)} \cdot M_e^{(1s)} \rangle \langle M_e^{(1t)} \cdot M_e^{(1u)} \rangle \} \times \\ &\times \{ E_s^{(1)} (E_t^{(1)} \cdot E_u^{(1)}) + E_t^{(1)} (E_u^{(1)} \cdot E_s^{(1)}) + E_u^{(1)} (E_s^{(1)} \cdot E_t^{(1)}) \}. \end{aligned} \quad (62)$$

On obtient une des contributions ultérieures non-nulles qui résultent de (65) avec $n = 1$, lorsque deux des nombres n_s , n_t et n_u prennent la valeur 1 tandis que la troisième a la valeur 3, car alors $n + n_s + n_t + n_u$ est un nombre pair. Evidemment, ceci signifie que parmi les champs électriques qui agissent, deux sont homogènes tandis que le troisième est inhomogène, présentant notamment un gradient de gradient de champ. Toutefois, comme simplification, nous admettrons que la molécule dans le cas considéré ne présente ni un moment dipolaire ni un moment quadrupolaire permanent ($M_e^{(1)} = M_e^{(2)} = 0$), mais

qu'elle possède un moment octopolaire, comme c'est le cas p. ex. des molécules à symétrie tétraédrique. En supposant ceci, on obtient à partir de (56)

$$\begin{aligned}
 \langle_T \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle_{\mathbf{E}}^{(3)} &= \frac{1}{630} \sum_{stu} \{ \langle \mathbf{U} : {}^{(1)}\mathbf{C}_e^{(1s+1t+3u)} :: \mathbf{UU} \rangle + \\
 &+ \beta \langle {}^{(1)}\mathbf{B}_e^{(1s+1t)} :: \mathbf{M}_e^{(3u)} \rangle \langle \mathbf{E}_s^{(1)} \mathbf{E}_t^{(1)} : \mathbf{E}_u^{(3)} \rangle + \langle \mathbf{U} : {}^{(1)}\mathbf{C}_e^{(1s+3t+1u)} :: \mathbf{UU} \rangle + \\
 &+ \beta \langle {}^{(1)}\mathbf{B}_e^{(1s+1u)} :: \mathbf{M}_e^{(3t)} \rangle \langle \mathbf{E}_s^{(1)} \mathbf{E}_u^{(1)} : \mathbf{E}_t^{(3)} \rangle + \langle \mathbf{U} : {}^{(1)}\mathbf{C}_e^{(3s+1t+1u)} :: \mathbf{UU} \rangle + \\
 &+ \beta \langle {}^{(1)}\mathbf{B}_e^{(1t+1u)} :: \mathbf{M}_e^{(3s)} \rangle \langle \mathbf{E}_t^{(1)} \mathbf{E}_u^{(1)} : \mathbf{E}_s^{(3)} \rangle.
 \end{aligned} \tag{63}$$

6. Variation de la perméabilité d'un gaz dans des champs électriques

Considérons un gaz de N molécules identiques, et soit ρ son nombre-densité de molécules tel qu'il n'y ait pas d'interactions intermoléculaires perceptibles. Sous l'effet des champs électriques de très grande intensité, le gaz devient un milieu anisotropique dont le tenseur de perméabilité électrique ϵ est défini en général comme suit [31, 32]:

$$(\epsilon - \mathbf{U}) \cdot \mathbf{E}_1 = 4\pi \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2^n n!}{(2n)!} \nabla^{n-1} [n-1] \mathbf{P}_e^{(n)}, \tag{64}$$

où \mathbf{E}_1 désigne l'intensité du champ mesurant homogène et $\mathbf{P}_e^{(n)} = \rho \langle_T \mathbf{M}_e^{(n)} \rangle_E$ est l'opérateur de la polarisabilité multipolaire du milieu.

Ici, la discussion de l'équation générale (64) sera restreinte au cas $n = 1$ définissant la contribution au tenseur de polarisabilité électrique de la part de la polarisation du type dipolaire du milieu, c'est-à-dire quand tenant compte de (53) on peut écrire

$$(\epsilon - \mathbf{U}) \cdot \mathbf{E}_1 = 4\pi \mathbf{P}_e^{(1)} = 4\pi \rho \{ \langle_T \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle_E^{(1)} + \langle_T \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle_E^{(2)} + \langle_T \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle_E^{(3)} + \dots \}. \tag{65}$$

Dans une première approximation, et en tenant compte de (57), on arrive au résultat généralement connu de Debye et Langevin:

$$(\epsilon - \mathbf{U}) \cdot \mathbf{E}_1 = 4\pi \rho \langle_T \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle_E^{(1)} = \frac{4\pi}{3} \rho \{ \langle {}^{(1)}\mathbf{A}_e^{(1)} : \mathbf{U} \rangle + \beta \langle \mathbf{M}_e^{(1)} \cdot \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle \} \mathbf{E}_1. \tag{66}$$

Il démontre que, dans une première approximation, le tenseur de perméabilité électrique d'un gaz est un tenseur isotropique $\epsilon = \epsilon_0 \mathbf{U}$ qui ne dépend pas des champs électriques. De ce fait, on pourra mettre (66) sous la forme

$$(\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U}) \cdot \mathbf{E}_1 = 4\pi \rho \{ \langle_T \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle_E^{(2)} + \langle_T \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle_E^{(3)} + \dots \}. \tag{67}$$

Cette équation, conjointement avec les valeurs moyennes statistiques (55) et (56), définit la forme générale de la variation du tenseur de polarisabilité électrique, variation due à l'effet sur le gaz des champs électriques intenses d'ordre quelconque.

Nous allons appliquer l'équation (67) à quelques cas spéciaux.

(1) Champ électrique homogène

Le cas où la perméabilité électrique d'un gaz varie sous l'effet du carré d'un champ électrique homogène est discuté largement dans la littérature (voir p. ex. [1, 7, 35, 36]) et nous nous abstenons de le considérer en détail ici. Il est à mentionner toutefois que dans ce cas la valeur moyenne statistique du moment dipolaire de l'approximation d'ordre 2 disparaît, comme il résulte de (55), mais que celle de l'approximation d'ordre 3 est non-nulle et s'exprime en général par (62). Ainsi, (67) conjointement avec (62) définit l'équation générale de la variation du tenseur de polarisabilité électrique du gaz sous l'action d'un champ électrique homogène. Cette équation devient particulièrement simple si les molécules présentent un centre d'inversion est sont isotropiquement polarisables, notamment

$$(\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U}) \cdot \mathbf{E}_1 = \frac{2\pi}{3} \varrho \sum_{stu} c_{stu}^e \{ \mathbf{E}_s(\mathbf{E}_t \cdot \mathbf{E}_u) + \mathbf{E}_t(\mathbf{E}_u \cdot \mathbf{E}_s) + \mathbf{E}_u(\mathbf{E}_s \cdot \mathbf{E}_t) \}, \quad (68)$$

où $c_{stu}^e = \langle \mathbf{U} : {}^{(1)}\mathbf{C}_e^{(1s+1t+1u)} : \mathbf{U} \rangle / 5$ désigne la polarisabilité dipolaire moyenne d'ordre 3. Si en particulier le gaz n'est soumis qu'à l'action des deux champs électriques \mathbf{E}_1 et \mathbf{E}_2 , où \mathbf{E}_1 est le champ faible mesurant tandis que \mathbf{E}_2 est un champ intense qui polarise le gaz non-linéairement, l'Eq. (68) se réduit à la relation

$$\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U} = \frac{4\pi}{3} \varrho c_e \{ \mathbf{U} \mathbf{E}_2^2 + 2 \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_2 \} \quad (69)$$

à partir de laquelle on peut déterminer directement la valeur de la polarisabilité dipolaire d'ordre 3, dite hyperpolarisabilité, de la molécule.

(2) Gradient de champ électrique

Nous procédons à la discussion des variations du tenseur de perméabilité électrique, variations dues à un gradient de champ électrique. Avec (60) et (67), elles sont données dans le cas de deux champs électriques comme suit:

$$\begin{aligned} (\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U}) \cdot \mathbf{E}_1 &= \frac{4\pi}{15} \varrho \{ \langle \mathbf{U} : {}^{(1)}\mathbf{B}_e^{(1+2)} : \mathbf{U} \rangle + \beta \langle 2 \langle \mathbf{U} : {}^{(1)}\mathbf{A}_e^{(2)} : \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle + \\ &+ \langle {}^{(1)}\mathbf{A}_e^{(1)} : \mathbf{M}_e^{(2)} \rangle \} + \beta^2 \langle \mathbf{M}_e^{(1)} \cdot \mathbf{M}_e^{(2)} \cdot \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle \} (\mathbf{E}_1^{(1)} \cdot \mathbf{E}_2^{(2)} + \mathbf{E}_1^{(2)} \cdot \mathbf{E}_2^{(1)}), \end{aligned} \quad (70)$$

où nous avons admis que ${}^{(1)}\mathbf{A}_e^{(2)} = {}^{(2)}\mathbf{A}_e^{(1)}$ et ${}^{(1)}\mathbf{B}_e^{(1+2)} = {}^{(1)}\mathbf{B}_e^{(2+1)}$.

Nous admettons en outre que le champ mesurant \mathbf{E}_1 est homogène ($\mathbf{E}_1^{(2)} = 0$) tandis que le champ polarisant \mathbf{E}_2 est inhomogène à gradient non-nul $\mathbf{E}_2^{(2)} = \nabla \mathbf{E}_2$. En admettant encore que les molécules du gaz possèdent un centre d'inversion ($\mathbf{M}_e^{(1)} = {}^{(1)}\mathbf{A}_e^{(2)} = 0$), il résulte de (70) que

$$\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U} = \frac{4\pi}{15} \varrho \{ \langle \mathbf{U} : {}^{(1)}\mathbf{B}_e^{(1+2)} : \mathbf{U} \rangle + \beta \langle {}^{(1)}\mathbf{A}_e^{(1)} : \mathbf{M}_e^{(2)} \rangle \} \nabla \mathbf{E}_2. \quad (71)$$

Cette relation, pour des molécules ayant la symétrie sphérique, prend la forme simple

$$\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U} = 2\pi \varrho B_{ee} \nabla \mathbf{E}_2, \quad (72)$$

où $B_{ee} = 2\langle \mathbf{U} : {}^{(1)}\mathbf{B}_e^{(1+2)} : \mathbf{U} \rangle / 15$ est la polarisabilité dipolaire moyenne d'ordre 2 induite par le gradient de champ électrique.

Dans le cas où les molécules possèdent un moment dipolaire ou quadrupolaire considérable, on pourra négliger les deux premiers termes dans l'Eq. (70), termes relevant de la polarisabilité non-linéaire; on a alors

$$\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U} = \frac{4\pi}{15} \rho \beta \{ \langle {}^{(1)}\mathbf{A}_e^{(1)} : \mathbf{M}_e^{(2)} \rangle + \beta \langle \mathbf{M}_e^{(1)} \cdot \mathbf{M}_e^{(2)} \cdot \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle \} \nabla \mathbf{E}_2. \quad (73)$$

Pour des molécules à symétrie axiale

$$\mathbf{M}_e^{(1)} = \mu \mathbf{S}, \mathbf{M}_e^{(2)} = \frac{1}{2} \Theta (3\mathbf{S}\mathbf{S} - \mathbf{U}), {}^{(1)}\mathbf{A}_e^{(1)} = a\mathbf{U} + a\kappa(3\mathbf{S}\mathbf{S} - \mathbf{U}). \quad (74)$$

Ici, μ et Θ représentent respectivement les valeurs scalaires du moment dipolaire et quadrupolaire de la molécule axialement symétrique; a et κ désignent sa polarisabilité moyenne et l'anisotropie de la polarisabilité; \mathbf{S} est le vecteur-unité dans la direction de l'axe de symétrie. Avec (74), l'équation (73) se réduit à [4]

$$\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U} = \frac{4\pi}{15} \rho \beta \Theta (3a\kappa + \beta\mu^2) \nabla \mathbf{E}_2. \quad (75)$$

Puisque la valeur de $(3a\kappa + \beta\mu^2)$ est accessible à la détermination à partir de l'effet de Kerr, l'équation (75) montre qu'en mesurant les variations du tenseur de perméabilité électrique induites dans un gaz par un gradient de champ électrique on peut recueillir sans trop de complications des informations directes sur la valeur et le signe du moment quadrupolaire des molécules.

(3) Gradient d'un gradient de champ électrique

Nous allons considérer brièvement la contribution au tenseur de la perméabilité électrique due, dans l'approximation dipolaire, à l'effet du champ électrique d'ordre 3, $\mathbf{E}_3^{(3)} = \nabla \nabla \mathbf{E}_3$. Les Eqs (63) et (65) donnent

$$\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U} = \frac{4\pi}{105} \rho \{ \langle \mathbf{U}\mathbf{U} : {}^{(1)}\mathbf{C}_e^{(1+1+3)} : \mathbf{U} \rangle + \beta \langle {}^{(1)}\mathbf{B}_e^{(1+1)} : \mathbf{M}_e^{(3)} \rangle \} (\mathbf{E}_2 \cdot \nabla \nabla \mathbf{E}_3). \quad (76)$$

En négligeant ici le premier terme avec la polarisabilité moyenne d'ordre 3 et en admettant que les molécules présentent la symétrie tétraédrique (comme p. ex. CH_4), on obtient la formule simple [6]

$$\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U} = \frac{8\pi}{35} \rho \beta b_e \Omega (\mathbf{E}_2 \cdot \nabla \nabla \mathbf{E}_3). \quad (77)$$

La relation précédente indique que des données directes concernant le moment octopolaire moléculaire Ω ainsi que le signe de celui-ci pourraient être obtenues si l'on effectuait des mesures de la variation de la perméabilité diélectrique du gaz sous l'influence d'un gradient de gradient de champ électrique. Dans (77), b_e désigne la polarisabilité dipolaire moyenne d'ordre 2 de la molécule tétraédrique.

7. *Energie de la molécule dans des champs électromagnétiques statiques*

Dans nos considérations précédentes nous n'avons tenu compte que de la fonction d'Hamilton d'une perturbation d'ordre 1, ce qui est justifié aussi longtemps que la molécule n'est placée que dans un champ électrique. Généralement, si elle se trouve en outre en présence d'un champ magnétique intense, il y aura lieu de tenir compte des hamiltoniens des perturbations d'ordres plus élevés. A présent nous élargirons l'hamiltonien de l'Eq. (1) en y ajoutant un terme rendant compte de l'interaction entre les spins moléculaires et les champs. Ainsi, on aura pour les fonctions d'Hamilton des perturbations d'ordres 1 et 2, respectivement,

$$\mathcal{H}^{(1)} = -\frac{1}{2c} \sum_i \frac{e_i}{m_i} \{ \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i + \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i + 2\mathbf{s}_i \cdot (\nabla \times \mathbf{A}_i) \} + \sum_i e_i \varphi_i, \quad (78)$$

$$\mathcal{H}^{(2)} = \frac{1}{2c^2} \sum_i \frac{e_i^2}{m_i} (\mathbf{A}_i \cdot \mathbf{A}_i), \quad (79)$$

(en omettant le terme d'interaction spin-orbite); \mathbf{s}_i désigne l'opérateur du spin de la i -ième particule.

Ici encore, la fonction d'Hamilton de perturbation d'ordre 1 (78) pourra être représentée sous la forme (3) avec sa composante électrique (4) et magnétique (8); toutefois ici l'opérateur du moment 2^e-polaire magnétique est défini comme [34]

$$\mathbf{M}_m^{(n)} = \frac{n}{(n+1)c} \sum_i \frac{e_i}{m_i} r_i^n \{ \mathbf{Y}_i^{(n)} \times \mathbf{p}_i + (n+1) r_i^{-2} \mathbf{s}_i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{Y}_i^{(n)}) \}. \quad (80)$$

Nous avons donc

$$\mathcal{H}^{(1)} = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^n n!}{(2n)!} \{ \mathbf{M}_e^{(n)} [n] \mathbf{E}^{(n)} + \mathbf{M}_m^{(n)} [n] \mathbf{H}^{(n)} \}. \quad (81)$$

En ce qui concerne l'hamiltonien de perturbation d'ordre 2 de l'Eq. (79), à la suite d'une transformation de jauge convenable [37], il pourra être mis sous la forme du développement en série suivant:

$$\mathcal{H}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n'=1}^{\infty} \frac{2^{n+n'} n! n'!}{(2n)!(2n')!} \mathbf{H}^{(n)} [n] {}^{(n)}\mathbf{A}_{dm}^{(n')} [n'] \mathbf{H}^{(n')}, \quad (82)$$

où le tenseur de rang $n+n'$

$${}^{(n)}\mathbf{A}_{dm}^{(n')} = \frac{nn'}{(n+1)(n'+1)c^2} \sum_i \frac{e_i^2}{m_i} r_i^{n+n'} \{ \mathbf{Y}_i^{(n)} \mathbf{Y}_i^{(n')} - \mathbf{Y}_i^{(n)} \cdot \mathbf{Y}_i^{(n')} \mathbf{U} \} \quad (83)$$

est l'opérateur de la polarisabilité multipolaire diamagnétique.

Dans ce qui suit nous allons donner la généralisation des fonctions et des énergies propres écrites précédemment pour tenir compte des perturbations d'ordre quelconque [38],

c'est-à-dire lorsque l'hamiltonien total de la molécule peut prendre la forme d'une série fortement convergente selon les puissances de λ ($0 < \lambda \leq 1$)

$$\mathcal{H} = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \mathcal{H}^{(n)} = \mathcal{H}^0 + \lambda \mathcal{H}^{(1)} + \lambda^2 \mathcal{H}^{(2)} + \dots \quad (84)$$

Dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H} \Psi_g = E_g \Psi_g,$$

en ayant recours à la méthode standardisée de perturbations, nous admettons que les fonctions et valeurs propres s'adaptent aux développements en série suivants:

$$\Psi_g = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi_g^{(n)} \text{ et } E_g = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_g^{(n)}. \quad (85)$$

Du fait que

$$\Psi_g^{(n)} = \sum_k c_{kg}^{(n)} \Psi_k^{(0)},$$

on aura avec les expressions précédentes

$$\sum_{n=0}^s \left\{ \sum_l \mathcal{H}_{kl}^{(n)} c_{lg}^{(s-n)} - E_g^{(n)} c_{kg}^{(s-n)} \right\} = 0. \quad (86)$$

Puisqu'en absence de la perturbation on a $\mathcal{H}_{kl}^{(0)} = E_l^{(0)} \delta_{kl}$, l'Eq. (86) conduit au résultat

$$c_{kg}^{(s)} (E_k^0 - E_g^0) = \sum_{n=1}^s \left\{ E_g^{(n)} c_{kg}^{(s-n)} - \sum_l \mathcal{H}_{kl}^{(n)} c_{lg}^{(s-n)} \right\}, \quad (87)$$

d'où il résulte avec $k = g$ pour l'énergie d'ordre s dans l'état fondamental

$$E_g^{(s)} = \sum_{n=1}^s \sum_l \mathcal{H}_{gl}^{(n)} c_{lg}^{(s-n)}. \quad (88)$$

Par suite de (81) et (88), l'énergie d'ordre 1 est de la forme

$$E_g^{(1)} = - \sum_s \sum_{n_s=1}^{\infty} \frac{2^{n_s} n_s!}{(2n_s)!} \left\{ M_{egg}^{(n_s)} [n_s] \mathbf{E}_s^{(n_s)} + M_{mgs}^{(n_s)} [n_s] \mathbf{H}_s^{(n_s)} \right\}. \quad (89)$$

L'énergie d'ordre 2,

$$E_g^{(2)} = -\hbar^{-1} \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-1} \mathcal{H}_{kg}^{(1)} \mathcal{H}_{kg}^{(1)} + \mathcal{H}_{gg}^{(2)}, \quad (90)$$

qui résulte de (88), prend avec (81) et (82) la forme suivante:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_g^{(2)} = & -\frac{1}{2} \sum_{st} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t} n_s! n_t!}{(2n_s)! (2n_t)!} \left\{ \mathbf{E}_s^{(n_s)} [n_s] {}^{(n_s)}_e \mathbf{A}_{egg}^{(n_t)} [n_t] \mathbf{E}_t^{(n_t)} + \right. \\ & \left. + \mathbf{E}_s^{(n_s)} [n_s] {}^{(n_s)}_e \mathbf{A}_{mgs}^{(n_t)} [n_t] \mathbf{H}_t^{(n_t)} + \mathbf{H}_s^{(n_s)} [n_s] {}^{(n_s)}_m \mathbf{A}_{egg}^{(n_t)} [n_t] \mathbf{E}_t^{(n_t)} + \mathbf{H}_s^{(n_s)} [n_s] {}^{(n_s)}_m \mathbf{A}_{mgs}^{(n_t)} [n_t] \mathbf{H}_t^{(n_t)} \right\}, \quad (91) \end{aligned}$$

où ${}^{(n_s)}\mathbf{A}_{egg}^{(n_t)}$ est défini par (24), tandis que

$${}^{(n_s)}\mathbf{A}_{mfg}^{(n_t)} = {}^{(n_s)}\mathbf{A}_{megg}^{(n_t)} = \frac{1}{2} \hbar^{-1} \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-1} \{ \mathbf{M}_{egk}^{(n_s)} \mathbf{M}_{mkg}^{(n_t)} + \mathbf{M}_{mgk}^{(n_s)} \mathbf{M}_{ekg}^{(n_t)} + \mathbf{M}_{egk}^{(n_t)} \mathbf{M}_{mkg}^{(n_s)} + \mathbf{M}_{mgk}^{(n_t)} \mathbf{M}_{ekg}^{(n_s)} \}, \quad (92)$$

$${}^{(n_s)}\mathbf{A}_{mfg}^{(n_t)} = {}^{(n_s)}\mathbf{A}_{dmfg}^{(n_t)} + \hbar^{-1} \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-1} (\mathbf{M}_{mgk}^{(n_s)} \mathbf{M}_{mkg}^{(n_t)} + \mathbf{M}_{mgk}^{(n_t)} \mathbf{M}_{mkg}^{(n_s)}). \quad (93)$$

Comme on voit de (93), l'élément matriciel du tenseur de la polarisabilité multipolaire magnétique se compose d'un terme diamagnétique et d'un terme paramagnétique, qui pour $n_s = n_t = 1$ se réduit à la forme bien connue et souvent discutée [7, 39, 40].

Similairement, à partir des Eqs (81), (82) et (88), on calcule les énergies d'ordre plus élevé.

Considérons un opérateur \mathbf{F} quelconque; son élément matriciel

$$\mathbf{F}_{gg} = \int \bar{\Psi}_g \mathbf{F} \Psi_g d\tau$$

en tenant compte de (85) et (87) pourra être écrit comme suit:

$$\mathbf{F}_{gg} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{F}_{gg}^{(n)} = \mathbf{F}_{gg}^{(0)} + \mathbf{F}_{gg}^{(1)} + \mathbf{F}_{gg}^{(2)} + \dots, \quad (94)$$

où

$$\mathbf{F}_{gg}^{(n)} = \sum_{s=0}^n \sum_{kl} \bar{c}_{kg}^{(s)} \mathbf{F}_{kl} c_{lg}^{(n-s)} \quad (95)$$

est l'élément matriciel de l'opérateur d'ordre n du calcul des perturbations.

En utilisant (95) et (87), on obtient l'expression suivante pour le moment électrique multipolaire d'ordre 1 en présence d'un champ électrique et magnétique:

$${}^T \mathbf{M}_{egg}^{(n)} = \sum_s \sum_{n_s=1}^{\infty} \frac{2^{n_s} n_s!}{(2n_s)!} \{ {}^{(n)}\mathbf{A}_{egg}^{(n_s)} [n_s] \mathbf{E}_s^{(n_s)} + {}^{(n)}\mathbf{A}_m^{(n_s)} [n_s] \mathbf{H}_s^{(n_s)} \}. \quad (96)$$

Le deuxième terme de ce développement en série détermine l'influence directe du champ magnétique sur le moment multipolaire électrique.

Par la suite nous nous restreindrons au cas particulièrement intéressant pour nos considérations où le champ électrique est faible et joue le rôle du champ mesurant, tandis que le champ magnétique est intense et que c'est celui-ci qui produit les effets non-linéaires. Ainsi, nous obtenons les expressions suivantes pour les moments électriques multipolaires d'ordre 2 et 3 (nous retenons seulement les termes linéaires par rapport au champ électrique):

$$\begin{aligned} {}^T \mathbf{M}_{egg}^{(2)} = & \frac{1}{2} \sum_{st} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t} n_s! n_t!}{(2n_s)! (2n_t)!} \{ {}^{(n)}\mathbf{B}_{emgg}^{(n_s+n_t)} [n_s + n_t] \mathbf{E}_s^{(n_s)} \mathbf{H}_t^{(n_t)} + \\ & + {}^{(n)}\mathbf{B}_{megg}^{(n_s+n_t)} [n_s + n_t] \mathbf{H}_s^{(n_s)} \mathbf{E}_t^{(n_t)} + {}^{(n)}\mathbf{B}_{mmgg}^{(n_s+n_t)} [n_s + n_t] \mathbf{H}_s^{(n_s)} \mathbf{H}_t^{(n_t)} \}, \end{aligned} \quad (97)$$

$$\begin{aligned}
 {}_T M_{egg}^{(3)} &= \frac{1}{6} \sum_{stu} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \sum_{n_u=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t+n_u} n_s! n_t! n_u!}{(2n_s)!(2n_t)!(2n_u)!} \times \\
 &\times \{ {}_e C_{emmg}^{(n_s+n_t+n_u)} [n_s+n_t+n_u] E_s^{(n_s)} H_t^{(n_t)} H_u^{(n_u)} + \dots \}. \tag{98}
 \end{aligned}$$

Les éléments matriciels des tenseurs ${}^{(n)}B_{eem}^{(n_s+n_t)}$, ${}^{(n)}B_{emm}^{(n_s+n_t)}$ et ${}^{(n)}C_{eemm}^{(n_s+n_t+n_u)}$ des polarisabilités multipolaires d'ordre 2 et 3 pourront être définis analytiquement comme on l'a fait auparavant dans le cas purement électrique. En particulier, on a pour les molécules diamagnétiques

$$\begin{aligned}
 {}_e C_{emmg}^{(n_s+n_t+n_u)} &= \frac{1}{4} \hbar^{-2} S(n_s, n_t, n_u) \left\{ \sum_{k \neq g} \sum_{l \neq g} \omega_{kg}^{-1} \omega_{lg}^{-1} (M_{egk}^{(n_s)} M_{ekl}^{(n_t)} A_{dlg}^{(n_u)} + \right. \\
 &+ M_{egk}^{(n_s)} A_{dmkl}^{(n_t)} M_{elg}^{(n_u)} + {}^{(n_s)}A_{dmgk} M_{ekl}^{(n_t)} M_{elg}^{(n_u)}) - \sum_{k \neq g} \omega_{kg}^{-2} (M_{egg}^{(n_s)} M_{egk}^{(n_t)} A_{dmkg}^{(n_u)} + \\
 &\left. + M_{egg}^{(n_s)} A_{dmgk}^{(n_t)} M_{ekg}^{(n_u)} + {}^{(n_s)}A_{dmgg} M_{egk}^{(n_t)} M_{ekg}^{(n_u)}) \right\}, \tag{99}
 \end{aligned}$$

où l'opérateur de la polarisabilité diamagnétique est défini par l'Eq. (83).

8. Effet des champs magnétiques intenses sur le tenseur de la perméabilité électrique

En admettant que le champ magnétique n'est pas trop intense, il suffira de ne considérer que la polarisation d'ordre 1 qui, en tenant compte de (89) et (96), est donnée comme suit (nous n'écrivons que le terme dépendant du champ magnétique):

$$\begin{aligned}
 {}_e P_e^{(1)} &= \varrho \sum_s \sum_{n_s=1}^{\infty} \frac{2^{n_s} n_s!}{(2n_s)!} \{ \langle {}_e A_m^{(n_s)} \rangle + \beta \langle M_e^{(n_s)} M_m^{(n_s)} \rangle \} [n_s] H_s^{(n_s)} = \\
 &= \varrho \frac{2^{2n}!}{(2n+1)!} \{ \langle {}_e A_m^{(n)} [2n] U^n \rangle + \beta \langle M_e^{(n)} [n] M_m^{(n)} \rangle \} H^{(n)}. \tag{100}
 \end{aligned}$$

Le premier terme de ces développements en série définit l'effet direct, déformationnel, du champ magnétique sur le moment multipolaire électrique, tandis que le deuxième terme rend compte de l'effet indirect, orientationnel, du champ magnétique tel qu'il a été discuté précédemment dans une approximation dipolaire [7, 41].

Ici nous procéderons à la variation que subit le tenseur de la perméabilité électrique (67) sous l'influence d'un champ magnétique intense. Dans le présent cas, l'opérateur de la polarisabilité multipolaire électrique d'ordre 2 est

$$\begin{aligned}
 {}_e P_e^{(2)} &= \varrho \sum_{st} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t} n_s! n_t!}{(2n_s)!(2n_t)!} \{ \langle {}_e B_{em}^{(n_s+n_t)} \rangle + \\
 &+ \beta (\langle M_e^{(n_s)} {}_e A_m^{(n_t)} \rangle + \langle {}_e A_e^{(n_s)} M_m^{(n_t)} \rangle + \langle {}_e A_m^{(n_s)} M_e^{(n_t)} \rangle) + \\
 &+ \beta^2 \langle M_e^{(n_s)} M_e^{(n_s)} M_m^{(n_t)} \rangle \} [n_s+n_t] E_s^{(n_s)} H_t^{(n_t)}. \tag{101}
 \end{aligned}$$

Si l'on admet que les champs tant magnétique qu'électrique sont homogènes ($n_s = n_t = 1$), on a dans l'approximation dipolaire de la formule (101) (l'analogue de l'effet Faraday)

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_e^{(2)} = \frac{1}{6} \varrho \mathbf{U}^{(3)} : \{ \langle \mathbf{B}_{em}^{(1+1)} \rangle + \beta (2 \langle \mathbf{M}_e^{(1)} \mathbf{A}_e^{(1)} \mathbf{M}_m^{(1)} \rangle + \langle \mathbf{A}_e^{(1)} \mathbf{M}_e^{(1)} \mathbf{M}_m^{(1)} \rangle) + \\ + \beta^2 \langle \mathbf{M}_e^{(1)} \mathbf{M}_e^{(1)} \mathbf{M}_m^{(1)} \rangle \} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{H}), \end{aligned} \quad (102)$$

(où $\mathbf{U}^{(3)}$ est le tenseur-unité de rang 3), et dans l'approximation quadrupolaire

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_e^{(2)} = \frac{1}{15} \varrho \{ \langle \mathbf{U} : \langle \mathbf{B}_{em}^{(1+1)} \rangle : \mathbf{U} \rangle + \beta \langle \mathbf{M}_e^{(2)} : \langle \mathbf{A}_e^{(1)} \rangle + \langle \mathbf{M}_e^{(1)} \cdot \langle \mathbf{A}_e^{(2)} \rangle : \mathbf{U} \rangle + \\ + \langle \mathbf{M}_m^{(1)} \cdot \langle \mathbf{A}_e^{(1)} \rangle : \mathbf{U} \rangle + \beta^2 \langle \mathbf{M}_e^{(1)} \cdot \mathbf{M}_e^{(2)} \cdot \mathbf{M}_m^{(1)} \rangle \} \{ 3 \mathbf{E} \mathbf{H} - \mathbf{U} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{H}) \}. \end{aligned} \quad (103)$$

Soit comme auparavant le champ électrique homogène ($n_s = 1$), mais admettons que le champ magnétique est inhomogène ($n_t = 2$). On aura alors avec (101) dans l'approximation dipolaire ($n = 1$)

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_e^{(2)} = \frac{1}{15} \varrho \{ \langle \mathbf{U} : \langle \mathbf{B}_{em}^{(1+2)} \rangle : \mathbf{U} \rangle + \beta (2 \langle \mathbf{U} : \langle \mathbf{A}_e^{(2)} \rangle \cdot \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle + \\ + \langle \mathbf{A}_e^{(1)} : \langle \mathbf{M}_m^{(2)} \rangle) + \beta^2 \langle \mathbf{M}_e^{(1)} \cdot \mathbf{M}_m^{(2)} \cdot \mathbf{M}_e^{(1)} \rangle \} \mathbf{E} \cdot \nabla \mathbf{H}. \end{aligned} \quad (104)$$

En omettant dans (102) et (104) les termes qui dépendent directement de la température, on a avec (64) la relation suivante pour la variation de la perméabilité électrique due au champ magnétique:

$$\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U} = 2\pi \varrho \{ B_{em}^{(1)} \mathbf{U} \cdot \mathbf{H} + B_{em}^{(2)} \nabla \mathbf{H} \}, \quad (105)$$

où

$$B_{em}^{(1)} = \frac{1}{3} \sum_g \varrho_{gg}^0 \mathbf{U}^{(3)} : \langle \mathbf{B}_{em}^{(1+1)} \rangle \quad \text{et} \quad B_{em}^{(2)} = \frac{2}{15} \sum_g \varrho_{gg}^0 \mathbf{U}_{13} : \langle \mathbf{B}_{emgg}^{(1+2)} \rangle : \mathbf{U}_{24} \quad (106)$$

sont les polarisabilités moyennes d'ordre 2 induites dans la molécule par le champ magnétique et le gradient du champ.

Pareillement, en ayant recours aux Eqs (50), (89), (91) ainsi que (96)—(98), on obtient pour la polarisabilité multipolaire d'ordre 3

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_e^{(3)} = \frac{1}{2} \varrho \sum_{stu} \sum_{n_s=1}^{\infty} \sum_{n_t=1}^{\infty} \sum_{n_u=1}^{\infty} \frac{2^{n_s+n_t+n_u} n_s! n_t! n_u!}{(2n_s)! (2n_t)! (2n_u)!} \{ \langle \langle \mathbf{C}_{emst}^{(n_s+n_t+n_u)} \rangle \rangle + \\ + \beta \langle \mathbf{M}_e^{(n_s)} \mathbf{B}_{mm}^{(n_t+n_u)} + 2 \mathbf{B}_{em}^{(n_s+n_t)} \mathbf{M}_m^{(n_u)} + \mathbf{B}_{mm}^{(n_t+n_u)} \mathbf{M}_e^{(n_s)} \rangle + \\ + \beta \langle \langle \mathbf{A}_e^{(n_s)} + \beta \mathbf{M}_e^{(n_s)} \mathbf{M}_e^{(n_s)} \rangle \langle \mathbf{A}_m^{(n_t)} - \langle \mathbf{A}_m^{(n_t)} \rangle \rangle + \\ + \beta \langle \mathbf{M}_m^{(n_t)} \mathbf{M}_m^{(n_u)} - \langle \mathbf{M}_m^{(n_t)} \mathbf{M}_m^{(n_u)} \rangle \rangle \rangle + 2\beta \langle \langle \mathbf{A}_m^{(n_t)} + \beta \mathbf{M}_e^{(n_t)} \mathbf{M}_m^{(n_t)} \rangle \times \\ \times \langle \mathbf{A}_m^{(n_u)} - \langle \mathbf{A}_m^{(n_u)} \rangle \rangle + \beta \langle \mathbf{M}_e^{(n_s)} \mathbf{M}_m^{(n_u)} - \langle \mathbf{M}_e^{(n_s)} \mathbf{M}_m^{(n_u)} \rangle \rangle \rangle - \\ - 2\beta^3 \langle \mathbf{M}_e^{(n_s)} \mathbf{M}_e^{(n_t)} \mathbf{M}_m^{(n_u)} \mathbf{M}_m^{(n_u)} \rangle \} [n_s + n_t + n_u] \mathbf{E}_s^{(n_s)} \mathbf{H}_t^{(n_t)} \mathbf{H}_u^{(n_u)}. \end{aligned} \quad (107)$$

Si, comme simplification, on omet ici les termes qui dépendent directement de β , on obtient la variation du tenseur de la perméabilité électrique, variation due au carré du champ magnétique homogène intense:

$$(\epsilon - \epsilon_0 \mathbf{U}) \cdot \mathbf{E} = \frac{\pi}{45} \varrho \langle {}^{(1)}C_{em}^{(1+1+1)} \rangle :: \{10U_{12} U_{34} \mathbf{E}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{H}) + \\ + (3U_{13} U_{24} + 3U_{14} U_{23} - 2U_{12} U_{34}) [3(\mathbf{E} \cdot \mathbf{H})\mathbf{H} - \mathbf{E}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{H})]\}. \quad (108)$$

En calculant à partir de cette équation les composantes du tenseur-perméabilité électrique parallèles aux axes z et x du référentiel de laboratoire, on obtient la différence entre elles sous la forme

$$\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} = 2\pi\varrho(C_{em}^{\parallel} - C_{em}^{\perp})(H_z^2 - H_x^2), \quad (109)$$

où les grandeurs

$$C_{em}^{\parallel} = \frac{1}{15} \sum_g \varrho_{gg}^0 \langle {}^{(1)}C_{emgg}^{(1+1+1)} \rangle :: (U_{12}U_{34} + U_{13}U_{24} + U_{14}U_{23}), \quad (110a)$$

$$C_{em}^{\perp} = \frac{1}{30} \sum_g \varrho_{gg}^0 \langle {}^{(1)}C_{emgg}^{(1+1+1)} \rangle :: (4U_{12}U_{34} - U_{13}U_{24} - U_{14}U_{23}), \quad (110b)$$

définissent les polarisabilités électro-magnétiques dipolaires d'ordre 3 d'une molécule sphérique, respectivement pour les cas de champs \mathbf{E} et \mathbf{H} parallèles et perpendiculaires [42].

En suivant ces analogies, on pourra calculer les variations non-linéaires du tenseur de perméabilité pour d'autres symétries moléculaires [36, 43, 44].

9. Conclusions

Le point faible des méthodes, précédemment discutées, servant à déterminer directement les quadropôles ou octopôles moléculaires ainsi que leurs polarisabilités d'ordre correspondant, réside dans le fait que la précision des mesures des variations de la perméabilité électrique dues à un champ homogène ou inhomogène électrique ou magnétique est considérablement moindre que celle des mesures des variations correspondantes de l'indice de réfraction de la lumière [3, 5]. Evidemment, compte tenu des limitations des techniques de mesures dont nous disposons actuellement, on ne saurait attribuer qu'un intérêt théorique aux considérations portant sur les effets diélectriques non-linéaires induits dans les gaz par des champs d'ordre supérieur au premier; d'autre part, de telles considérations fournissent des indications sur les possibilités ultérieures d'obtenir des informations directes sur les moments moléculaires d'ordres élevés ainsi que sur leurs polarisabilités. Il paraît que, malgré les nombreuses difficultés, cela vaudrait la peine de tenter de perfectionner les techniques de mesure actuelles et d'entreprendre des expériences variées et ingénieuses sur le comportement des propriétés électriques des molécules sous l'effet des champs intenses magnétiques des molécules sous l'effet des champs intenses magnétiques ou électriques. On réussirait alors à déterminer les propriétés non-linéaires des molécules tout comme nous le faisons

à présent pour la polarisabilité linéaire et son anisotropie dans le cas électrique [45—47] et magnétique [48, 49].

Il est clair que dans le domaine de l'optique non-linéaire la situation est beaucoup plus avantageuse, et ceci pour au moins deux raisons: d'abord, parce que les méthodes optiques de mesures sont plus sensibles et d'une plus grande précision, et ensuite parce que les effets non-linéaires tels quels pourront atteindre des valeurs beaucoup plus considérables si l'on emploie pour la déformation du milieu étudié des faisceaux de laser comportant des champs électriques oscillants très intenses. Certains de ces problèmes ont été discutés ailleurs [3, 5, 22—24, 50].

L'auteur tient à remercier M. K. Flatau d'avoir traduit ce travail en français.

LITTÉRATURE

- [1] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, Inc. New York 1945.
- [2] P. Debye, *Phys. Z.*, (Germany), **22**, 302 (1921).
- [3] A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.*(USA), **30**, 1580 (1959).
- [4] S. Kielich, *Bulletin de la Société des Amis des Sciences et des Lettres de Poznań*, **B 16**, 61 (1960/61).
- [5] A. D. Buckingham, R. L. Disch, *Proc. Roy. Soc., A* **273**, 275 (1963).
- [6] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **25**, 39 (1964); **27**, 457 (1965).
- [7] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London 1932.
- [8] M. Born, *Optik*, J. Springer, Berlin 1933; M. Volkenshteyn, *Molekularnaja Optika*, Moskva, (1951).
- [9] C. A. Coulson, A. Mac Coll et L. E. Sutton, *Trans Faraday Soc.* (GB), **48**, 106 (1952).
- [10] A. D. Buckingham et J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc.*, **A 68**, 905 (1955).
- [11] A. D. Buckingham, C. A. Coulson et J. T. Lewis, *Proc. Phys. Soc.*, **A69**, 639 (1956).
- [12] W. Kolos et C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 219 (1960).
- [13] G. S. Sewell, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* (GB), **45**, 678 (1949).
- [14] R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.*, **96**, 951 (1954); **107**, 1565 (1957).
- [15] A. Dalgarno et J. T. Lewis, *Proc. Roy. Soc.*, **A240**, 284 (1957).
- [16] G. Burns, *Phys. Rev.*, **115**, 357 (1959).
- [17] A. L. Stewart, *Proc. Phys. Soc.*, **77**, 447 (1961).
- [18] A. Dalgarno, *Advances in Phys.* (GB), **11**, 281 (1962).
- [19] H. P. Kelly et H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1478 (1964); P. W. Langhoff, *Phys. Rev.*, **139**, A1415 (1965).
- [20] Krishnaji, S. Chandra et S. L. Srivastava, *J. Chem. Phys.*, **41**, 409 (1964).
- [21] J. Rocard, *Ann. Phys.* (France), **10**, 472 (1928).
- [22] A. L. Andrews et A. D. Buckingham, *Molecular Phys.* (GB), **3**, 183 (1960).
- [23] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **23**, 321, 819 (1963).
- [24] S. Kielich, *Physica*, (Netherlands), **29**, 938 (1963).
- [25] A. D. Buckingham, *Quarterly Reviews*, **13**, 183 (1959).
- [26] D. R. Johnson, G. J. Oudemans et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1310 (1960).
- [27] G. Birnbaum et A. A. Maryott, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2026, 2032 (1962); **41**, 154 (1964); A. A. Maryott et J. S. Kryder, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1580 (1964).
- [28] S. Kielich, *Physica* (Netherlands), **28**, 511, 1123 (1962); **31**, 444 (1965).
- [29] R. H. Orcutt, *J. Chem. Phys.*, **39**, 605 (1963); A. D. King, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2610 (1965).
- [30] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **24**, 389 (1963); *Molecular Phys.* (GB), **9**, 549 (1965).
- [31] L. Jansen, *Phys. Rev.*, **110**, 661 (1958); **112**, 434 (1958); L. Jansen et P. Mazur, *Physica* (Netherlands), **21**, 193, 209 (1955).

- [32] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **27**, 305 (1965); **28**, 95 (1965).
- [33] J. Tillieu et F. Dupont-Bourdelet, *J. Chim. Phys.* (France), No. 2392, 197 (1962).
- [34] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **28**, 459 (1965); *Physica* (Netherlands), **32**, 385 (1966).
- [35] A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.*, **25**, 428 (1956).
- [36] S. Kielich et A. Piekara, *Acta Phys. Polon.*, **18**, 439 (1959).
- [37] J. Fiutak, *Canad. J. Phys.*, **41**, 12 (1963).
- [38] F. Dupont-Bourdelet, J. Tillieu et J. Guy, *J. Phys. Radium* (France), **22**, 9 (1961).
- [39] J. Tillieu, *Ann. Phys.* (France), **2**, 471, 631 (1957).
- [40] J. Baudet, J. Guy et J. Tillieu, *CR Acad. Sci.* (France), **244**, 2920 (1957); **246**, 574 (1958); *J. Phys. Radium* (France), **21**, 59, 600 (1960).
- [41] A. Huber, *Phys. Z.* (Germany), **27**, 619 (1926).
- [42] A. D. Buckingham et J. A. Pople, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **53**, 262 (1957).
- [43] A. D. Buckingham, *Proc. Phys. Soc.* (GB), **B70**, 753 (1957).
- [44] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **17**, 239 (1958).
- [45] H. A. Stuart, *Die Struktur des freien Moleküls*, Berlin 1952.
- [46] C. G. Le Fevre et R. J. W. Le Fevre, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, **5**, 261 (1955).
- [47] C. Clément et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.* (France), **61**, 878, 1262, 1282 (1964); A. Unamie et P. Bothorel, *Bull. Soc. Chim.* (France), 573 (1964).
- [48] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* (France), **19**, 5 (1910); **25**, 289 (1912); **29**, 218 (1913).
- [49] A. Pacault, *Ann. Chimie*, **1**, 527 (1946); J. Hoarau, *Ann. Chimie*, (13) **1**, 544 (1956); J. Hoarau, A. Pacault et P. Pascal, *Cahiers Physique*, **74**, 30 (1956); J. De Villepin, *J. Chim., Phys.* (France), 901 (1962).
- [50] S. Kielich, *Physica* (Netherlands), **30**, 1717 (1964); *Acta Phys. Polon.*, **25**, 85 (1964); **26**, 135 (1964); *Proc. Phys. Soc.*, **86**, 709 (1965); *Acta Phys. Polon.*, **29**, 875 (1966); **30**, 393, 683 (1966).