

THÉORIE DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE DES MÉLANGES DE MOLÉCULES DIFFÉRENTES AVEC INTERACTIONS

Par S. KIELICH,

Chaire de Physique Moléculaire de l'Université A. Mickiewicz à Poznań, Grunwaldzka 6, Pologne.

(Reçu le 13 octobre 1967.)

Résumé. — On discute une grandeur dite anisotropie optique effective Δ^2 qui intervient dans la diffusion anisotrope de la lumière et la biréfringence optique induite dans un corps isotrope par un faisceau intense de laser. A partir de la mécanique statistique, on montre que, dans le cas des systèmes à plusieurs composants, Δ^2 peut être exprimé par une série de puissances des fractions molaires x dont le premier coefficient (linéaire par rapport à x) est la somme des anisotropies optiques des molécules isolées. Les autres coefficients de cette série (non linéaires par rapport à x) rendent compte de la non-additivité de Δ^2 et s'expriment, en plus des paramètres électro-optiques des molécules isolées, par les fonctions de corrélation binaires, ternaires, etc. On discute en détail ces coefficients non additifs pour plusieurs modèles moléculaires en tenant compte de différentes interactions entre des molécules à symétrie arbitraire, présentant en général des multipôles électriques. On calcule numériquement Δ^2 pour quelques liquides en recourant au modèle ellipsoïdal de Lorentz et à celui d'Onsager-Scholte ; les résultats sont comparés à ceux des mesures disponibles.

On montre que l'étude de l'anisotropie optique effective fournit, en plus des renseignements sur les propriétés optiques linéaires des molécules isolées, des informations sur leurs propriétés optiques non linéaires et électriques multipolaires, ainsi que des données sur leurs différentes corrélations dans les systèmes denses.

Abstract. — A quantity termed effective optical anisotropy Δ^2 , occurring in anisotropic light scattering and optically induced birefringence of isotropic bodies, is discussed. By statistical mechanics, it is shown that for multicomponent systems Δ^2 can be expressed as a power series in the molar fractions x , the first coefficient (linear in x) being the sum of the optical anisotropies of the isolated molecules ; the subsequent coefficients (non-linear in x) express the deviation of Δ^2 from additivity and are given, beside the electro-optical parameters of the isolated molecules, by the binary, ternary, etc., correlation functions. A detailed discussion of these non-additive coefficients is given for some molecular models taking into consideration various interactions between molecules of arbitrary symmetry presenting in general electrical multipoles. Δ^2 is calculated numerically for several liquids on the basis of Lorentz's ellipsoidal model and that of Onsager-Scholte ; the results are compared with those from accessible measurements.

Investigation of the effective optical anisotropy is shown to provide information not only on the linear optical properties of isolated molecules but also on their non-linear optical and multipolar electrical properties, as well as on the various intermolecular correlations in dense systems.

1. Introduction. — C'est à Langevin [1] qu'est due la théorie si fructueuse des propriétés anisotropes électriques, magnétiques et optiques des molécules pouvant subir une orientation dans un champ extérieur électrique ou magnétique. Son hypothèse d'orientation moléculaire statistique mit en évidence le mécanisme essentiel qui donne lieu à la biréfringence électrique et magnétique dans les gaz et les liquides, c'est-à-dire aux effets de Kerr et de Cotton-Mouton. En admettant qu'une molécule isolée à symétrie axiale possède la polarisabilité optique $\alpha_{//}$ parallèle-

ment à son axe de symétrie et α_{\perp} perpendiculairement à celui-ci, son anisotropie optique sera donnée par [1] ⁽¹⁾ :

$$\delta = \alpha_{//} - \alpha_{\perp}. \quad (1.1)$$

Dans le cas général, l'anisotropie optique d'une molécule présentant les trois polarisabilités distinctes α_1 , α_2 , α_3 dans les trois directions des axes principaux de

⁽¹⁾ Strictement, l'anisotropie selon Langevin s'exprime par la grandeur sans dimensions $(\alpha_{//} - \alpha_{\perp})/(\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp})$.

l'ellipsoïde de polarisabilité est donnée par la grandeur [2] :

$$\delta^2 = \frac{1}{2} \{ (\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2 \}. \quad (1.2)$$

Jusqu'à présent, on déterminait l'anisotropie optique (1.1) ou (1.2) à partir de la réfraction moléculaire, la diffusion de la lumière, ou l'effet de Kerr dans les gaz [1-5]. Toutefois, l'effet Kerr présente l'inconvénient d'être lié, en outre, à l'anisotropie électrique et au moment dipolaire de la molécule [3]. Depuis quelques années, grâce à la technique des lasers, nous pouvons déterminer l'anisotropie optique moléculaire par des méthodes purement optiques et bien plus fines, notamment à partir de la diffusion dépolariée de la lumière [6, 7], et surtout du nouvel effet de la biréfringence optiquement induite [8-10]. Partant des idées déjà classiques de Langevin [1], Buckingham [8] proposa une théorie de la biréfringence optique induite par un faisceau lumineux très intense, effet qui fut décelé récemment dans des liquides par Mayer et Gires [9] en utilisant des lasers et qui fut étudié plus à fond par Paillette [10].

La théorie de Langevin-Buckingham de la biréfringence optiquement induite fut développée classiquement par Bloembergen et Lallemand [11], Takatsuji [12], et le présent auteur [13], ainsi que quantitativement par différents auteurs [14-17]. Un autre phénomène dans lequel l'indice de réfraction dépend de l'intensité de la lumière et qui consiste en la rotation de l'ellipsoïde de polarisation de la lumière [16] fut trouvé par Maker, Terhune et Savage [18] et a fait l'objet de différentes études [19-21]. Les expériences faites jusqu'à présent [8, 9, 16, 19] confirment les suggestions essentielles de la théorie; l'analyse quantitative plus détaillée de la biréfringence indique que dans la plupart des substances le rôle prédominant appartient au processus statistique d'orientation moléculaire optique de Langevin-Buckingham [22, 23], bien qu'en général l'effet de déformation optique non linéaire de Voigt-Buckingham [24, 25] n'y soit pas négligeable.

Évidemment, ce n'est que dans les gaz qu'on cherchera à obtenir des renseignements sur l'anisotropie optique de la molécule isolée. Dans ceux-ci, toutefois, la diffusion de la lumière et la biréfringence optique [2, 5, 24, 26] présentent de petites valeurs difficilement mesurables. On sait qu'un gaz composé d'atomes ou molécules isotropes linéairement polarisables ne présente pas de diffusion anisotrope de la lumière [2, 3] ou de biréfringence optique [25]. Mais il suffit de le soumettre à une pression élevée allant jusqu'à la liquéfaction pour qu'apparaissent la dépolariation de la lumière diffusée [11, 27, 28] ainsi que la biréfringence optique due à l'orientation [11, 25]. Ceci est dû au fait que dans l'état condensé les interactions entre les atomes ou molécules donnent lieu à des assemblages statistiques momentanés dont les pro-

priétés optiques sont anisotropes. En considérant un tel milieu, il est avantageux de renoncer à l'anisotropie optique δ de la molécule isolée et de recourir plutôt à une anisotropie optique Δ effective propre à un tel assemblage momentané d'atomes ou de molécules en interaction dans un gaz réel ou un liquide [28-30]. Tout récemment, Lalanne et Bothorel [7] ont réussi à mesurer l'anisotropie optique moléculaire de plusieurs liquides organiques à l'aide d'un laser à gaz.

Dans ce travail, nous définirons l'anisotropie optique effective Δ d'une manière suffisamment générale pour que la grandeur ainsi définie puisse servir à une description unique des processus de diffusion anisotrope et de biréfringence optique dans des milieux isotropes dont la structure moléculaire et l'état de condensation sont arbitraires. Nous étudierons plus attentivement les facteurs dont dépend la divergence entre l'anisotropie optique effective Δ et l'anisotropie optique δ de la molécule isolée. Ces différences seront discutées pour plusieurs modèles moléculaires et leurs valeurs numériques seront comparées avec les données expérimentales des mesures portant sur la dépolariation de la lumière diffusée ainsi que sur la biréfringence optique.

2. Définition générale de l'anisotropie optique. —

Considérons un milieu de volume V contenant N atomes ou molécules. En admettant des dimensions linéaires de V petites par rapport à la longueur d'onde λ de l'onde lumineuse incidente d'intensité I , et en ne considérant que la diffusion du type dipolaire et linéaire, nous avons pour le tenseur d'intensité de la lumière diffusée [28] (σ et τ désignent les axes du référentiel lié au point d'observation) :

$$I_{\sigma\tau}^s = S_{is} I_{\sigma\tau} + S_{anis} (3I \delta_{\sigma\tau} + I_{\sigma\tau}) \quad (2.1)$$

où S_{is} est une constante caractérisant la diffusion isotrope qui ne nous intéressera pas dans ce qui va suivre, et S_{anis} est une constante qui décrit la diffusion anisotrope de la lumière :

$$S_{anis} = \frac{N}{45} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \Delta^2. \quad (2.2)$$

Ici, Δ^2 est l'anisotropie optique effective définie généralement comme suit :

$$\Delta^2 = \frac{1}{2N} \langle \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} A_{\alpha\beta} A_{\gamma\delta}^* \rangle \quad (2.3)$$

$A_{\alpha\beta}$ étant le tenseur de la polarisabilité linéaire optique du milieu de volume V en l'absence de dispersion et d'absorption; le symbole $\langle \rangle$ désigne la moyenne statistique; en outre, nous avons introduit la notation :

$$\chi_{\alpha\beta\gamma\delta} = 3 \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}. \quad (2.4)$$

Lorsque l'intensité I de la lumière incidente devient assez grande, la diffusion non linéaire [31] (qui ne nous intéressera pas) est accompagnée de variations

non linéaires de l'indice de réfraction du milieu Δn données par le tenseur [25] :

$$\Delta n_{\sigma\tau} = Q_{\text{is}} I \delta_{\sigma\tau} + Q_{\text{anis}} (3I_{\sigma\tau} - I \delta_{\sigma\tau}). \quad (2.5)$$

Q_{is} est lié aux variations isotropes, tandis que

$$Q_{\text{anis}} = D_{\text{NL}} + \frac{2\pi\rho}{45nkT} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \Delta^2 \quad (2.6)$$

caractérise l'anisotropie optique induite dans le milieu par le faisceau lumineux intense. La constante D_{NL} rend compte de l'effet de déformation optique non linéaire [13]. L'intensité lumineuse I^M dans un milieu d'indice de réfraction n et de densité $\rho = N/V$ est liée à l'intensité dans le vide I par la formule [13] :

$$I^M = \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right)^2 I. \quad (2.7)$$

En mettant les équations (2.1) et (2.5) sous la forme :

$$I_{\sigma\tau}^S = 3S_{\text{anis}} I \delta_{\sigma\tau} + (S_{\text{is}} + S_{\text{anis}}) I_{\sigma\tau} \quad (2.8)$$

$$\Delta n_{\sigma\tau} = (Q_{\text{is}} - Q_{\text{anis}}) I \delta_{\sigma\tau} + 3Q_{\text{anis}} I_{\sigma\tau} \quad (2.9)$$

il résulte que les tenseurs $I_{\sigma\tau}^S$ et $\Delta n_{\sigma\tau}$ se composent d'une partie indépendante de l'état de polarisation du faisceau incident ainsi que d'une partie qui dépend de sa polarisation et qui est donnée par le tenseur d'intensité $I_{\sigma\tau}$. On trouvera une discussion des composantes des tenseurs (2.8) et (2.9) dans des travaux antérieurs [25, 28].

Notre problème est de discuter l'anisotropie effective (2.3) pour un milieu condensé, où le tenseur de polarisabilité $A_{\alpha\beta}$ n'est pas en général une grandeur constante et pourra être formellement représenté sous la forme d'un développement en série :

$$A_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta}^{(0)} + A_{\alpha\beta}^{(1)} + A_{\alpha\beta}^{(2)} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} A_{\alpha\beta}^{(n)}. \quad (2.10)$$

Ici, le tenseur $A_{\alpha\beta}^{(0)}$ rend compte des propriétés optiques idéalisées du milieu pour le cas d'interactions moléculaires nulles, tandis que $A_{\alpha\beta}^{(1)}, \dots, A_{\alpha\beta}^{(n)}$ représentent des corrections consécutives au tenseur $A_{\alpha\beta}$ qui découlent de la présence dans le milieu réel de différents champs moléculaires dont l'effet est de changer les propriétés optiques des atomes ou des molécules isolés.

En tenant compte du développement en série (2.10), l'anisotropie optique (2.3) pourra, elle aussi, être mise sous forme d'un développement :

$$\Delta^2 = \Delta_0^2 + \Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \Delta_n^2 \quad (2.11)$$

où :

$$\Delta_n^2 = \frac{1}{2N} \sum_{m=0}^n \langle \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} A_{\alpha\beta}^{(m)} A_{\gamma\delta}^{(n-m)} \rangle. \quad (2.12)$$

Si, en vue d'une plus grande généralité, on admet que le volume V du milieu contient N molécules de différentes espèces dont N_1 de la première, N_2 de la deuxième, \dots , N_i de la $i^{\text{ième}}$, on pourra écrire le

tenseur de la polarisabilité optique du milieu comme suit [13, 27] :

$$A_{\alpha\beta} = \sum_i \sum_{p=1}^{N_i} \frac{\partial m_{\alpha}^{(pi)}}{\partial E_{\beta}} \quad (2.13)$$

où $m_{\alpha}^{(pi)}$ est la composante du moment dipolaire induit dans la $p^{\text{ième}}$ molécule d'espèce i par le champ électrique \mathbf{E} de l'onde lumineuse. La valeur de $m_{\alpha}^{(pi)}$ dépendra dans chaque cas du modèle admis; dans le cas général, nous avons [13, 27, 28] :

$$\frac{\partial m_{\alpha}^{(pi)}}{\partial E_{\beta}} = \left\{ \alpha_{\alpha\beta}^{(pi)} + \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} F_{0\gamma}^{(pi)} + \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pi)} F_{0\gamma}^{(pi)} F_{0\delta}^{(pi)} + \frac{1}{3} q_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pi)} F_{0\gamma\delta}^{(pi)} + \dots \right\} \left\{ \delta_{\beta\alpha} + \frac{\partial F_{\beta}^{(pi)}}{\partial E_{\alpha}} \right\} \quad (2.14)$$

où $\alpha_{\alpha\beta}^{(pi)}$ est le tenseur de la polarisabilité optique linéaire d'une molécule p d'espèce i sur laquelle agit, en plus du champ électrique \mathbf{E} de l'onde lumineuse incidente, le champ moléculaire $\mathbf{F}^{(pi)}$ dû à la distribution des charges électriques de toutes les autres molécules du milieu polarisé. Dans un milieu dense, comme par exemple un gaz fortement comprimé ou un liquide, même si $\mathbf{E} = 0$, un champ électrique moléculaire $\mathbf{F}_0^{(pi)}$ existe du fait de la présence des multipôles électriques moléculaires permanents ou induits. Bien que le champ \mathbf{E} en tant que champ électrique d'une onde lumineuse ne soit que d'une intensité faible et qu'il ne puisse en principe produire qu'une polarisation linéaire de la molécule, donnée par le premier terme de l'équation (2.14), la présence dans le liquide d'un champ moléculaire $\mathbf{F}_0^{(pi)}$ généralement très intense conduit à une déformation non linéaire de la molécule donnée par les tenseurs $\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)}$ et $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pi)}$ des polarisabilités dipolaires d'ordre 2 et 3 respectivement. Le tenseur $q_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pi)}$ rend compte de la polarisabilité quadrupolaire-dipolaire induite par le gradient du champ moléculaire $F_{0\gamma\delta}^{(pi)}$. Dans le cas des substances optiquement inactives en l'absence de dispersion et d'absorption, les tenseurs $\alpha_{\alpha\beta}$, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ et $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sont totalement symétriques et le nombre de leurs composantes non nulles ainsi que les relations entre celles-ci résultent des symétries moléculaires [24, 27]. Le développement en série (2.14) définit un tenseur de polarisabilité différentielle de la molécule en immersion dans le milieu, c'est-à-dire une polarisabilité optique effective de celle-ci. En admettant une forme déterminée des champs moléculaires $\mathbf{F}_0^{(pi)}$ et $\mathbf{F}^{(pi)}$ qui apparaissent dans (2.14), on peut représenter le tenseur de polarisabilité (2.13) sous la forme du développement en série (2.10).

3. L'anisotropie optique pour différents modèles moléculaires statistiques. — Nous passons à la discussion des approximations consécutives de l'anisotropie optique pour des modèles moléculaires statistiques bien définis, en précisant d'un cas à l'autre les symétries des molécules ainsi que l'espèce des interactions entre elles.

a) MOLÉCULES ANISOTROPES A POLARISABILITÉ CONSTANTE. — Dans le cas où les molécules sont optiquement anisotropes mais que les valeurs de leurs polarisabilités optiques données par le tenseur $\alpha_{\alpha\beta}$ ne changent pas par suite des interactions entre elles, on a $A_{\alpha\beta}^{(1)} = A_{\alpha\beta}^{(2)} = 0$, tandis que :

$$A_{\alpha\beta}^{(0)} = \sum_i \sum_{p=1}^{N_i} \alpha_{\alpha\beta}^{(pi)} \quad (3.1)$$

où le tenseur $\alpha_{\alpha\beta}^{(pi)}$ se rapporte à la $p^{\text{ième}}$ molécule d'espèce i . En introduisant (3.1) dans (2.12), on a :

$$\Delta_0^2 = \frac{1}{2N} \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} (3\alpha_{\alpha\beta}^{(pi)} \alpha_{\alpha\beta}^{(qj)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(pi)} \alpha_{\beta\beta}^{(qj)}) \right\rangle \quad (3.2)$$

ce qui, d'après les procédés de la mécanique statistique, pourra être écrit sous la forme :

$$\Delta_0^2 = \sum_i x_i \delta_i^2 + \sum_{ij} x_i x_j \Delta_{0ij}^2 \quad (3.3)$$

où la grandeur :

$$\delta_i^2 = \frac{1}{2} (3\alpha_{\alpha\beta}^{(ii)} \alpha_{\alpha\beta}^{(ii)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(ii)} \alpha_{\beta\beta}^{(ii)}) \quad (3.4)$$

définit la forme générale de l'anisotropie optique des molécules isolées d'espèce i , et :

$$\Delta_{0ij}^2 = \frac{\rho}{2V} \iint \alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\gamma\delta}^{(j)} \{ 3\omega_{\alpha\gamma}^{(piqj)} \omega_{\beta\delta}^{(piqj)} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \} g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q \quad (3.5)$$

Ici, x_i est la fraction molaire de la $i^{\text{ième}}$ composante du système de densité $\rho = N/V$, et $g_{ij}(\tau_p, \tau_q)$ est la fonction de corrélation binaire entre molécules p et q des espèces i et j présentant les configurations τ_p et τ_q , les axes α et γ des référentiels moléculaires formant l'angle $\omega_{\alpha\gamma}^{(piqj)}$.

En l'absence de corrélations moléculaires, lorsque toutes les molécules du volume V prennent toutes les configurations possibles avec la même probabilité, $g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) \rightarrow 1$, la grandeur (3.5) s'annule et l'anisotropie optique (3.3) du système idéal :

$$\Delta_0^2 = \sum_i x_i \delta_i^2 \quad (3.6)$$

devient une grandeur additive égale à la somme des anisotropies δ_i des molécules isolées.

Lorsque le système présente des corrélations moléculaires, Δ_{0ij}^2 diffère de zéro et, d'après (3.3), l'anisotropie optique n'est pas additive. Plus particulièrement, pour le cas des molécules ayant la symétrie axiale, les expressions (3.4) et (3.5) se réduisent à :

$$\delta_i^2 = (\alpha_{\parallel}^{(i)} - \alpha_{\perp}^{(i)})^2 \quad (3.7)$$

$$\Delta_{0ij}^2 = \delta_i \delta_j J_{ij}^A \quad (3.8)$$

où nous avons introduit le paramètre des corrélations angulaires [25] :

$$J_{ij}^A = \frac{\rho}{2V} \iint (3 \cos^2 \theta_{ij}^{(pq)} - 1) g_{ij}^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q \quad (3.9)$$

$\theta_{ij}^{(pq)}$ étant l'angle entre les axes de symétrie des molécules p et q appartenant aux espèces i et j .

Ailleurs [32], on trouvera des calculs numériques du paramètre (3.9) pour plusieurs modèles de corrélations dues aux forces de dispersion anisotropes, dipolaires, quadrupolaires, etc.

b) ATOMES ET MOLÉCULES ISOTROPES AVEC POLARISABILITÉ EFFECTIVE. — L'approximation d'ordre zéro (3.1) appliquée à des atomes ou à des molécules isotropes, pour lesquels le tenseur de polarisabilité est isotrope $\alpha_{\alpha\beta} = \alpha \delta_{\alpha\beta}$, donne avec (3.2) $\Delta_0^2 = 0$. Donc, dans l'approximation considérée, il n'y a pas d'anisotropie, et il faut procéder aux approximations d'ordre plus élevé qui tiennent compte de l'influence des champs moléculaires sur la polarisabilité. En ayant recours au modèle de Kirkwood [33] et Yvon [34], on a dans les approximations d'ordre 1 et 2 respectivement [35] :

$$A_{\alpha\beta}^{(1)} = - \sum_{ij} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \alpha_{pi} T_{\alpha\beta}^{(pq)} \alpha_{qj} \quad (3.10)$$

$$A_{\alpha\beta}^{(2)} = \sum_{ijk} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} \alpha_{pi} T_{\alpha\gamma}^{(pr)} \alpha_{rk} T_{\gamma\beta}^{(rq)} \alpha_{qj} \quad (3.11)$$

où :

$$T_{\alpha\beta}^{(pq)} = - r_{pq}^{-5} (3r_{pq\alpha} r_{pq\beta} - r_{pq}^2 \delta_{\alpha\beta}), \quad p \neq q \quad (3.12)$$

est le tenseur d'interaction dipolaire entre les molécules p et q séparées par une distance r_{pq} .

Selon (2.12), les anisotropies optiques des approximations d'ordre 1 et 2 sont :

$$\Delta_1^2 = \frac{1}{2N} \langle \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} (A_{\alpha\beta}^{(0)} A_{\gamma\delta}^{(1)} + A_{\alpha\beta}^{(1)} A_{\gamma\delta}^{(0)}) \rangle \quad (3.13)$$

$$\Delta_2^2 = \frac{1}{2N} \langle \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} (A_{\alpha\beta}^{(0)} A_{\gamma\delta}^{(2)} + A_{\alpha\beta}^{(1)} A_{\gamma\delta}^{(1)} + A_{\alpha\beta}^{(2)} A_{\gamma\delta}^{(0)}) \rangle \quad (3.14)$$

et avec le modèle de Kirkwood-Yvon donné par les développements en série (3.10) et (3.11), on obtient :

$$\Delta_1^2 = 0 \quad (3.15)$$

$$\Delta_2^2 = \frac{3}{2N} \sum_{ijkl} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} \sum_{s=1}^{N_l} \alpha_{pi} \alpha_{qj} \alpha_{rk} \alpha_{sl} T_{\alpha\beta}^{(pr)} T_{\alpha\beta}^{(qs)} \right\rangle \quad (3.16)$$

Ainsi, on voit que, dans le cas de substances composées d'atomes ou molécules isotropes, l'anisotropie optique n'est non nulle que dans l'approximation d'ordre 2, où elle prend la forme :

$$\Delta_2^2 = \sum_{ij} x_i x_j \Delta_{2ij}^2 + \sum_{ijk} x_i x_j x_k \Delta_{2ijk}^2 + \dots \quad (3.17)$$

où les contributions consécutives liées aux corrélations binaires, ternaires, etc., sont :

$$\Delta_{2ij}^2 = 18\alpha_i^2 \alpha_j^2 \frac{\rho}{V} \iint r_{pq}^{-6} g_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q) d\mathbf{r}_p d\mathbf{r}_q \quad (3.18)$$

$$\Delta_{2ijk}^2 = 18\alpha_i \alpha_j^2 \alpha_k \frac{\rho^2}{V} \iiint \{ 3(\mathbf{r}_{pq} \cdot \mathbf{r}_{qr})^2 - r_{pq}^2 r_{qs}^2 \} \times r_{pq}^{-5} r_{qr}^{-5} g_{ijk}^{(3)}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \mathbf{r}_r) d\mathbf{r}_p d\mathbf{r}_q d\mathbf{r}_r \quad (3.19)$$

$g_{ijk}^{(3)}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \mathbf{r}_r)$ désignant la fonction de corrélation ternaire pour trois atomes p, q, r situés en $\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q$ et \mathbf{r}_r .

Les expressions que nous venons d'écrire montrent que l'anisotropie des atomes ou des molécules avec interactions n'est pas une grandeur additive.

c) MOLÉCULES DIPOLAIRES NON LINÉAIREMENT POLARISABLES. — Dans un milieu condensé, même s'il n'est pas soumis à des champs extérieurs, les champs électriques moléculaires \mathbf{F} sont assez intenses pour agir sur les polarisabilités des molécules d'une manière directe en leur faisant subir des variations non linéaires [27, 35], et non indirectement comme ce fut le cas dans le modèle de Kirkwood-Yvon. On a alors dans les approximations d'ordre 1 et 2 [35] :

$$A_{\alpha\beta}^{(1)} = \sum_i \sum_{p=1}^{N_i} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(p_i)} F_{0\gamma}^{(p_i)} \quad (3.20)$$

$$A_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{p=1}^{N_i} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p_i)} F_{0\gamma}^{(p_i)} F_{0\delta}^{(p_i)} \quad (3.21)$$

où les tenseurs $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ et $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ définissent la polarisabilité non linéaire (hyperpolarisabilité) [24].

En introduisant (3.1), (3.20) et (3.21) dans les équations (3.13) et (3.14), on obtient :

$$\Delta_1^2 = \frac{1}{2N} \sum_{ij} \left\langle \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \left\{ \alpha_{\alpha\beta}^{(p_i)} \beta_{\gamma\delta\epsilon}^{(q_j)} F_{0\epsilon}^{(q_j)} + \beta_{\alpha\beta\epsilon}^{(p_i)} F_{0\epsilon}^{(p_i)} \alpha_{\gamma\delta}^{(q_j)} \right\} \right\rangle \quad (3.22)$$

$$\Delta_2^2 = \frac{1}{4N} \sum_{ij} \left\langle \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \left\{ \alpha_{\alpha\beta}^{(p_i)} \gamma_{\gamma\delta\epsilon\eta}^{(q_j)} F_{0\epsilon}^{(q_j)} F_{0\eta}^{(q_j)} + 2\beta_{\alpha\beta\epsilon}^{(p_i)} \beta_{\gamma\delta\eta}^{(q_j)} F_{0\epsilon}^{(p_i)} F_{0\eta}^{(q_j)} + \gamma_{\alpha\beta\epsilon\eta}^{(p_i)} F_{0\epsilon}^{(p_i)} F_{0\eta}^{(p_i)} \alpha_{\gamma\delta}^{(q_j)} \right\} \right\rangle \quad (3.23)$$

Dans le cas où la molécule possède seulement un moment dipolaire permanent μ , le champ électrique existant en son centre et dû aux dipôles des autres molécules du milieu est [35] :

$$F_{0\alpha}^{(p_i)} = - \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} T_{\alpha\beta}^{(pq)} \mu_{\beta}^{(q_j)}. \quad (3.24)$$

En introduisant (3.24) dans (3.22) et (3.23) et en prenant la moyenne sur toutes les orientations des molécules, on a :

$$\begin{aligned} \Delta_1^2 &= 0 \\ \Delta_2^2 &= \frac{1}{150} \sum_{ij} x_i x_j \left\{ 25[(3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \gamma_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \gamma_{\beta\beta\gamma\gamma}^{(i)}) \mu_j^2 \right. \\ &+ \mu_i^2 (3\alpha_{\alpha\beta}^{(j)} \gamma_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{(j)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(j)} \gamma_{\beta\beta\gamma\gamma}^{(j)})] + 5[(3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \mu_{\alpha}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} \\ &- \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)}) \gamma_j + \gamma_i (3\alpha_{\alpha\beta}^{(j)} \mu_{\alpha}^{(j)} \mu_{\beta}^{(j)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(j)} \mu_{\beta}^{(j)} \mu_{\beta}^{(j)})] \\ &+ 25[(3\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} - \beta_{\alpha\alpha\gamma}^{(i)} \beta_{\beta\beta\gamma}^{(i)}) \mu_j^2 + \mu_i^2 (3\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(j)} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(j)} \\ &- \beta_{\alpha\alpha\gamma}^{(j)} \beta_{\beta\beta\gamma}^{(j)})] + 18\beta_{\alpha\beta\alpha}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} \beta_{\gamma\delta\gamma}^{(j)} \mu_{\delta}^{(j)} \left. \right\} R_{ij}^{(6)} \quad (3.25) \end{aligned}$$

où $\gamma_i = \gamma_{\alpha\alpha\beta\beta}^{(i)}/5$ et $R_{ij}^{(6)}$ désigne le paramètre de corrélations radiales qui, pour $n = 6$, est donné par :

$$R_{ij}^{(n)} = \rho \int r_{pq}^{-n} g_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_{pq}) d\mathbf{r}_{pq}. \quad (3.26)$$

d) MOLÉCULES QUADRUPOAIRES NON LINÉAIREMENT POLARISABLES. — Si l'on considère un système dont les molécules présentent des moments quadripolaires permanents définis par le tenseur $\Theta_{\alpha\beta}$ [36], le champ électrique moléculaire devient [37] :

$$F_{0\alpha}^{(p_i)} = \frac{1}{3} \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} T_{\alpha\beta\gamma}^{(pq)} \Theta_{\beta\gamma}^{(q_j)} \quad (3.27)$$

$T_{\alpha\beta\gamma}$ étant le tenseur des interactions dipôle-quadripôle. En effectuant les substitutions dans (3.22) et (3.23), on a :

$$\begin{aligned} \Delta_1^2 &= 0 \\ \Delta_2^2 &= \frac{1}{42} \sum_{ij} x_i x_j \left\{ 20[(3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \Theta_{\alpha\gamma}^{(i)} \Theta_{\beta\gamma}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \Theta_{\beta\gamma}^{(i)} \Theta_{\beta\gamma}^{(i)}) \gamma_j \right. \\ &+ \gamma_i (3\alpha_{\alpha\beta}^{(j)} \Theta_{\alpha\gamma}^{(j)} \Theta_{\beta\gamma}^{(j)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(j)} \Theta_{\beta\gamma}^{(j)} \Theta_{\beta\gamma}^{(j)})] \\ &+ 7[(3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \gamma_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \gamma_{\beta\beta\gamma\gamma}^{(i)}) \Theta_{\delta\epsilon}^{(j)} \Theta_{\delta\epsilon}^{(j)} \\ &+ \Theta_{\alpha\beta}^{(i)} \Theta_{\alpha\beta}^{(i)} (3\alpha_{\gamma\delta}^{(j)} \gamma_{\delta\epsilon\epsilon}^{(j)} - \alpha_{\gamma\gamma}^{(j)} \gamma_{\delta\delta\epsilon\epsilon}^{(j)})] \left. \right\} R_{ij}^{(8)} \quad (3.28) \end{aligned}$$

le paramètre des corrélations radiales $R_{ij}^{(8)}$ étant défini par (3.26) pour $n = 8$.

e) MOLÉCULES OCTOPOLAIRES NON LINÉAIREMENT POLARISABLES. — Considérons le cas d'un système dont toutes les molécules ne présentent que des moments octopolaires permanents donnés par le tenseur $\Omega_{\alpha\beta\gamma}$ [36] et pour lequel le champ électrique moléculaire est de la forme [37] :

$$F_{0\alpha}^{(p_i)} = - \frac{1}{15} \sum_j \sum_{q=1}^{N_j} T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pq)} \Omega_{\beta\gamma\delta}^{(q_j)} \quad (3.29)$$

$T_{\alpha\beta\gamma\delta}$ désignant le tenseur des interactions du type dipôle-octopôle.

En particulier, ce sont les molécules à symétrie tétraédrique qui n'ont qu'un moment octopolaire. Ici, le tenseur $\alpha_{\alpha\beta}$ est isotrope, et $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ a des composantes non nulles pour $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. Dans le cas considéré, l'anisotropie (3.22) disparaît, tandis que celle de la formule (3.23) prend la forme :

$$\Delta_2^2 = \frac{3}{2N} \sum_{ij} \left\langle \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(p_i)} \beta_{\alpha\beta\delta}^{(q_j)} F_{0\gamma}^{(p_i)} F_{0\delta}^{(q_j)} \right\rangle \quad (3.30)$$

ou, en prenant la moyenne sur toutes les orientations possibles des molécules :

$$\Delta_2^2 = \frac{72}{35} \sum_{ij} x_i x_j (7\beta_i^2 \Omega_j^2 + 6\beta_i \Omega_i \beta_j \Omega_j + 7\Omega_i^2 \beta_j^2) R_{ij}^{(10)} \quad (3.31)$$

avec la notation $\beta_i = \beta_{123}^{(i)}$ et $\Omega_i = \Omega_{123}^{(i)}$.

f) MOLÉCULES ANISOTROPES A FONCTION DE DISTRIBUTION DÉPENDANT DE L'ORIENTATION. — Précédemment, nous avons vu que l'anisotropie dans l'approximation d'ordre 1 (équ. (3.22)) disparaît quand on prend la moyenne avec la fonction de distribution moléculaire radiale. Si l'on effectue la moyenne indiquée avec la fonction de distribution comportant le facteur de Boltzmann :

$$\exp(-W/kT)$$

où l'énergie potentielle W est celle d'interaction orientationnelle des molécules, on obtient aussi Δ_1^2 non nul. Nous montrerons ceci pour des molécules dipolaires, dont l'énergie potentielle d'interaction est [37] :

$$W = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \mu_{\alpha}^{(pi)} T_{\alpha\beta}^{(pq)} \mu_{\beta}^{(qj)}. \quad (3.32)$$

En effet, en nous bornant aux corrélations binaires, nous avons, à partir de (3.22) dans l'approximation d'ordre 1 :

$$\begin{aligned} \Delta_1^2 = & \frac{1}{75kT} \sum_{ij} x_i x_j \{ (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \mu_{\alpha}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)}) \beta_{\gamma\gamma\delta}^{(j)} \mu_{\delta}^{(j)} \\ & + 25[(3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} \mu_{\gamma}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \beta_{\beta\beta\gamma}^{(i)} \mu_{\gamma}^{(i)}) \mu_j^2 \\ & + \mu_i^2 (3\alpha_{\alpha\beta}^{(j)} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(j)} \mu_{\gamma}^{(j)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(j)} \beta_{\beta\beta\gamma}^{(j)} \mu_{\gamma}^{(j)})] \\ & + \beta_{\alpha\alpha\beta}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} (3\alpha_{\gamma\delta}^{(j)} \mu_{\gamma}^{(j)} \mu_{\delta}^{(j)} - \alpha_{\gamma\gamma}^{(j)} \mu_{\delta}^{(j)} \mu_{\delta}^{(j)}) \} R_{ij}^{(6)}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Reprenons le modèle Kirkwood-Yvon déjà discuté dans la section 3 b), afin de l'appliquer au cas des molécules anisotropes linéairement polarisables. Au lieu de la formule (3.10), on aura [35] :

$$A_{\alpha\beta}^{(1)} = - \sum_{ij} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \alpha_{\alpha\gamma}^{(pi)} T_{\gamma\delta}^{(pq)} \alpha_{\delta\beta}^{(qj)} \quad (3.34)$$

ce qui, substitué avec (3.1) dans la formule (3.13), donne dans une approximation d'ordre 1 :

$$\begin{aligned} \Delta_1^2 = & - \frac{1}{2N} \sum_{ijk} \left\langle \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} (\alpha_{\alpha\beta}^{(pi)} \alpha_{\gamma\epsilon}^{(qj)} T_{\epsilon\eta}^{(qr)} \alpha_{\eta\delta}^{(rk)} \right. \\ & \left. + \alpha_{\alpha\epsilon}^{(pi)} T_{\epsilon\eta}^{(pr)} \alpha_{\eta\beta}^{(rj)} \alpha_{\gamma\delta}^{(qk)} \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Dans ce cas encore, si la moyenne sur toutes les orientations est effectuée avec la fonction de distribution du type radial, Δ_1^2 de la formule (3.35) s'annule. D'autre part, en ayant recours à celle qui contient l'énergie (3.32), on aboutit dans l'approximation d'ordre 2 (de la fonction de distribution) au résultat suivant :

$$\begin{aligned} \Delta_1^2 = & \frac{1}{450k^2 T^2} \sum_{ij} x_i x_j \{ 10[(3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \mu_{\alpha}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)}) \\ & (3\alpha_{\gamma\delta}^{(j)} \alpha_{\gamma\delta}^{(j)} - \alpha_{\gamma\gamma}^{(j)} \alpha_{\delta\delta}^{(j)}) \mu_j^2 + \mu_i^2 (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\alpha\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \alpha_{\beta\beta}^{(i)}) \\ & (3\alpha_{\gamma\delta}^{(j)} \mu_{\gamma}^{(j)} \mu_{\delta}^{(j)} - \alpha_{\gamma\gamma}^{(j)} \mu_{\delta}^{(j)} \mu_{\delta}^{(j)})] \\ & + [30\alpha_i \mu_i^2 - (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \mu_{\alpha}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)})] \\ & [3(3\alpha_{\gamma\delta}^{(j)} \alpha_{\gamma\epsilon}^{(j)} - \alpha_{\gamma\gamma}^{(j)} \alpha_{\delta\epsilon}^{(j)}) \mu_{\delta}^{(j)} \mu_{\epsilon}^{(j)} - (3\alpha_{\gamma\delta}^{(j)} \alpha_{\gamma\delta}^{(j)} - \alpha_{\gamma\gamma}^{(j)} \alpha_{\delta\delta}^{(j)}) \mu_j^2] \\ & + [3(3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\alpha\gamma}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \alpha_{\beta\gamma}^{(i)}) \mu_{\beta}^{(i)} \mu_{\gamma}^{(i)} \\ & - (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\alpha\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \alpha_{\beta\beta}^{(i)}) \mu_i^2] \\ & [30\alpha_j \mu_j^2 - (3\alpha_{\delta\epsilon}^{(j)} \alpha_{\delta\epsilon}^{(j)} - \alpha_{\delta\delta}^{(j)} \alpha_{\epsilon\epsilon}^{(j)})] \} R_{ij}^{(9)}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Pour un système à un seul composant, (3.33) et (3.36) prennent la forme des expressions obtenues par le présent auteur pour le cas du gaz réel [38]. Tout récemment, Takatsujii [12] a calculé l'anisotropie (3.35) pour l'hypothèse d'un modèle idéalisé de liquide composé de molécules non dipolaires disposées parallèlement deux à deux.

De même, on pourra calculer l'anisotropie Δ_2^2 pour ce modèle; dans le cas spécial de molécules isotropes, elle se présente encore sous la forme (3.17)-(3.19) (voir l'appendice).

4. L'anisotropie optique pour le modèle ellipsoïdal de Lorentz et Onsager. — On aura constaté que les modèles statistiques moléculaires considérés dans la section précédente conduisent à des résultats assez compliqués. On obtient des résultats simples en omettant les corrélations statistiques moléculaires de courte portée et en ne tenant compte que des interactions électrostatiques selon le modèle de Lorentz ou d'Onsager-Scholte. On sait que, dans le cas ellipsoïdal, ces modèles conduisent à une anisotropie du champ local qui modifie la polarisabilité de la molécule isolée. Cette modification a donc lieu par suite des propriétés macroscopiques du milieu [39, 40].

Ainsi, en introduisant le tenseur (2.13) dans la définition (2.3) de l'anisotropie optique, on a, en omettant les corrélations statistiques angulaires :

$$\Delta^2 = \frac{1}{2} \sum_i x_i \left\langle 3 \frac{\partial m_{\alpha}^{(i)}}{\partial E_{\beta}} \frac{\partial m_{\alpha}^{(i)}}{\partial E_{\beta}} - \frac{\partial m_{\alpha}^{(i)}}{\partial E_{\alpha}} \frac{\partial m_{\beta}^{(i)}}{\partial E_{\beta}} \right\rangle. \quad (4.1)$$

Or, admettons que le tenseur de polarisabilité optique est référé aux axes principaux de la molécule. Le modèle d'Onsager-Scholte donne alors pour la composante principale s du moment induit :

$$m_s^{(i)} = \alpha_{is} G_s^{(i)} = \alpha_{is}^* E_s \quad (4.2)$$

où $G_s^{(i)}$ est le champ optique effectif de la cavité ellipsoïdale, et [28, 40] :

$$\alpha_{is}^* = \frac{n^2 \alpha_{is}}{[n^2 + (1 - n^2) L_{is}] (1 - f_{is} \alpha_{is})} \quad (4.3)$$

est la polarisabilité effective principale d'une molécule d'espèce i . Le paramètre de champ de réaction f_{is} pour un ellipsoïde de demi-axes r_1, r_2, r_3 creusé dans un milieu d'indice de réfraction n est [40] :

$$f_{is} = \frac{3L_{is}(1 - L_{is})(n^2 - 1)}{r_{i1} r_{i2} r_{i3} [n^2 + (1 - n^2) L_{is}]} \quad (4.4)$$

où le paramètre de forme est donné par :

$$L_{is} = \frac{1}{2} r_{i1} r_{i2} r_{i3} \int_0^{\infty} \frac{dS}{(r_{is}^2 + S) \{ (r_{i1}^2 + S) (r_{i2}^2 + S) (r_{i3}^2 + S) \}^{1/2}}. \quad (4.5)$$

Posant en particulier :

$$\alpha_{is} = \frac{r_{i1} r_{i2} r_{i3} (n^2 - 1)}{3[1 + (n^2 - 1) L_{is}]} \quad (4.6)$$

la polarisabilité effective de (4.3) se réduit à celle qui résulte du modèle ellipsoïdal de Lorentz [39] :

$$\alpha_{is}^* = [1 + (n^2 - 1) L_{is}] \alpha_{is}. \quad (4.7)$$

Pour une cavité sphérique, $L_s = 1/3$, $r_{i1} = r_{i2} = r_{i3} = r_i$, les polarisabilités (4.3) et (4.7) prennent la forme :

$$\alpha_{is}^* = \frac{3n^2 r_i^3 \alpha_{is}}{(2n^2 + 1) r_i^3 - 2(n^2 - 1) \alpha_{is}} \quad (4.8 a)$$

$$\alpha_{is}^* = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \alpha_{is}. \quad (4.8 b)$$

En tenant compte de (4.2), on peut mettre l'anisotropie (4.1) sous la forme :

$$\Delta^2 = \frac{1}{2} \sum_i x_i \{ (\alpha_{i1}^* - \alpha_{i2}^*)^2 + (\alpha_{i2}^* - \alpha_{i3}^*)^2 + (\alpha_{i3}^* - \alpha_{i1}^*)^2 \} \quad (4.9)$$

où, pour les différents modèles, les polarisabilités effectives sont données par les formules (4.3) ainsi que (4.6)-(4.8).

Dans le modèle considéré, on pourra aussi tenir compte des contributions dues aux polarisabilités non linéaires [13, 27]; en effet, on écrira au lieu de (4.2) :

$$m_s^{(i)} = \{ \alpha_{is} + \beta_{ist} R_t^{(i)} + \dots \} G_s^{(i)} \quad (4.10)$$

en désignant par :

$$R_t^{(i)} = \frac{f_{it}^0 \mu_{it}}{1 - f_{it}^0 \alpha_{it}^0} \quad (4.11)$$

le champ de réaction d'un milieu de constante diélectrique ϵ en l'absence du champ optique, avec le paramètre :

$$f_{it}^0 = \frac{3L_{it}(1 - L_{it})(\epsilon - 1)}{r_{i1} r_{i2} r_{i3} [\epsilon + (1 - \epsilon) L_{it}]} \quad (4.12)$$

On pourra écrire (4.10) autrement :

$$m_s^{(i)} = \alpha_{is}^{NL} E_s \quad (4.13)$$

où :

$$\alpha_{is}^{NL} = \alpha_{is}^* \left\{ 1 + \frac{f_{it}^0 \beta_{ist} \mu_{it}}{\alpha_{is}(1 - f_{it}^0 \alpha_{it}^0)} + \dots \right\} \quad (4.14)$$

est la polarisabilité effective tenant compte de la polarisabilité non linéaire de la molécule. Dans ce cas-ci, l'anisotropie optique est encore donnée par une formule du type de (4.9), lorsqu'on y remplace α_{is}^* par α_{is}^{NL} selon (4.14). Ce modèle présente une importance toute particulière pour les liquides composés de molécules dipolaires, puisqu'il permet de déterminer leur hyperpolarisabilité [24, 27, 41].

5. Applications et discussion. — De la précédente discussion statistique moléculaire, il résulte que l'anisotropie optique effective dépend dans le cas général d'un grand nombre de facteurs qui déterminent la nature microscopique et structurale des corps isotropes étudiés. Le rôle de chacun de ces facteurs est différent selon l'espèce et la structure des atomes ou des molécules et leurs interactions dans les milieux denses. Ces différentes interactions, en fin de compte, conduisent à des paramètres de corrélation radiale du type (3.26). Ceux-ci peuvent être calculés numériquement

pour le cas des gaz réels, pour lesquels, avec une approximation satisfaisante, on peut admettre [42] :

$$g_{ij}^{(2)}(r_{pq}) = \exp \left\{ -\frac{u_{ij}(r_{pq})}{kT} \right\} \{ 1 + 0(\rho) \} \quad (5.1)$$

$u_{ij}(r_{pq})$ étant l'énergie potentielle d'interaction centrale de deux molécules dont la distance est r_{pq} . Par exemple, en prenant comme u_{ij} le potentiel de Lennard-Jones, on pourra, tenant compte de (5.1), aboutir à des valeurs numériques des paramètres (3.26) [43, 44].

Dans le cas des fluides fortement condensés ou des liquides, le calcul des paramètres de corrélation (3.26) présente de grandes difficultés du fait que nous ne connaissons pas la forme analytique de la fonction radiale $g_{ij}^{(2)}(r_{pq})$. Dans plusieurs cas, ces difficultés peuvent être évitées grâce à la circonstance que certains des paramètres $R_{ij}^{(n)}$ interviennent aussi dans d'autres phénomènes étudiés expérimentalement, comme par exemple la réfraction moléculaire [35], la polarisation moléculaire [45, 37, 46], et autres [28, 41].

Pratiquement, on a très souvent affaire au cas de molécules à symétrie axiale pour lesquelles, pourvu que la fonction de distribution soit indépendante de leur orientation, on a :

$$\Delta^2 = \sum_i x_i \delta_i^2 + \sum_{ij} x_i x_j \Delta_{2ij}^2 + \dots \quad (5.2)$$

où :

$$\delta_i = \alpha_{ii}^{(i)} - \alpha_{\perp}^{(i)} \quad (5.3)$$

est l'anisotropie optique de la molécule isolée d'espèce i et (voir l'appendice (A.8)) :

$$\Delta_{2ij}^2 = 2 \left\{ 9\alpha_i^2 \alpha_j^2 + \frac{1}{3} [\alpha_i \delta_j^2 (6\alpha_j + \delta_j) + \alpha_j \delta_i^2 (6\alpha_i + \delta_i)] + \frac{1}{225} (180\alpha_i^2 \delta_j^2 + 67 \delta_i^2 \delta_j^2 + 180 \delta_i^2 \alpha_j^2) \right\} R_{ij}^{(6)} \quad (5.4)$$

est la contribution supplémentaire à l'anisotropie optique effective qui résulte de l'interaction entre les moments dipolaires induits réciproquement dans les molécules par leurs champs moléculaires.

Si, comme c'est le cas généralement, la fonction de distribution dépend des orientations des molécules, et si des champs moléculaires existent dans le milieu, on a jusqu'aux corrélations binaires :

$$\Delta^2 = \sum_i x_i \delta_i^2 + \sum_{ij} x_i x_j (\Delta_{\delta ij}^2 + \Delta_{1ij}^2 + \Delta_{2ij}^2) + \dots \quad (5.5)$$

En particulier, quand les molécules ne possèdent pas de moments dipolaires permanents, la partie due à l'orientation de la fonction de distribution n'a de rapport qu'avec les forces de dispersion anisotropes de London, qui sont de la forme [32] :

$$w_{ij}(\mathbf{r}_{pq}, \boldsymbol{\omega}_p, \boldsymbol{\omega}_q) = \frac{1}{4} \frac{h\nu_i h\nu_j}{h\nu_i + h\nu_j} \{ \alpha_i \delta_j + \delta_i \alpha_j - \delta_i (3\alpha_j - \delta_j) \cos^2 \theta_p - \delta_j (3\alpha_i - \delta_i) \cos^2 \theta_q - \delta_i \delta_j (3 \cos \theta_p \cos \theta_q - \cos \theta_{pq})^2 \} r_{pq}^{-6} \quad (5.6)$$

où $h\nu_i$ et $h\nu_j$ sont des énergies caractéristiques des molécules des espèces i et j . Dans ce cas-ci, on obtient les contributions suivantes à l'anisotropie optique effective :

$$\Delta_{0ij}^2 = \frac{\delta_i^2 \delta_j^2}{150kT} \frac{h\nu_i h\nu_j}{h\nu_i + h\nu_j} \left\{ R_{ij}^{(6)} + \frac{3}{98kT} \frac{h\nu_i h\nu_j}{h\nu_i + h\nu_j} \left[49 - \frac{14}{3} \left(\frac{\delta_i}{\alpha_i} + \frac{\delta_j}{\alpha_j} \right) + \frac{38}{9} \frac{\delta_i \delta_j}{\alpha_i \alpha_j} \right] R_{ij}^{(12)} + \dots \right\} \quad (5.7)$$

$$\Delta_{1ij}^2 = \frac{1}{225kT} \frac{h\nu_i h\nu_j}{h\nu_i + h\nu_j} \left\{ 135\alpha_i \alpha_j (\alpha_i \delta_j^2 + \delta_i^2 \alpha_j) + 45(\alpha_i^2 \delta_j^2 + \delta_i^2 \alpha_j^2) + \delta_i^2 \delta_j^2 (27\alpha_i - \delta_i - \delta_j + 27\alpha_j) \right\} R_{ij}^{(9)}. \quad (5.8)$$

Dans le cas de molécules dipolaires, on a, à partir de (3.8), (3.9) et (3.36) :

$$\Delta_{0ij}^2 = \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{75k^2 T^2} \delta_i \delta_j \left\{ R_{ij}^{(6)} + \frac{12\mu_i^2 \mu_j^2}{49k^2 T^2} R_{ij}^{(12)} + \frac{13\mu_i^4 \mu_j^4}{441k^4 T^4} R_{ij}^{(18)} + \dots \right\} \quad (5.9)$$

$$\Delta_{1ij}^2 = \frac{2\mu_i^2 \mu_j^2}{225k^2 T^2} \left\{ 10 \delta_i \delta_j (\delta_i + \delta_j) + (15\alpha_i - \delta_i) (3\alpha_j + \delta_j) \delta_j + \delta_i (3\alpha_i + \delta_i) (15\alpha_j - \delta_j) \right\} R_{ij}^{(9)}. \quad (5.10)$$

De même, on obtient pour des molécules quadrupolaires en l'absence d'interactions du type d'induction :

$$\Delta_{0ij}^2 = \frac{4}{35k^2 T^2} \delta_i \delta_j \Theta_i^2 \Theta_j^2 R_{ij}^{(10)}. \quad (5.11)$$

On obtient encore d'autres contributions à Δ^2 si les molécules subissent une polarisation non linéaire de la part des champs de leurs multipôles électriques permanents. Les expressions (3.25), (3.28) et (3.33) qui ont rapport à ce cas peuvent être simplifiées si l'on considère des molécules à symétrie axiale en omettant l'anisotropie des polarisabilités non linéaires β et γ mais en conservant celle de la polarisabilité linéaire; en effet, on a pour des molécules dipolaires :

$$\Delta_{1ij}^2 = \frac{2}{25kT} (\delta_i \mu_i^2 \beta_j \mu_j + \beta_i \mu_i \delta_j \mu_j^2) R_{ij}^{(6)} \quad (5.12)$$

$$\Delta_{2ij}^2 = \frac{1}{75} (5\delta_i \mu_i^2 \gamma_j + 81\beta_i \mu_i \beta_j \mu_j + 5\gamma_i \delta_j \mu_j^2) R_{ij}^{(9)} \quad (5.13)$$

et pour des molécules quadrupolaires :

$$\Delta_{2ij}^2 = \frac{10}{7} (\delta_i \Theta_i^2 \gamma_j + \gamma_i \delta_j \Theta_j^2) R_{ij}^{(9)} \quad (5.14)$$

où β et γ sont les polarisabilités moyennes d'ordre 2 et 3, respectivement, tandis que Θ désigne le moment quadrupolaire de la molécule à symétrie axiale.

Pour les molécules octopolaires à symétrie tétraédrique, on a, avec (3.31) :

$$\Delta_{2ij}^2 = \frac{72}{35} (7\beta_i^2 \Omega_j^2 + 6\beta_i \Omega_i \beta_j \Omega_j + 7\Omega_i^2 \beta_j^2) R_{ij}^{(10)} \quad (5.15)$$

Ω_i étant le moment octopolaire.

Nous n'avons pas la possibilité d'effectuer des calculs numériques complets des différentes contributions à Δ^2 dans le cas des liquides, mais nous sommes bien dans l'état de les évaluer les unes par rapport aux autres. Comme simplification, admettons que nous avons affaire à des substances qui ne contiennent que des molécules d'une seule espèce. Ainsi, le rapport de la contribution (5.7) due à l'anisotropie des forces de dispersion et de la contribution (5.4) prend la valeur :

$$\frac{\Delta_{0 \text{ disp}}^2}{\Delta_2^2} = \frac{1}{5 \cdot 400} \left(\frac{\delta}{\alpha} \right)^4 \frac{h\nu}{kT} \quad (5.16)$$

si l'on ne tient compte que des termes non négligeables. De même, avec une exactitude satisfaisante et en tenant compte des formules (5.4) et (5.9), on aura pour le cas des molécules dipolaires :

$$\frac{\Delta_{0 \text{ dip}}^2}{\Delta_2^2} = \frac{1}{1 \cdot 350} \frac{\delta^2 \mu^4}{\alpha^4 k^2 T^2}. \quad (5.17)$$

Or, puisque $\delta/3\alpha \simeq 0,1$ pour la plupart des molécules, le rapport (5.16) est extrêmement petit. Pour les molécules dipolaires, le rapport donné par (5.17) présente une valeur beaucoup plus élevée qui peut atteindre plusieurs centièmes dans le cas des substances fortement dipolaires à des températures basses.

A partir de (5.4) et (5.13), on a pour des molécules dipolaires non linéairement polarisables :

$$\frac{\Delta_{1 \text{ dip}}^2}{\Delta_2^2} = \frac{2 \delta \beta \mu^3}{225 \alpha^4 kT} \quad (5.18)$$

$$\frac{\Delta_{2 \text{ dip}}^2}{\Delta_2^2} = \frac{(10 \delta \gamma + 81 \beta^2) \mu^2}{1 \cdot 350 \alpha^4}. \quad (5.19)$$

Voici les ordres de grandeur des paramètres moléculaires considérés : $\mu \simeq 10^{-18}$, $\alpha \simeq 10^{-24}$, $\beta \simeq 10^{-30}$, $\gamma \simeq 10^{-36}$ u.é.s. On voit tout de suite que les contributions dans les quotients (5.18) et (5.19) sont bien comparables, ce qui suggère un rôle important de la polarisabilité non linéaire des molécules et de leurs champs électriques dans la formation de l'anisotropie optique effective du liquide.

Nous avons dit que, pour des gaz réels, on parvient à calculer les valeurs numériques des paramètres de corrélation $R_{ij}^{(n)}$ (voir [43] et l'appendice) et à déterminer concrètement les différentes contributions à Δ^2 , tout comme on a pu le faire pour d'autres processus [36-38, 43, 44]. Malheureusement, les mesures de la biréfringence optique et de la diffusion anisotrope de la lumière dans les gaz réels font défaut. Elles auraient permis de déterminer les polarisabilités non linéaires ou les moments quadrupolaires et octopolaires des molécules à partir des formules déduites plus

haut et de comparer les valeurs ainsi obtenues avec celles des autres méthodes [24, 26, 36, 37, 44, 47].

Pour le cas d'un liquide, l'anisotropie effective Δ^2 pourra être calculée jusqu'au bout en ayant recours aux modèles électrostatiques, c'est-à-dire à la formule (4.9) que nous pouvons écrire de la manière suivante pour un liquide à un seul composant :

$$\Delta^2 = \frac{1}{2} \{ (\alpha_1^* - \alpha_2^*)^2 + (\alpha_2^* - \alpha_3^*)^2 + (\alpha_3^* - \alpha_1^*)^2 \}. \quad (5.20)$$

Indépendamment, on peut déterminer Δ^2 à partir des études expérimentales, par exemple du degré de dépolarisation de la lumière diffusée D qui, compte tenu de l'équation (2.1), prend la forme :

$$D = \frac{6S_{\text{anis}}}{S_{\text{is}} + 7S_{\text{anis}}} \quad (5.21)$$

dans le cas où la lumière incidente est non polarisée et que l'observation de la lumière diffusée a lieu perpendiculairement.

La constante de diffusion isotrope est [48] :

$$R_{\text{is}} = \frac{S_{\text{is}}}{2V} = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T \frac{kT}{\beta_T} \quad (5.22)$$

ce qui, avec (5.21), donne :

$$\Delta^2 = \frac{45n^2 kT D}{4\pi^2 \rho \beta_T (6 - 7D)} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T^2. \quad (5.23)$$

Cette formule permet de déterminer l'anisotropie effective directement à partir des mesures du degré de dépolarisation (ici, β_T est le coefficient de compressi-

bilité isotherme). De manière analogue, on a à partir de (2.2) :

$$\Delta^2 = \frac{90}{13\rho} \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^4 R_{\text{anis}} \quad (5.24)$$

où $R_{\text{anis}} = 13S_{\text{anis}}/2V$ est le coefficient de Rayleigh de diffusion anisotrope que l'on peut déterminer directement par l'expérience.

En outre, on peut déterminer l'anisotropie effective en utilisant les mesures de la biréfringence optique induite :

$$B = \frac{2\pi\rho}{15kT} \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \Delta^2 \quad (5.25)$$

ce qui résulte des formules (2.5) et (2.6).

Tout récemment, Sicotte [49] et le présent auteur [28], en considérant la diffusion anisotrope de la lumière pour quelques modèles électrostatiques, ont obtenu un accord satisfaisant avec l'expérience [5, 48].

Enfin, notons que les expressions (5.23) et (5.25) conduisent à la relation suivante :

$$B = \frac{3D}{2\pi\rho\beta_T(6-7D)} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T^2 \quad (5.26)$$

entre les grandeurs B et D mesurées. Avec (5.22), cette expression prend la forme :

$$B = \frac{3\lambda^4 R_{\text{is}} D}{4\pi^3 kT(6-7D)} \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \quad (5.27)$$

plus maniable dans certains cas, lorsque le coefficient de Rayleigh R_{is} de diffusion isotrope est connu expérimentalement. D'autres méthodes de calcul de B à

TABLEAU I

VALEURS DE LA POLARISABILITÉ OPTIQUE EFFECTIVE Δ^2
CALCULÉES POUR QUELQUES LIQUIDES A PARTIR DES MODÈLES ÉLECTROSTATIQUES
AINSI QUE DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES SUR LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE [4, 5, 48]
ET LA BIRÉFRINGENCE OPTIQUE [10]*.

POLARISABILITÉ EFFECTIVE Δ^2 EN UNITÉS DE 10^{18} cm⁶

LIQUIDE	δ^2 10 ¹⁸ cm ⁶	MODÈLE	MODÈLE	MODÈLE	MODÈLE	CALCULÉE	CALCULÉE	CALCULÉE
		DE LORENTZ SPHÉRIQUE	DE LORENTZ ELLIPSOÏDAL	D'ONSAGER SPHÉRIQUE	D'ONSAGER- SCHOLTE	A PARTIR DE LA FORMULE (5.23)	A PARTIR DE LA FORMULE (5.24)	A PARTIR DE LA FORMULE (5.25)
Disulfure de carbone	92,16	223,21	113,64	187,42	379,20	256,31	311,34	151,99
Chloroforme	5,43	10,09	2,65	8,41	2,92	8,15		9,21
Acétone	5,20	9,07	4,29	7,69	5,24	8,52		3,35
Benzène	35,52	71,57	27,04	58,68	36,63	60,96	63,55	23,88
Toluène	54,35	109,05	46,76	89,81	95,56	85,59	101,05	66,42
Chlorobenzène	54,63	112,97	38,60	92,12	59,04	153,59		
Bromobenzène	40,89	88,68	20,51	71,09	29,69	120,73		
Fluorobenzène	16,43	31,38	14,91	26,52	23,23			
Nitrobenzène	74,92	163,66	52,61	131,03	83,47	389,22	446,49	198,82
Pyridine	32,07	64,93	35,17	53,45	52,81	40,82		

*En divisant par $\alpha^2(n^2 + 2)^2$ l'anisotropie Δ^2 définie par (5.20), on obtient l'anisotropie sous la forme de la grandeur sans dimensions introduite dans un travail antérieur [28].

partir des données expérimentales pour la diffusion dans les liquides ont été discutées dans un travail précédent [23].

Nous donnons les valeurs de Δ^2 calculées pour quelques liquides d'après la formule (5.20) pour le modèle ellipsoïdal de Lorentz et celui d'Onsager-Scholte, d'après (5.23) et les mesures du degré de dépolarisation [48], et d'après (5.25) et les mesures de la biréfringence optique [10] (tableau I).

On voit sur le tableau I que les valeurs de Δ^2 calculées pour les deux modèles sont proches, ce qui n'est pas étonnant si l'on considère que la formule (4.6) définit une transition du modèle d'Onsager-Scholte vers le modèle ellipsoïdal de Lorentz. Les valeurs de Δ^2 calculées avec les deux modèles ellipsoïdaux s'accordent mieux avec celles qui résultent de la biréfringence optique, mais sont beaucoup plus petites que celles que donne le calcul utilisant le modèle de Lorentz sphérique. D'autre part, celles-ci sont plus proches des valeurs que l'on obtient en recourant à la diffusion de la lumière. Le manque d'accord entre les valeurs de Δ^2 calculées théoriquement à partir de ces deux modèles et celles qui découlent des mesures paraît être dû à l'omission des corrélations angulaires de courte portée et, dans le cas de molécules dipolaires, de leur polarisabilité non linéaire.

Il résulte de cette étude que l'anisotropie effective Δ^2 est une grandeur additive uniquement dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, où elle définit les propriétés optiques linéaires des molécules isolées. Dans les systèmes denses à plusieurs composants, comme les mélanges de gaz réels ou les solutions liquides, où des corrélations moléculaires de différents types entrent en jeu, l'anisotropie Δ^2 cesse d'être additive. Ainsi, la recherche des déviations de Δ^2 du principe d'additivité peut fournir des renseignements directs sur la nature et la grandeur des forces qui agissent entre les molécules des composants dans les mélanges, ainsi que sur la structure des molécules et celle du mélange.

Remerciements. — L'auteur tient à remercier le Professeur Y. R. Shen et le Docteur M. Takatsuji de lui avoir communiqué des travaux non publiés, ainsi que le Docteur Gj. Deželić de ses remarques concernant le calcul de Δ^2 basé sur la diffusion de la lumière.

L'auteur remercie M. K. Flatau d'avoir traduit ce travail en français.

Appendice. — La moyenne statistique en l'absence de champs extérieurs désignée dans la formule (2.3) par le symbole $\langle \rangle$ est définie en mécanique statistique classique comme suit :

$$\langle \Phi \rangle = \frac{\int \Phi(\tau) \exp \left\{ -\frac{U(\tau)}{kT} \right\} d\tau}{\int \exp \left\{ -\frac{U(\tau)}{kT} \right\} d\tau} \quad (\text{A.1})$$

en admettant que le système se trouve en équilibre thermodynamique dans la configuration τ et qu'il présente l'énergie potentielle totale $U(\tau)$.

En général, $U(\tau)$ pourra être scindé en une partie $U(\mathbf{r}^N)$ qui ne dépend que des variables de position $\mathbf{r}^N = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ de toutes les N molécules du système, et en une partie $W(\mathbf{r}^N, \boldsymbol{\omega}^N)$ qui dépend en outre de leurs variables d'orientation :

$$\boldsymbol{\omega}^N = \boldsymbol{\omega}_1, \boldsymbol{\omega}_2, \dots, \boldsymbol{\omega}_N.$$

Dans un grand nombre de cas, il est permis de considérer $W(\mathbf{r}^N, \boldsymbol{\omega}^N)$ comme étant une perturbation de l'énergie $U(\mathbf{r}^N)$ du système non perturbé, et on peut écrire la moyenne statistique (A.1) sous la forme suivante :

$$\langle \Phi \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{1}{kT} \right)^n \langle \Phi W^n \rangle_0}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{1}{kT} \right)^n \langle W^n \rangle_0} \quad (\text{A.2})$$

où le symbole $\langle \rangle_0$ sert à désigner la valeur moyenne statistique non perturbée, définissable comme :

$$\langle \Phi \rangle_0 = \frac{(N-h)!}{N!} \rho^h \int_{(h)} \dots \int \overline{\Phi(\mathbf{r}^N)}^\omega g^{(h)}(\mathbf{r}^h) d\mathbf{r}^h. \quad (\text{A.3})$$

Ici, $g^{(h)}(\mathbf{r}^h)$ est la fonction de distribution d'un groupe choisi consistant en h molécules du système non perturbé, et le symbole $\overline{}^\omega$ désigne la moyenne de la fonction d'état Φ sur toutes les orientations possibles des molécules :

$$\overline{\Phi(\mathbf{r}^N)}^\omega = \frac{1}{\Omega^N} \int \Phi(\mathbf{r}^N, \boldsymbol{\omega}^N) d\boldsymbol{\omega}^N \quad (\text{A.4})$$

avec $\Omega^N = \int d\boldsymbol{\omega}^N$.

A partir de (A.2), on a, avec une exactitude satisfaisante [46] :

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle &= \langle \Phi \rangle_0 - \frac{1}{kT} \{ \langle \Phi W \rangle_0 - \langle \Phi \rangle_0 \langle W \rangle_0 \} \\ &+ \frac{1}{2k^2 T^2} \{ \langle \Phi W^2 \rangle_0 - \langle \Phi \rangle_0 \langle W^2 \rangle_0 \\ &- 2(\langle \Phi W \rangle_0 - \langle \Phi \rangle_0 \langle W \rangle_0) \langle W \rangle_0 \} \dots \quad (\text{A.5}) \end{aligned}$$

De cette manière, en introduisant (3.24) dans la formule (3.22) et en tenant compte du développement en série (A.5) avec l'énergie (3.32), on obtient dans l'approximation des corrélations binaires le résultat (3.33). Par analogie, l'expression (3.35), avec (3.32) et (A.5), conduit au résultat (3.36).

Si, en plus de (3.1) et (3.34), on introduit l'expression :

$$A_{\alpha\beta}^{(2)} = \sum_{ijk} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} \alpha_{\alpha\gamma}^{(pi)} T_{\gamma\delta}^{(pr)} \alpha_{\delta\epsilon}^{(rk)} T_{\epsilon\eta}^{(rq)} \alpha_{\eta\beta}^{(qj)} \quad (\text{A.6})$$

dans la formule (3.14) de l'anisotropie de l'approximation d'ordre 2, on arrive à l'expression suivante :

$$\Delta_2^2 = \frac{1}{2N} \sum_{ijkl} \left\{ \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{q=1}^{N_j} \sum_{r=1}^{N_k} \sum_{s=1}^{N_l} \left\{ \alpha_{\alpha\beta}^{(pi)} \alpha_{\gamma\epsilon}^{(qj)} T_{\epsilon\eta}^{(qr)} \alpha_{\eta\lambda}^{(rk)} T_{\lambda\mu}^{(rs)} \alpha_{\mu\delta}^{(sl)} \right. \right. \\ \left. \left. + \alpha_{\alpha\epsilon}^{(pi)} T_{\epsilon\eta}^{(pr)} \alpha_{\eta\beta}^{(rk)} \alpha_{\gamma\lambda}^{(qj)} T_{\lambda\mu}^{(qs)} \alpha_{\mu\delta}^{(sl)} \right. \right. \\ \left. \left. + \alpha_{\alpha\epsilon}^{(pi)} T_{\epsilon\eta}^{(pr)} \alpha_{\eta\lambda}^{(rk)} T_{\lambda\mu}^{(rs)} \alpha_{\mu\beta}^{(sl)} \alpha_{\gamma\delta}^{(qj)} \right\} \right\}. \quad (\text{A.7})$$

Celle-ci est non nulle, même si la fonction de distribution ne dépend pas des orientations moléculaires, c'est-à-dire même si l'on utilise l'approximation d'ordre 0 du développement en série (A.5). Dans cette approximation, on obtient à partir de (A.7) le développement (3.17) où, toutefois, au lieu des coefficients (3.18) et (3.19), apparaissent dans le cas de molécules anisotropes non polaires les grandeurs :

$$\Delta_{2ij}^2 = 3 \left\{ 6\alpha_i^2 \alpha_j^2 + \frac{1}{3} [\alpha_i (3\alpha_{\alpha\beta}^{(ij)} \alpha_{\alpha\gamma}^{(ij)} \alpha_{\beta\gamma}^{(ij)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(j)} \alpha_{\beta\gamma}^{(ij)} \alpha_{\beta\gamma}^{(ij)}) \right. \\ \left. + (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\alpha\gamma}^{(i)} \alpha_{\beta\gamma}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \alpha_{\beta\gamma}^{(i)} \alpha_{\beta\gamma}^{(i)}) \alpha_j \right] + \frac{4}{15} [\alpha_i^2 (3\alpha_{\alpha\beta}^{(ij)} \alpha_{\alpha\beta}^{(ij)} \\ - \alpha_{\alpha\alpha}^{(j)} \alpha_{\beta\beta}^{(ij)}) + (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\alpha\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \alpha_{\beta\beta}^{(i)}) \alpha_j^2] \\ \left. + \frac{67}{1350} (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\alpha\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \alpha_{\beta\beta}^{(i)}) (3\alpha_{\gamma\delta}^{(j)} \alpha_{\gamma\delta}^{(j)} - \alpha_{\gamma\gamma}^{(j)} \alpha_{\delta\delta}^{(j)}) \right\} R_{ij}^{(6)} \quad (\text{A.8})$$

$$\Delta_{2ijk}^2 = 6 \left\{ \alpha_i \alpha_j \alpha_k^2 + \alpha_i \alpha_j^2 \alpha_k + \alpha_i^2 \alpha_j \alpha_k \right. \\ \left. + \frac{7}{45} [\alpha_i \alpha_j (3\alpha_{\alpha\beta}^{(k)} \alpha_{\alpha\beta}^{(k)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(k)} \alpha_{\beta\beta}^{(k)}) + \alpha_i (3\alpha_{\alpha\beta}^{(j)} \alpha_{\alpha\beta}^{(j)} \right. \\ \left. - \alpha_{\alpha\alpha}^{(j)} \alpha_{\beta\beta}^{(j)}) \alpha_k + (3\alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \alpha_{\alpha\beta}^{(i)} - \alpha_{\alpha\alpha}^{(i)} \alpha_{\beta\beta}^{(i)}) \alpha_j \alpha_k \right] \right\} R_{ijk}^{(6)} \quad (\text{A.9})$$

où nous avons introduit le paramètre de corrélations ternaires :

$$R_{ijk}^{(6)} = \frac{\rho^2}{V} \iiint \left\{ 3(\mathbf{r}_{pq} \cdot \mathbf{r}_{qr})^2 - r_{pq}^2 r_{qr}^2 \right\} \\ \times r_{pq}^{-5} r_{pq}^{-5} g_{ijk}^{(3)}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \mathbf{r}_r) d\mathbf{r}_p d\mathbf{r}_q d\mathbf{r}_r. \quad (\text{A.10})$$

Un paramètre analogue intervient dans la théorie de la réfraction [35] et de la polarisation moléculaire des substances non polaires [41, 46]. Dans le cas de molécules isotropes, les expressions (A.8)-(A.10) se réduisent à (3.18) et (3.19); dans celui des molécules de symétrie axiale, (A.8) se réduit à (5.4).

Pour des systèmes modérément denses, on peut écrire les fonctions de corrélations binaire et ternaire comme suit [42, 50] :

$$g_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q) = \exp \left[-\frac{u_{ij}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q)}{kT} \right] \\ \left\{ 1 + \rho \sum_k x_k \int \left(\exp - \left[\frac{u_{ik}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_r)}{kT} \right] - 1 \right) \right. \\ \left. \left(\exp - \left[\frac{u_{kj}(\mathbf{r}_r, \mathbf{r}_q)}{kT} \right] - 1 \right) d\mathbf{r}_r + 0(\rho) \right\} \quad (\text{A.11})$$

$$g_{ijk}^{(3)}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \mathbf{r}_r) = \exp \left[-\frac{u_{ijk}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \mathbf{r}_r)}{kT} \right] \{ 1 + 0(\rho) \} \quad (\text{A.12})$$

où $u_{ij}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q)$ désigne l'énergie potentielle d'interaction centrale entre deux molécules aux positions \mathbf{r}_p et \mathbf{r}_q , et $u_{ijk}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_q, \mathbf{r}_r)$ est celle de trois molécules appartenant aux espèces i, j et k .

Si, en particulier, on se borne pour les corrélations binaires du type radial au potentiel Lennard-Jones :

$$u_{ij}(r_{pq}) = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{pq}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{pq}} \right)^6 \right\} \quad (\text{A.13})$$

on aura avec (3.26) et (5.1) :

$$R_{ij}^{(n)} = \frac{\pi}{3} \rho \sigma_{ij}^{3-n} \gamma_{ij}^{-4} H_n(\gamma_{ij}) \quad (\text{A.14})$$

les fonctions $H_n(\gamma_{ij})$ ont été tabulées [43]; σ_{ij} et ϵ_{ij} sont des paramètres des forces centrales, ayant les dimensions d'une longueur et d'une énergie : $\gamma_{ij}^2 = 4\epsilon_{ij}/kT$. D'ailleurs, on peut calculer les paramètres de corrélation $R_{ij}^{(n)}$ pour des potentiels arbitraires de forces centrales [44].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LANGEVIN (P.), *Le Radium*, 1910, **7**, 249.
- [2] CABANNES (J.), *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris, Presses Universitaires de France, 1929.
- [3] ROUSSET (A.) et PACAULT (A.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1954, **238**, 1705.
- [4] BORN (M.), *Optik*, Berlin, J. Springer, 1933.
- [5] VOLKENSHTEYN (M.), *Molékularnaya Optika*, Moskva, 1951 (Gostekhizdat).
- [6] STUART (H. A.), *Die Struktur des freien Moleküls*, Berlin, 1952.
- [7] LE FEVRE (C. G.) et LE FEVRE (R. J. W.), *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 1955, **5**, 261.
- [8] FABIÉLINSKIY (I. I.), *Molékularnoyé Rassiéyaniyé Svyéta*, Moskva, 1965 (Izdatelstvo « Nauka »).
- [9] BRIDGE (N. J.) et BUCKINGHAM (A. D.), *Proc. Roy. Soc.*, 1966, A **295**, 334.
- [10] LALANNE (J. R.) et BOTHOREL (P.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1966, **263**, 693; *J. Chim. Physique*, 1966, 1538.
- [11] BUCKINGHAM (A. D.), *Proc. Phys. Soc.*, 1956, B **69**, 344.
- [12] MAYER (G.) et GIRES (F.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1964, **258**, 2039.
- [13] PAILLETTE (M.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1966, **262**, 264.
- [14] BLOEMBERGEN (N.) et LALLEMAND (P.), *Phys. Rev. Letters*, 1966, **16**, 81.
- [15] TAKATSUJI (M.), *Phys. Rev.*, 1968, **165**, 171.
- [16] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polonica*, 1960, **19**, 573; 1966, **30**, 683; 1967, **31**, 689.

- [14] ARMSTRONG (J. A.), BLOEMBERGEN (N.), DUCUING (J.) et PERSHAN (P. S.), *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 1918.
- [15] KIELICH (S.), *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astron. Phys.*, 1963, **11**, 201 ; *Acta Phys. Polonica*, 1965, **27**, 913 ; 1966, **29**, 875.
- [16] MAKER (P. D.) et TERHUNE (R. W.), *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A 801.
- [17] TAKATSUJI (M.), *Phys. Rev.*, 1967, **155**, 980.
- [18] MAKER (P. D.), TERHUNE (R. W.) et SAVAGE (C. M.), *Phys. Rev. Letters*, 1964, **12**, 507.
- [19] MCWANE (P. D.) et SEALER (D. A.), *Appl. Phys. Letters*, 1966, **8**, 278.
SHIMIZU (F.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1967, **22**, 1070.
- [20] MINCK (R. W.), TERHUNE (R. W.) et WANG (C. C.), *Applied Optics*, 1966, **5**, 1595.
WANG (C. C.), *Phys. Rev.*, 1966, **152**, 149.
- [21] HELLWARTH (R. W.), *Phys. Rev.*, 1966, **152**, 156.
- [22] SHEN (Y. R.), *Physics Letters*, 1966, **20**, 378 ;
SHEN (Y. R.) et SHAHAM (Y. J.), *Phys. Rev.*, 1967, **163**, 224.
- [23] KIELICH (S.), *Physics Letters*, 1967, **24** A, 383.
- [24] BUCKINGHAM (A. D.) et ORR (B. J.), *Quarterly Review*, London, 1967, **21**, 195.
- [25] KIELICH (S.), *Proc. Phys. Soc.*, 1967, **90**, 847.
- [26] KIELICH (S.), *J. Physique*, 1967, **28**, 519.
- [27] BUCKINGHAM (A. D.) et STEPHEN (M. J.), *Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 884.
- [28] KIELICH (S.), *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 4090.
- [29] BENOIT (H.) et STOCKMAYER (W. H.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 21.
- [30] DEŽELIĆ (Gj.), *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 185.
- [31] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polonica*, 1964, **25**, 85 ;
26, 135.
- [32] KIELICH (S.), *Physica*, 1967, **34**, 365.
- [33] KIRKWOOD (J. G.), *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 592.
- [34] YVON (J.), *Actualités Sci. et Ind.*, 1937, n°s **542**, **543** (Herman & Cie, Paris).
- [35] KIELICH (S.), *Physica*, 1962, **28**, 1116.
- [36] BUCKINGHAM (A. D.), *Quarterly Review*, London, 1959, **13**, 183.
- [37] KIELICH (S.), *Molecular Physics*, 1965, **9**, 549.
- [38] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polonica*, 1960, **19**, 711.
- [39] RAMAN (C. V.) et KRISHNAN (K. S.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1927, A **117**, 1.
- [40] NARAYANA RAO (D. A. A. S.), *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 954.
- [41] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polonica*, 1962, **22**, 299.
- [42] DE BOER (J.), *Rep. Progr. Phys.*, 1949, **12**, 305.
- [43] BUCKINGHAM (A. D.) et POPLÉ (J. A.), *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1173.
- [44] KIELICH (S.), *Physica*, 1965, **31**, 444.
- [45] DE BOER (J.), VAN DER MAESEN (F.) et TEN SELDAM (C. A.), *Physica*, 1953, **19**, 265.
- [46] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polonica*, 1965, **27**, 305 ;
28, 95.
- [47] KRISHNAJI et PRAKASH (V.), *Rev. Mod. Phys.*, 1966, **38**, 690.
STOGRYN (D. E.) et STOGRYN (A. P.), *Molecular Physics*, 1966, **11**, 371.
- [48] COUMOU (D. J.), MACKOR (E. L.) et HIJMANS (J.), *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**, 1539, 2244.
- [49] SICOTTE (Y.), *J. Chim. Physique*, 1967, **64**, 584.
- [50] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polonica*, 1965, **27**, 395.
-