

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Diffusion moléculaire symétrique et antisymétrique de la lumière dans les milieux isotropes, statistiquement inhomogènes.* Note (*) de M. STANISLAW KIELICH, présentée par M. Alfred Kastler.

On présente une théorie générale de la diffusion statistique et moléculaire, tenant compte des diffusions symétrique (isotrope et anisotrope) et antisymétrique, dues, dans les corps denses, aux différents processus fluctuationnels ainsi qu'à la dispersion spatiale. On souligne le rôle des corrélations moléculaires multiples qui, selon le modèle, peuvent entraîner un accroissement ou un abaissement de la diffusion anisotrope en fonction de la densité du milieu.

Dans des travaux antérieurs, nous avons étudié la diffusion symétrique de la lumière due à différents processus statistiques et moléculaires (fluctuations de translation d'Yvon et Kirkwood, fluctuations des corrélations angulaires et des champs moléculaires, etc.) dans les liquides purs ⁽¹⁾ et les solutions ⁽²⁾. Cette Note contient les résultats d'une théorie statistique et moléculaire généralisée de la diffusion symétrique *ainsi que* de la diffusion antisymétrique, dont les intensités sont données respectivement par les tenseurs :

$$(1) \quad I_{ij}^S = \frac{1}{4} (S_{is} + S_{anis}) (E_i E_j^* + E_j E_i^*) + \frac{3}{2} S_{anis} \delta_{ij} E_k E_k^* + \frac{1}{4} S_{antis} (E_i E_j^* - E_j E_i^*),$$

$$(2) \quad I_{ij}^A = \frac{1}{4} (S_{is} - 5 S_{anis}) (E_i E_j^* - E_j E_i^*) - \frac{1}{4} S_{antis} (E_i E_j^* + E_j E_i^* - 2 \delta_{ij} E_k E_k^*),$$

où la constante

$$(3) \quad S_{is} = \frac{1}{9} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \frac{\partial m_{\alpha}^{(p)}}{\partial E_{\alpha}} \left(\frac{\partial m_{\beta}^{(q)}}{\partial E_{\beta}} \right)^* e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_d) \cdot \vec{r}_{pq}} \right\rangle$$

définit la diffusion isotrope de Rayleigh à la pulsation incidente ω ; les vecteurs \vec{k} et \vec{k}_d sont ceux de l'onde incidente et de l'onde diffusée. L'intensité du champ électrique \vec{E} de l'onde lumineuse qui se propage dans le milieu d'indice de réfraction n_0 entourant le volume diffusant V (contenant N molécules) est

$$(4) \quad 3n_0^2 E_i = (n_{ij}^2 + 2n_0^2 \delta_{ij}) E_j^M \simeq (n^2 + 2n_0^2) E_i^M,$$

où \vec{E}^M est le champ macroscopique moyen existant dans le milieu diffusant d'indice de réfraction n . Le champ \vec{E} induira, dans la $p^{\text{ième}}$ molécule,

un moment dipolaire $\vec{m}^{(p)}$ qui dépendra de plus du champ électrique effectif de la $q^{\text{ième}}$ molécule, distante de \vec{r}_{pq} . Le symbole $\langle \rangle$ dans l'équation (3), définit la moyenne statistique en présence des corrélations moléculaires.

Les deux autres constantes des équations (1) et (2) traduisent la diffusion anisotrope et la diffusion antisymétrique. Elles sont de la forme

$$(5) \quad S_{\text{antis}} = \frac{1}{120} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \left(\frac{\partial m_{\alpha}^{(p)}}{\partial E_{\beta}} + \frac{\partial m_{\beta}^{(p)}}{\partial E_{\alpha}} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial m_{\gamma}^{(p)}}{\partial E_{\gamma}} \right) \right. \\ \left. \times \left(\frac{\partial m_{\alpha}^{(q)}}{\partial E_{\beta}} + \frac{\partial m_{\beta}^{(q)}}{\partial E_{\alpha}} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial m_{\delta}^{(q)}}{\partial E_{\delta}} \right)^* e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_d) \cdot \vec{r}_{pq}} \right\rangle,$$

$$(6) \quad S_{\text{antis}} = \frac{1}{6} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \left(\frac{\partial m_{\alpha}^{(p)}}{\partial E_{\beta}} - \frac{\partial m_{\beta}^{(p)}}{\partial E_{\alpha}} \right) \right. \\ \left. \times \left(\frac{\partial m_{\alpha}^{(q)}}{\partial E_{\beta}} - \frac{\partial m_{\beta}^{(q)}}{\partial E_{\alpha}} \right)^* e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_d) \cdot \vec{r}_{pq}} \right\rangle.$$

Dans les milieux denses, les variations du tenseur de polarisabilité sont dues aux processus suivants :

a. aux fluctuations de translation d'Yvon et Kirkwood.

Leur contribution s'écrit :

$$(7) \quad \left(\frac{\partial m_{\alpha}^{(p)}}{\partial E_{\beta}} \right)_{\text{FT}} = a_{\alpha\beta}^{(p)} - \sum_{s=1}^N a_{\alpha\gamma}^{(p)} \tilde{\Gamma}_{\gamma\delta}^{(p,s)} a_{\delta\beta}^{(s)} + \sum_{s=1}^N \sum_{t=1}^N a_{\alpha\gamma}^{(p)} \tilde{\Gamma}_{\gamma\delta}^{(p,s)} a_{\delta\epsilon}^{(s)} \tilde{\Gamma}_{\epsilon\eta}^{(s,t)} a_{\eta\beta}^{(t)} - \dots,$$

où $a_{\alpha\beta}^{(p)}$ est le tenseur de la polarisabilité linéaire de la molécule isolée et ⁽³⁾ :

$$(8) \quad \tilde{\Gamma}_{\alpha\beta}^{(p,s)} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ps}} = -r_{ps}^{-5} (3r_{ps\alpha} r_{ps\beta} - r_{ps}^2 \delta_{\alpha\beta}) + i r_{ps}^{-3} (k_{\alpha} r_{ps\beta} + r_{ps\alpha} k_{\beta}) + r_{ps}^{-1} (k_{\alpha} k_{\beta} - k^2 \delta_{\alpha\beta})$$

est un tenseur généralisé rendant compte des interactions entre les dipôles oscillants induits dans les molécules p et s ;

b. aux champs moléculaires, fluctuant temporellement et spatialement, suffisamment intenses par rapport au faible champ de l'onde lumineuse pour entraîner les variations non linéaires suivantes :

$$(9) \quad \left(\frac{\partial m_{\alpha}^{(p)}}{\partial E_{\beta}} \right)_{\text{NL}} = b_{\alpha\beta\gamma}^{(p)} \tilde{F}_{\gamma}^{(p)} + \frac{1}{2} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)} \tilde{F}_{\gamma}^{(p)} \tilde{F}_{\delta}^{(p)} + \frac{1}{3} q_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)} \tilde{F}_{\gamma\delta}^{(p)} + \dots,$$

où $b_{\alpha\beta\gamma}^{(p)}$ et $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)}$ sont les tenseurs des polarisabilités non linéaires d'ordre 2 et 3 induites dans la $p^{\text{ième}}$ molécule par le champ électrique $\tilde{F}_{\alpha}^{(p)}$ des $(N - 1)$ molécules l'entourant, tandis que $q_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)}$ est celui de la polarisabilité quadrupolaire induite par le gradient du champ moléculaire $\tilde{F}_{\alpha\beta}^{(p)}$;

c. à la dispersion spatiale (variations spatiales du vecteur lumineux \vec{E}) qui initie les variations suivantes, développées selon les puissances croissantes du vecteur d'onde :

$$(10) \quad \left(\frac{\partial m_{\alpha}^{(p)}}{\partial E_{\beta}} \right)_{NS} = i \eta_{\alpha\beta\gamma}^{(p)} k_{\gamma} - \mathcal{H}_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)} k_{\gamma} k_{\delta} + \dots$$

le pseudo-tenseur $\eta_{\alpha\beta\gamma}$ n'a d'éléments non nuls que dans le cas des molécules présentant une activité optique naturelle, tandis que le tenseur $\mathcal{H}_{\alpha\beta\gamma\delta}$ pourra en avoir même dans le cas de corps optiquement inactifs.

Un rôle important échoit aux fluctuations de translation (regroupement ou redistribution spatiale des molécules), en particulier dans les substances atomiques ou constituées de molécules à polarisabilité isotrope. Ces fluctuations Δ , qui engendrent une diffusion anisotrope, sont décrites par

$$(11) \quad S_{\text{anis}}^{\text{FT}} = \frac{a^4}{30} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{s=1}^N \sum_{t=1}^N \Delta \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(p,s)} \times \Delta (\tilde{T}_{\alpha\beta}^{(q,t)})^* e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_d) \cdot \vec{r}_{pq}} \right\rangle,$$

$a = a_{\alpha\alpha}/3$ est la polarisabilité isotrope de la molécule isolée.

En omettant ici les facteurs interférentiels, on obtient

$$(12) \quad S_{\text{anis}}^{\text{FT}} = \frac{2}{5} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 a^4 \left\{ \rho^2 \iint r_{pq}^{-6} g(\vec{r}_p, \vec{r}_q) d\vec{r}_p d\vec{r}_q \right. \\ \left. + \rho^3 \iiint [3(\vec{r}_{ps} \cdot \vec{r}_{sq})^2 - r_{ps}^2 r_{sq}^2] r_{ps}^{-5} r_{sq}^{-5} g(\vec{r}_p, \vec{r}_q, \vec{r}_s) d\vec{r}_p d\vec{r}_q d\vec{r}_s \right\},$$

où $\rho = N/V$; $g(\vec{r}_p, \vec{r}_q)$ est la fonction de corrélation binaire des paires de molécules occupant les positions \vec{r}_p et \vec{r}_q , et $g(\vec{r}_p, \vec{r}_q, \vec{r}_s)$ est celle rendant compte des corrélations ternaires de trois molécules dont les vecteurs sont \vec{r}_p , \vec{r}_q et \vec{r}_s .

Précédemment ⁽⁴⁾, nous avons obtenu la formule correcte (12) décrivant l'effet de redistribution en admettant l'hypothèse d'une perturbation mutuelle des paires de molécules en interaction radiale ⁽⁵⁾. On voit cependant que le deuxième terme de l'équation (12) pourra être important car, selon le modèle choisi, il est soit positif (si les vecteurs \vec{r}_{ps} et \vec{r}_{sq} sont quasi parallèles), soit négatif (s'ils sont perpendiculaires). Ainsi, au fur et à mesure que l'ordre à courte distance devient de plus en plus symétrique, les termes de corrélations ternaires, quaternaires, etc., tendront à diminuer l'intensité de diffusion anisotrope, alors que la densité ira croissant ⁽⁶⁾.

Les formules (7)-(10) montrent que la diffusion antisymétrique (6) dépend non seulement de l'activité optique naturelle mais aussi des corrélations multiples et des fluctuations des champs moléculaires dans le milieu. L'élément antisymétrique du tenseur exprimant l'intensité de la lumière diffusée (2) est imaginaire. Il peut être mis en évidence dans le

cas où la lumière est elliptiquement polarisée. Il est dû généralement aux trois espèces de diffusion moléculaire : isotrope (3), anisotrope (5), et anti-symétrique (6).

(*) Séance du 21 juin 1971.

(¹) S. KIELICH, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 4090; *Chem. Phys. Letters*, 2, 1968, p. 112.

(²) S. KIELICH, *J. Phys. Paris*, 29, 1968, p. 619; *Acta Phys. Polonica*, 23, 1968, p. 65.

(³) P. MAZUR,* *Adv. Chem. Phys.*, 1, 1958, p. 309.

(⁴) S. KIELICH, *Acta Phys. Polonica*, 22, 1962, p. 299; *Ibid.*, 30, 1966, p. 683.

(⁵) J. R. Lalanne, F. B. Martin et P. Bothorel (Rapport destiné au Congrès de Diffusion Rayleigh, Washington, États-Unis, septembre 1971) viennent de montrer que la redistribution spatiale des molécules joue un grand rôle dans les substances constituées de molécules faiblement anisotropes (20-80 %) mais ne contribue que pour quelques pour-cent dans le cas des liquides à molécules fortement anisotropes.

(⁶) La diffusion dépolarisée induite dans le gaz par les collisions ternaires, a été observée par M. THIBEAU et B. OKSENGORN, *J. Phys.*, 30, 1969, p. 47 et M. THIBEAU, J. C. TABISZ, B. OKSENGORN et B. VODAR, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 10, 1970, p. 839 et par J. P. Mc TAGUE et G. BIRNBAUM, *Phys. Rev.*, 3 A, 1971, p. 1376.

*Institut de Physique de l'Université
de Poznan, Pologne,
Professeur associé à l'Université
de Bordeaux I,
33-Talence, Gironde.*