



HAL
open science

Sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires des atomes et des molécules

S. Kielich

► **To cite this version:**

S. Kielich. Sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires des atomes et des molécules. Journal de Physique, 1967, 28 (7), pp.519-534. 10.1051/jphys:01967002807051900 . jpa-00206548

HAL Id: jpa-00206548

<https://hal.science/jpa-00206548>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES LINÉAIRES ET NON LINÉAIRES DES ATOMES ET DES MOLÉCULES

Par S. KIELICH,

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

Résumé. — L'auteur discute quelques expériences optiques non linéaires qui permettent de déterminer les propriétés optiques linéaires et non linéaires des molécules. Ainsi, l'étude de la biréfringence optique induite dans les gaz par un faisceau intense de laser donne des informations sur l'anisotropie de la polarisabilité optique linéaire des molécules et sur la polarisabilité d'ordre trois. On démontre qu'il est possible d'obtenir des données beaucoup plus complètes sur les propriétés optiques des molécules à partir de l'étude de la diffusion non linéaire de la lumière induite dans un gaz par un champ optique intense. Notamment, en choisissant convenablement les conditions d'observation des variations non linéaires du coefficient de Rayleigh R ou du degré de dépolarisation D , on pourra déterminer directement non seulement la valeur de l'anisotropie optique de la molécule mais en outre établir son signe. L'étude des variations de R et D ou d'autres grandeurs mesurables pourront fournir des données sur les polarisabilités non linéaires des ordres deux et trois. La diffusion non linéaire de la lumière s'avère être très sensible vis-à-vis du type de symétrie moléculaire et plus spécialement envers la présence d'un centre de symétrie ; elle est analysée pour différentes molécules ayant un centre d'inversion, appartenant aux groupes de point D_{4h} , C_{6h} , D_{6h} , $D_{\infty h}$, T_h et O_h ainsi que pour des molécules sans centre d'inversion présentant la symétrie des groupes C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , $C_{\infty v}$ et T_d . Les considérations théoriques sont limitées aux seuls milieux gazeux admettant l'évaluation numérique de l'ordre de grandeur des effets expérimentaux prévus.

Abstract. — Some optical nonlinear experiments are discussed permitting one to determine optical linear and non linear properties of molecules. Thus, investigation of the optical birefringence induced in a gas by a strong laser beam provides data on the anisotropy of linear optical polarisability of molecules as well as on third order polarisability. It is shown that much fuller data on the optical properties of molecules can be gained from investigations of nonlinear light scattering induced in a gas by a strong optical field. In particular, at properly chosen conditions of observation of nonlinear variations in the Rayleigh factor R or depolarisation ratio D , one can determine directly not only the value of the molecule's optical anisotropy but also its sign. Moreover investigation of variations of R and D or other measurable quantities can provide data on the nonlinear polarisabilities of the second and third order. Nonlinear light scattering is very sensitive with regard to the type of molecular symmetry, and in particular with regard to the presence of a center of symmetry ; it is discussed for various molecules with a centre of inversion belonging to point groups D_{4h} , C_{6h} , D_{6h} , $D_{\infty h}$, T_h and O_h as well as for ones without a centre of inversion, having the symmetry of groups C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , $C_{\infty v}$ and T_d . Theoretical considerations are restricted to gaseous media where it was possible to carry out numerical evaluations of the order of magnitude of the effects to be expected experimentally.

1. Introduction. — On sait généralement que l'étude de la diffusion moléculaire de la lumière dans les gaz conduit à des informations sur l'anisotropie optique des molécules isolées. Lorsque les molécules présentent la symétrie axiale, leur anisotropie est définie par la grandeur suivante :

$$\kappa_{\alpha} = \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}} \quad (1.1)$$

en unités sans dimensions, où $\alpha_{//}$ et α_{\perp} sont les polarisabilités respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de symétrie.

L'anisotropie optique moléculaire (1.1) apparaît dans la formule bien connue de Cabannes [1] pour le degré de dépolarisation de la lumière :

$$D_0 = \frac{6\kappa_{\alpha}^2}{5 + 7\kappa_{\alpha}^2} \quad (1.2)$$

valable pour l'observation perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière incidente non polarisée.

La connaissance expérimentale de D nous permet de déterminer seulement la valeur de l'anisotropie κ_{α} . Si l'on veut déterminer celles des polarisabilités $\alpha_{//}$ et α_{\perp}

séparément, il faut faire encore une mesure, par exemple de l'indice de réfraction

$$n^2 - 1 = 4\pi\rho\alpha \quad (1.3)$$

(où ρ est la densité du gaz et $\alpha = (\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp})/3$ la polarisabilité optique moyenne pour des molécules à symétrie axiale).

Toutefois, la plupart des substances consistent en molécules qui ne présentent pas de symétrie axiale, et se polarisent en général différemment dans les trois directions des axes principaux 1, 2, 3. Pour de telles molécules, l'anisotropie optique est donnée par la formule

$$\chi_{\alpha}^2 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2}{2(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)^2}. \quad (1.4)$$

Dans ce cas-ci, la détermination de chacune des trois polarisabilités α_1 , α_2 , α_3 rend nécessaire encore une mesure. Jusqu'à présent, dans ce but, on avait recours à la constante de Kerr qui, d'après la théorie d'orientation moléculaire de Langevin [2], contient l'anisotropie optique et électrique. Le fait même que l'anisotropie électrique de la molécule apparaît dans la constante de Kerr présente certains inconvénients, car nous ne possédons pas encore de méthode directe permettant de déterminer cette anisotropie d'une manière indépendante. Malgré cela, on a élaboré des procédés qui éliminent les difficultés et on a pu déterminer les polarisabilités optiques principales α_1 , α_2 et α_3 de toute une série de molécules non dipolaires et dipolaires [3].

On obtiendra des avantages considérables en remplaçant l'étude de la biréfringence due à un champ électrique statique (effet Kerr) par celle de la biréfringence optique induite dans les substances isotropes par un faisceau lumineux intense, prévue théoriquement par Buckingham [4]. Il y a à peine quelques années, on doutait encore de la possibilité de déceler expérimentalement cet effet, qui demande l'utilisation d'un faisceau de lumière d'une très grande intensité. Actuellement, avec les progrès rapides de la technique des lasers, nous avons la possibilité réelle de procéder à l'étude expérimentale de différents processus optiques non linéaires [5, 6], y compris la biréfringence optique. En effet, Mayer et Gires [7], en ayant recours à des lasers émettant des faisceaux lumineux d'une intensité jamais atteinte jusqu'à présent, ont réussi à observer la biréfringence optique dans des liquides. Paillette [8], récemment, a fait une étude approfondie de ce phénomène dans un certain nombre de liquides tant dipolaires que non dipolaires. Ces travaux ont démontré l'importance de l'anisotropie optique des molécules dans la biréfringence optique induite par les lasers.

Lorsque la substance étudiée, traversée par le faisceau lumineux faible de mesure (dont nous admettons qu'il se propage dans la direction de l'axe Y du référentiel de laboratoire), se trouve sous l'effet du champ électrique d'amplitude E_0 d'un faisceau lumi-

neux intense, la différence entre les indices de réfraction mesurée parallèlement aux axes Z et X est donnée par la formule

$$n_z^2 - n_x^2 = \frac{3}{2} B_2 (E_{0z}^2 - E_{0x}^2). \quad (1.5)$$

D'après la théorie de Langevin et Buckingham, la constante de biréfringence optique B_2 qui apparaît dans cette formule est définie comme suit :

$$B_2 = \frac{4\pi\rho}{5kT} \alpha^2 \chi_{\alpha}^2 \quad (1.6)$$

si, comme simplification, on admet que les fréquences des oscillations des deux faisceaux sont les mêmes ou ne diffèrent que peu.

Ainsi, l'étude simultanée des trois effets définis par les équations (1.2), (1.3) et (1.5) avec (1.6) permet de trouver l'anisotropie optique (1.4) ainsi que les polarisabilités principales α_1 , α_2 et α_3 .

Les considérations précédentes sont basées sur l'hypothèse que les molécules, bien qu'optiquement anisotropes, ne se polarisent que linéairement, c'est-à-dire que le moment dipolaire induit y est une fonction linéaire de l'intensité du champ électrique de l'onde lumineuse, conformément à l'équation

$$m_{\alpha} = \alpha_{\alpha\beta} E_{\beta} \quad (1.7)$$

où $\alpha_{\alpha\beta}$ est le tenseur de polarisabilité optique de la molécule.

Notons que, dans le cas spécial des molécules isotropiquement polarisables, c'est-à-dire quand

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$$

l'anisotropie de l'équation (1.4) disparaît. Mais devons-nous en conclure que les effets (1.2) et (1.6), eux aussi, disparaissent dans le cas considéré? A approfondir le problème, on trouve que tel n'est pas en général le cas, puisque la dépolarisation ou la biréfringence optique peuvent apparaître même dans des substances consistant en atomes isolés et non en molécules. Or, un atome ou une molécule optiquement isotrope peut devenir anisotrope dans le cas où le champ électrique agissant sur elle est suffisamment intense pour induire, outre la polarisation linéaire de (1.7), une polarisation non linéaire supplémentaire. Grâce à celle-ci, l'atome présentera des polarisabilités différentes dans les directions parallèle et perpendiculaire à celle du champ optique intense; notamment, on a, jusqu'à la quatrième puissance du champ E , [9]

$$\begin{aligned} \alpha_{//E} &= \alpha + \frac{1}{2} \gamma_{//} E^2 + \frac{1}{24} \varepsilon_{//} E^4 + \dots \\ \alpha_{\perp E} &= \alpha + \frac{1}{2} \gamma_{\perp} E^2 + \frac{1}{24} \varepsilon_{\perp} E^4 + \dots \end{aligned} \quad (1.8)$$

Dans ces développements en série, les coefficients $\gamma_{//}$, $\varepsilon_{//}$ et γ_{\perp} , ε_{\perp} définissent la polarisabilité du troisième et du cinquième ordre pour le cas où le champ électrique du faisceau lumineux faible qui induit la pola-

risation est respectivement parallèle ou perpendiculaire au champ optique intense. Par suite de l'induction de l'anisotropie optique dans les atomes, le milieu devient anisotrope et, à partir de (1.8), nous avons

$$n_z^2 - n_x^2 = \frac{3}{2} (B_2 + B_4 E_0^2 + \dots) (E_{0z}^2 - E_{0x}^2) \quad (1.9)$$

où les constantes de biréfringence sont de la forme

$$B_2 = \frac{2\pi}{3} \rho (\gamma_{||} - \gamma_{\perp}) \quad (1.10 a)$$

$$B_4 = \frac{\pi\rho}{24} (\varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp}). \quad (1.10 b)$$

Ainsi, on voit que dans le cas présent, en mesurant la biréfringence optique, on détermine en même temps les paramètres de l'anisotropie non linéaire induite dans les atomes ou les molécules par le champ optique intense. On notera que la constante B_2 de l'équation (1.10 a) est l'équivalent optique de la constante de Kerr qui rend compte de l'effet de Voigt [10].

Parallèlement à l'étude de la biréfringence optique discutée ici, un rôle important écherra à l'étude de la diffusion non linéaire de la lumière qui peut avoir lieu lorsque le milieu dispersant est illuminé par un faisceau intense [9, 11, 12]. Dans ce cas, l'intensité de la lumière diffusée devient une fonction non linéaire de l'intensité incidente, ce qui entraîne, entre autres, une variation du degré de dépolarisation définie comme suit [9, 11] :

$$D - D_0 = D_2 E_0^2 + D_4 E_0^4 + \dots \quad (1.11)$$

où D_0 est le degré de dépolarisation en absence du champ optique intense, tandis que les coefficients D_2 et D_4 définissent les variations non linéaires du degré de dépolarisation.

Un cas particulièrement intéressant est celui de la diffusion par des molécules anisotropes linéairement polarisables, pour lesquelles on obtient dans

l'approximation quadratique, en choisissant convenablement les conditions d'observation [12] :

$$D'' - D_0'' = D_2'' (E_{0z}^2 - E_{0y}^2) \quad (1.12)$$

où

$$D_0'' = 1, \quad D_2'' = -\frac{\alpha_{||} - \alpha_{\perp}}{14kT} = -\frac{3\alpha\chi_{\alpha}}{14kT}. \quad (1.13)$$

Les formules (1.12) et (1.13) donnent la base d'une méthode nouvelle et jusqu'à présent unique pour déterminer directement l'anisotropie optique des molécules et établir le signe de cette anisotropie. Les méthodes antérieures, basées sur l'étude de la diffusion linéaire de la lumière (éq. (1.2)) et de la biréfringence optique (éq. (1.6)), permettaient seulement de déterminer le carré de l'anisotropie optique.

La méthode basée sur les équations (1.12) et (1.13) représente l'équivalent optique de celle qu'avait proposée Rocard [13] à partir de la variation du degré de dépolarisation due à un champ électrique statique intense (voir aussi [11, 14]). Toutefois, alors, on n'avait pas la possibilité d'appliquer à un gaz des champs électriques suffisamment intenses pour induire des variations mesurables de D .

Grâce aux lasers, la situation actuelle est beaucoup plus propice en ce qui concerne l'étude de la diffusion non linéaire de la lumière. Récemment, Terhune, Maker et Savage [15] y ont réussi pour la première fois en étudiant l'effet dit de diffusion non linéaire du deuxième ordre. La diffusion non linéaire de ce type peut avoir lieu dans les substances dont les molécules ne possèdent pas de centre d'inversion [12, 16, 17] et dépend de la fréquence de sommation $\omega_1 + \omega_2$ (où ω_1 est la fréquence des oscillations du champ faible $E_1 = E_{01} \cos \omega_1 t$, tandis que ω_2 est celle du champ intense $E_2 = E_{02} \cos \omega_2 t$). En outre, la diffusion du troisième ordre peut avoir lieu avec les fréquences $\omega_1 + 2\omega_2$ [18, 19]. De telles diffusions proviennent du fait que, dans le cas considéré, le moment dipolaire induit dans la molécule ne s'exprime pas par l'équation linéaire (1.7) mais par le développement en série non linéaire suivant [16] :

$$m_{1\alpha} = \alpha_{\alpha\beta}^0 E_{1\beta}^0 \cos \omega_1 t + \frac{1}{2} \{ \beta_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_1+\omega_2} \cos (\omega_1 + \omega_2) t + \beta_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_1-\omega_2} \cos (\omega_1 - \omega_2) t \} E_{1\beta}^0 E_{2\gamma}^0 \\ + \frac{1}{8} \{ 2\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1} \cos \omega_1 t + \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1+2\omega_2} \cos (\omega_1 + 2\omega_2) t + \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1-2\omega_2} \cos (\omega_1 - 2\omega_2) t \} E_{1\beta}^0 E_{2\gamma}^0 E_{2\delta}^0 + \dots \quad (1.14)$$

où le tenseur $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ détermine la polarisabilité non linéaire du deuxième et $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ celle du troisième ordre.

En tenant compte du fait que l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle au carré de la dérivée seconde par rapport au temps du développement en série (1.14), la constante de diffusion devient

$$S(E_2) = S_0^{\omega_1} + (S_2^{\omega_1} + S_2^{\omega_1+\omega_2}) E_2^0 \\ + (S_4^{\omega_1} + S_4^{\omega_1+\omega_2} + S_4^{\omega_1+2\omega_2}) E_2^4 + \dots \quad (1.15)$$

Ici, la constante $S_0^{\omega_1}$ détermine la diffusion de Rayleigh linéaire à la fréquence fondamentale ω_1 , tandis que les autres constantes définissent la diffusion non linéaire aux fréquences ω_1 , $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 + 2\omega_2$, etc.

A partir du développement en série (1.15), on pourra calculer la variation non linéaire du degré de dépolarisation pour la diffusion du deuxième ordre. On obtient une formule analogue à celle de l'équation (1.12) où, pour des molécules

sans centre d'inversion et linéairement polarisables, on a [19]

$$D_2^{\omega_1 + \omega_2} = -\frac{1}{14} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{\beta_{\parallel} \kappa_{\beta}}{\alpha \kappa_{\alpha}} \right)^2. \quad (1.16)$$

Dans la formule précédente, les grandeurs

$$\kappa_{\beta} = \frac{\beta_{\parallel} - \beta_{\perp}}{\beta_{\parallel} + 2\beta_{\perp}}, \quad \beta = \frac{1}{3} (\beta_{\parallel} + 2\beta_{\perp}) \quad (1.17)$$

définissent l'anisotropie ainsi que la valeur moyenne respective de la polarisabilité non linéaire du deuxième ordre.

Pareillement, on peut calculer les variations non linéaires du degré de dépolarisation pour des molécules présentant d'autres symétries, comme par exemple la symétrie octaédrique, tétraédrique, etc. Un avantage important de l'étude de la diffusion non linéaire de la lumière dans les gaz, par rapport à l'étude de la biréfringence optique, consiste, entre autres, dans le fait que la constante B_2 ne contient que les paramètres de la polarisabilité linéaire et de la polarisabilité non linéaire du troisième ordre, tandis que les variations non linéaires de la diffusion fournissent en outre des informations sur la polarisabilité du deuxième ordre. La biréfringence optique dans les gaz n'est pas sensible

à la présence ou l'absence d'un centre d'inversion dans les molécules, tandis que la diffusion non linéaire de la lumière est fortement liée à cet élément de symétrie moléculaire, ainsi qu'aux autres éléments de symétrie [16-19, 31]. Par conséquent, l'étude de la diffusion non linéaire de la lumière, tant élastique que non élastique, permettra d'approfondir des détails plus fins de la structure des molécules que ce n'était possible jusqu'à présent en ayant recours à la spectroscopie de la diffusion linéaire de Raman.

Outre ces études de la diffusion non linéaire et de la biréfringence optique induite par un champ optique intense, il redevient intéressant de considérer ces effets tels qu'ils sont induits par un champ électrique intense oscillant dans tout l'intervalle des fréquences, et non seulement pour les fréquences optiques. Dans le cas d'un champ électrique faible, la dispersion dipolaire fut discutée par Debye [20] pour des molécules à géométrie sphérique et par Perrin [21] pour des molécules présentant la géométrie ellipsoïdale. La théorie de relaxation dipolaire de Debye fut généralisée par Peterlin et Stuart [22], ainsi que par d'autres auteurs [23-28], au cas d'un champ électrique oscillant intense et conduit à la formule suivante pour la biréfringence optique :

$$n_z^2 - n_x^2 = \frac{6\pi\rho}{5kT} \alpha \kappa_{\alpha} \left\{ \alpha^{\omega} \kappa_{\alpha} \left[1 + \frac{\cos(2\omega t - \delta_1)}{\sqrt{1 + 4\omega^2 \tau_2^2}} \right] + \frac{\mu^2}{3kT} \left[\frac{1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{\cos(2\omega t - \delta_2)}{\sqrt{(1 + \omega^2 \tau_1^2)(1 + 4\omega^2 \tau_2^2)}} \right] \right\} (E_z^0 - E_x^0) \quad (1.18)$$

où τ_1 et τ_2 sont, respectivement, les temps de relaxation avec lesquels les molécules dipolaires et polarisables subissent les processus d'orientation dans le champ électrique oscillant.

Dans le cas du champ électrique intense à oscillations nulles ($\omega \rightarrow 0$), l'équation (1.18) donne la formule bien connue de Langevin et Born [2, 29] ; d'autre part, pour les fréquences optiques, elle conduit au résultat de Buckingham [4] sous la forme des équations (1.5) et (1.6).

Pareillement, dans le cas où le gaz diffusant se trouve sous l'action d'un champ électrique oscillant intense, on obtient, au lieu de (1.13), la formule suivante :

$$D_2^{\parallel} = -\frac{3}{14kT} \left\{ \alpha^{\omega} \kappa_{\alpha} \left[1 + \frac{\cos(2\omega t - \delta_1)}{\sqrt{1 + 4\omega^2 \tau_2^2}} \right] + \frac{\mu^2}{3kT} \left[\frac{1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{\cos(2\omega t - \delta_2)}{\sqrt{(1 + \omega^2 \tau_1^2)(1 + 4\omega^2 \tau_2^2)}} \right] \right\} \quad (1.19)$$

comme nous le démontrerons dans ce travail.

Dans le cas statique, la formule (1.19) devient [11, 13, 14]

$$D_2^{\parallel} = -\frac{3}{7kT} \left\{ \alpha^0 \kappa_{\alpha} + \frac{\mu^2}{3kT} \right\} \quad (1.20)$$

tandis que dans le cas optique elle prend la forme (1.13).

Également, il peut s'avérer intéressant et utile d'étudier la dispersion optique des processus non linéaires, accessible au traitement sur la base de la théorie classique des électrons de Lorentz [30] ou bien sur celle de la mécanique quantique [5, 6, 12, 16, 17, 19]. Des informations particulièrement intéressantes pourront être fournies par l'étude de la diffusion non linéaire de résonance [16], ainsi que de la diffusion de Raman non linéaire du deuxième [12, 17-19, 31] et du troisième ordre [19, 32]. De telles études peuvent poser les fondements d'une nouvelle spectroscopie de Raman non linéaire qui nous permettra de nous faire une image bien plus détaillée de la structure des molécules de différentes substances.

2. Biréfringence optique induite dans un gaz par un faisceau lumineux intense.

— Considérons un gaz de volume V comprenant N molécules identiques, de densité $\rho = N/V$ suffisamment petite pour pouvoir négliger des corrélations moléculaires éventuelles. Normalement, un tel gaz sera optiquement isotrope. Son indice de réfraction, mesuré avec un champ optique faible \mathbf{E}_1 , présentera la même valeur dans

toutes les directions. Soumis à l'action d'un champ électrique très intense \mathbf{E}_2 en outre du champ \mathbf{E}_1 , il deviendra anisotrope. Sa biréfringence sera alors définie comme

$$n_z^2 - n_x^2 = 4\pi\rho \int \frac{\partial m_{1\alpha}}{\partial E_{1\beta}} (z_\alpha z_\beta - x_\alpha x_\beta) f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \quad (2.1)$$

où \mathbf{x} et \mathbf{z} sont les vecteurs-unité le long des axes X et Z du référentiel du laboratoire, tandis que $f(\Omega, \mathbf{E}_2)$ est la fonction de distribution statistique des molécules ayant l'orientation Ω par rapport au champ \mathbf{E}_2 .

Le moment dipolaire \mathbf{m}_1 induit dans une molécule par le champ faible \mathbf{E}_1 en présence du champ intense \mathbf{E}_2 aura en général la forme du développement en série

$$m_{1\alpha} = \left\{ \alpha_{\alpha\beta} + \beta_{\alpha\beta\gamma} E_{2\gamma} + \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} E_{2\gamma} E_{2\delta} + \dots \right\} E_{1\beta} \quad (2.2)$$

et l'équation (2.1) prend la forme

$$n_z^2 - n_x^2 = 4\pi\rho \int \left\{ \alpha_{\alpha\beta} + \beta_{\alpha\beta\gamma} E_{2\gamma} + \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} E_{2\gamma} E_{2\delta} + \dots \right\} (z_\alpha z_\beta - x_\alpha x_\beta) f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \quad (2.3)$$

a) BIRÉFRINGENCE DANS UN CHAMP ÉLECTRIQUE CONSTANT. — Afin de pouvoir procéder avec nos calculs, nous devons connaître la forme explicite de la fonction de distribution statistique. Pour le cas du champ \mathbf{E}_2 statique, on la trouve facilement à partir de la distribution de Boltzmann ; notamment, pour des molécules dipolaires, on a jusqu'au carré de l'intensité \mathbf{E}_2 [28] :

$$f(\Omega, \mathbf{E}_2) = f_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2kT} [2\mu_\alpha E_{2\alpha} + (a_{\alpha\beta} - a\delta_{\alpha\beta}) E_{2\alpha} E_{2\beta}] + \frac{1}{6k^2 T^2} (3\mu_\alpha \mu_\beta - \mu^2 \delta_{\alpha\beta}) E_{2\alpha} E_{2\beta} + \dots \right\} \quad (2.4)$$

Ici, μ_α est le moment dipolaire permanent de la molécule et $a_{\alpha\beta}$ le tenseur de sa polarisabilité électrique ; $f_0 = \Omega^{-1}$ est la fonction de distribution statistique en absence des champs extérieurs.

En substituant (2.4) dans l'équation (2.3) et en tenant compte de la formule suivante :

$$\int (z_\alpha z_\beta - x_\alpha x_\beta) e_{2\gamma} e_{2\delta} f_0 d\Omega = \frac{1}{30} [(\mathbf{z} \cdot \mathbf{e}_2)^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{e}_2)^2] (3\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + 3\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - 2\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}) \quad (2.5)$$

que l'on obtient en prenant la moyenne sur toutes les orientations possibles des molécules par rapport aux axes du référentiel du laboratoire, on a pour la biréfringence induite dans le gaz par un champ électrique statique

$$n_z^2 - n_x^2 = 3K(E_{2z}^2 - E_{2x}^2) \quad (2.6)$$

où la constante de Kerr est définie en général comme suit [10, 33, 34] :

$$K = \frac{2\pi\rho}{45} \left\{ 3\gamma_{\alpha\beta\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\alpha\beta\beta} + \frac{1}{kT} (3\alpha_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha} a_{\beta\beta}) + \frac{2}{kT} (3\beta_{\alpha\beta\alpha} \mu_\beta - \beta_{\alpha\alpha\beta} \mu_\beta) + \frac{1}{k^2 T^2} (3\alpha_{\alpha\beta} \mu_\alpha \mu_\beta - \alpha_{\alpha\alpha} \mu_\beta \mu_\beta) \right\} \quad (2.7)$$

Dans l'expression précédente, le premier terme, qui ne dépend pas de la température, définit l'effet de déformation électrique non linéaire considéré pour la première fois par Voigt pour des molécules sphériques [10, 29]. Le deuxième terme, qui dépend directement de la température, détermine l'effet d'orientation moléculaire électrique de Langevin [2]. Ces deux effets ont lieu indépendamment de la présence ou de l'absence d'un centre d'inversion chez les molécules. Les deux autres termes fonctions de la température existent seulement pour des molécules dipolaires ; ils furent considérés par Born [29] et d'autres auteurs [10, 24, 33, 34].

b) BIRÉFRINGENCE DANS UN CHAMP ÉLECTRIQUE OSCILLANT. — Lorsqu'il s'agit de trouver la fonction de distribution statistique dans le cas où le champ intense E_2 est variable avec le temps et oscille avec la fréquence ω_2 , le problème devient plus compliqué que dans le cas statique, quand on peut appliquer la statistique des états d'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'un champ oscillant, on pourra avoir recours à la théorie de relaxation bien connue de Debye [20] généralisée par Peterlin et Stuart [22] pour le cas d'un champ intense. Toutefois, nous ne considérerons d'abord que le cas des molécules non dipolaires linéairement polarisables à symétrie axiale, lorsque le tenseur de la polarisabilité pourra être écrit sous la forme suivante :

$$\alpha_{\alpha\beta} = \alpha\delta_{\alpha\beta} + \alpha\chi_\alpha (3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}). \quad (2.8)$$

L'équation (2.3) se réduit à

$$n_z^2 - n_x^2 = 4\pi\rho (3\alpha\chi_\alpha) \int [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{z})^2 - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})^2] f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \quad (2.9)$$

\mathbf{k} étant le vecteur-unité dans la direction de l'axe de symétrie de la molécule.

Dans le cas considéré, on a pour la fonction de distribution statistique [27, 35]

$$f(\Omega, \mathbf{E}_2) = f_0 \left\{ 1 + \frac{\alpha\chi_\alpha}{4kT} [3(\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_2)^2 - 1] \left[1 + \frac{e^{i2\omega_2 t}}{1 + i2\omega_2 \tau_2} \right] E_2^2 \right\} \quad (2.10)$$

où $\tau_2 = W/6kT$ est le temps de relaxation de biréfringence et W la résistance de friction.

En substituant la fonction (2.10) à (2.9) et en

prenant la moyenne, on obtient la biréfringence sous la forme d'une grandeur complexe :

$$n_z^2 - n_x^2 = 6\pi\rho \frac{\alpha\alpha_\alpha a\alpha_a}{5kT} \left[1 + \frac{e^{i2\omega_1 t}}{1 + i2\omega_2 \tau_2} \right] (E_{2z}^0 - E_{2x}^0). \quad (2.11)$$

Dans le cas statique ($\omega_2 = 0$), ceci mène au résultat bien connu de Langevin [2], et dans le cas optique à celui de Buckingham [4].

Si les molécules sont linéairement polarisables mais présentent un moment dipolaire permanent, on obtient au lieu de (2.11) le résultat suivant [35] :

$$n_z^2 - n_x^2 = 6\pi\rho \frac{\alpha\alpha_\alpha}{5kT} \left\{ a\alpha_a + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega_2 \tau_1} \right\} \left[1 + \frac{e^{i2\omega_1 t}}{1 + i2\omega_2 \tau_2} \right] (E_{2z}^0 - E_{2x}^0) \quad (2.12)$$

où $\tau_1 = W/2kT$ est le temps de relaxation de Debye.

Pour $\omega_2 = 0$, l'équation (2.12) conduit au résultat de Langevin et Born ; pour de très hautes fréquences, on a encore le résultat de Buckingham donné par les expressions (1.5) et (1.6).

Évidemment, comme il fallait s'y attendre, dans le champ électrique d'une onde lumineuse les dipôles électriques permanents ne s'orientent pas, et la biréfringence du gaz n'est due qu'à l'orientation de l'ellipsoïde de polarisabilité de la molécule.

c) BIRÉFRINGENCE DANS UN CHAMP OPTIQUE INTENSE.

— Ayant considéré ce cas simple, nous procéderons au calcul de la biréfringence optique pour des molécules de symétrie arbitraire. Toutefois, nous supposons que les fréquences d'oscillation ω_1 et ω_2 des deux champs sont éloignées des régions d'absorption électronique de la substance et que la fréquence ω_2 est suffisamment grande pour que l'effet dû au champ \mathbf{E}_2 puisse être remplacé par sa valeur moyenne dans le temps, mais suffisamment petite pour que les ellipsoïdes de polarisabilité des molécules puissent suivre le champ. On obtient alors la fonction de distribution statistique sous la forme

$$f(\Omega, \mathbf{E}_2) = f_0 \left\{ 1 + \frac{1}{4kT} (a_{\alpha\beta} - a\delta_{\alpha\beta}) E_{2\alpha}^0 E_{2\beta}^0 \right\} \quad (2.13)$$

et la moyenne dans le temps de l'équation (2.3) est

$$n_z^2 - n_x^2 = \frac{3}{2} B_2 (E_{2z}^0 - E_{2x}^0) \quad (2.14)$$

où la constante de biréfringence optique consiste en deux termes :

$$B_2 = B_2^{\text{déf}} + B_2^{\text{or}} \quad (2.15)$$

dont l'un,

$$B_2^{\text{déf}} = \frac{2\pi\rho}{45} (3\gamma_{\alpha\beta\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\alpha\beta\beta}) \quad (2.16)$$

détermine l'effet de déformation optique non linéaire, et l'autre,

$$B_2^{\text{or}} = \frac{2\pi\rho}{45kT} (3\alpha_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha} a_{\beta\beta}) \quad (2.17)$$

celui d'orientation optique moléculaire.

Les expressions (2.16) et (2.17) sont valables pour des molécules de symétrie arbitraire et pourront être appliquées à différents cas spéciaux. Ainsi, pour des molécules présentant le haut degré de symétrie des groupes ponctuels T_h et O_h (p. ex. SF_6), les composantes des tenseurs $\alpha_{\alpha\beta}$, $a_{\alpha\beta}$ et $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ s'écriront

$$\alpha_{\alpha\beta} = \alpha\delta_{\alpha\beta}, \quad a_{\alpha\beta} = a\delta_{\alpha\beta} \\ \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = \gamma_{1133}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \gamma_{1313}(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) + (\gamma_{3333} - \gamma_{1133} - 2\gamma_{1313}) \\ (i_\alpha i_\beta i_\gamma i_\delta + j_\alpha j_\beta j_\gamma j_\delta + k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\delta) \quad (2.18)$$

où \mathbf{i} , \mathbf{j} et \mathbf{k} sont les vecteurs-unité parallèlement aux axes principaux 1, 2 et 3 de la molécule. En vue de (2.18), on obtient de (2.16) et (2.17)

$$B_2^{\text{déf}} = \frac{4\pi}{15} \rho (3\gamma_{1313} + \gamma_{3333} - \gamma_{1133}) \quad (2.19)$$

$$B_2^{\text{or}} = 0. \quad (2.20)$$

Par conséquent, dans un gaz de molécules d'un haut degré de symétrie, l'effet d'orientation optique n'apparaît pas et nous n'avons que l'effet de déformation non linéaire due au champ optique intense. Dans le cas de symétrie sphérique, on a

$$2\gamma_{1313} = \gamma_{3333} - \gamma_{1133} = \gamma_{II} - \gamma_{\perp}$$

et (2.19) se réduit immédiatement au coefficient B_2 défini par l'équation (1.10 a). De façon analogue, on pourra appliquer les expressions (2.16) et (2.17) à des molécules de symétrie plus basse, par exemple appartenant aux groupes ponctuels C_{6h} , D_{6h} (ou $D_{\infty h}$), pour lesquelles on obtient [28]

$$B_2^{\text{déf}} = \frac{2\pi\rho}{45} (7\gamma_{1111} - 5\gamma_{1122} - 2\gamma_{1133} - 2\gamma_{3311} \\ + 12\gamma_{1313} + 2\gamma_{3333}) \quad (2.21)$$

$$B_2^{\text{or}} = \frac{4\pi\rho}{5kT} \alpha\alpha_\alpha a\alpha_a. \quad (2.22)$$

Dans le cas de molécules optiquement non actives, il est avantageux de référer les tenseurs de polarisabilité $\alpha_{\alpha\beta}$ et $a_{\alpha\beta}$ aux axes principaux de la molécule ; la constante (2.17) prend la forme

$$B_2^{\text{or}} = \frac{2\pi\rho}{45kT} \{ (\alpha_1 - \alpha_2) (a_1 - a_2) + (\alpha_2 - \alpha_3) \\ (a_2 - a_3) + (\alpha_3 - \alpha_1) (a_3 - a_1) \} \quad (2.23)$$

qui, pour des molécules axialement symétriques ($\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$), se réduit immédiatement à (2.22).

Si le champ optique est très intense, on a jusqu'à E_0^4

$$n_z^2 - n_x^2 = \frac{3}{2} (B_2 + B_4 E_2^0 + \dots) (E_{2z}^0 - E_{2x}^0) \quad (2.24)$$

où la constante B_2 est définie par (2.15) et B_4 est de la forme suivante [35] :

$$B_4 = \frac{\pi\rho}{380} \left\{ 9(3\varepsilon_{\alpha\beta\alpha\beta\gamma\gamma} - \varepsilon_{\alpha\alpha\beta\beta\gamma\gamma}) + \frac{2}{kT} (36\gamma_{\alpha\beta\alpha\gamma} a_{\beta\gamma} + 9\gamma_{\alpha\beta\gamma\gamma} a_{\alpha\beta} - 12\gamma_{\alpha\beta\alpha\beta} a_{\gamma\gamma} - 12\gamma_{\alpha\alpha\beta\gamma} a_{\beta\gamma} + \gamma_{\alpha\alpha\beta\beta} a_{\gamma\gamma}) \right. \\ \left. + \frac{36}{kT} (3\alpha_{\alpha\beta} c_{\alpha\beta\gamma\gamma} - \alpha_{\alpha\alpha} c_{\beta\beta\gamma\gamma}) + \frac{4}{k^2 T^2} (9\alpha_{\alpha\beta} a_{\alpha\gamma} a_{\beta\gamma} - 6\alpha_{\alpha\alpha} a_{\beta\gamma} a_{\beta\gamma} - 3\alpha_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta} a_{\gamma\gamma} + 2\alpha_{\alpha\alpha} a_{\beta\beta} a_{\gamma\gamma}) \right\}. \quad (2.25)$$

Si, en particulier, les molécules sont isotropes et non linéairement polarisables, les constantes (2.15) et (2.25) se réduisent aux constantes B_2 et B_4 de (1.10). D'autre part, si elles sont linéairement polarisables et présentent la symétrie axiale, l'expression (2.25) se simplifie en

$$B_4 = \frac{2\pi\rho}{35k^2 T^2} \alpha\kappa_\alpha a^2 \kappa_a^2 = \frac{\alpha\kappa_a}{14kT} B_2^r \quad (2.26)$$

où B_2 est définie par l'équation (2.22).

3. Diffusion de la lumière en présence d'un champ électrique oscillant intense. — Considérons un gaz de volume V aux dimensions petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière, afin de pouvoir limiter nos considérations à la diffusion du type dipolaire, sans tenir compte de l'interférence interne. A supposer qu'il n'y a pas de corrélations intermoléculaires, nous pouvons introduire le tenseur

$$I_{\alpha\beta} = \frac{\rho}{c_1^4} \int \overline{\overline{m_{1\alpha} m_{1\beta}^t}} f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \quad (3.1)$$

caractérisant l'intensité de la lumière diffusée par le gaz en présence du champ électrique intense \mathbf{E}_2 (le symbole $\overline{\overline{}}$ désigne la moyenne dans le temps).

a) MOLÉCULES ANISOTROPES LINÉAIREMENT POLARISABLES. — Considérons d'abord le cas de molécules linéairement polarisables, pour lesquelles le tenseur de diffusion prend la forme

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1} = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\omega_1}{c_1} \right)^4 E_{01}^2 \int \alpha_{\alpha\gamma} \alpha_{\beta\delta} e_{1\gamma} e_{1\delta} f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \quad (3.2)$$

et définit la diffusion de Rayleigh à fréquence fondamentale ω_1 , lorsque le gaz est soumis à l'action du champ électrique intense \mathbf{E}_2 . Si nous admettons en outre que les molécules possèdent la symétrie axiale, et en tenant compte de (2.8), on obtient de (3.2)

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1} = R_{is}^{\omega_1} E_{01}^2 \int \{ \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \kappa_\alpha (1 - \kappa_\alpha) \\ (3\delta_{\alpha\gamma} k_\beta k_\delta + 3k_\alpha k_\gamma \delta_{\beta\delta} - 2\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}) \\ + \kappa_\alpha^2 (9k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\delta - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}) \} e_{1\gamma} e_{1\delta} f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \quad (3.3)$$

où

$$R_{is}^{\omega_1} = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\omega_1}{c_1} \right)^4 \alpha^2 \quad (3.4)$$

est le coefficient de Rayleigh de diffusion isotrope.

Si en outre les molécules axialement symétriques

possèdent un moment dipolaire permanent, leur distribution statistique dans le champ électrique oscillant est donnée par la fonction suivante [35] :

$$f(\Omega, E_2) = f_0 \left\{ 1 + \frac{\mu k_\alpha e_{2\alpha} E_2 e^{i\omega_2 t}}{kT(1 + i\omega_2 \tau_1)} \right. \\ \left. + \frac{1}{4kT} \left(\alpha\kappa_\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega_2 \tau_1} \right) \left(1 + \frac{e^{i2\omega_2 t}}{1 + i2\omega_2 \tau_2} \right) \right. \\ \left. (3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) e_{2\alpha} e_{2\beta} E_2^2 + \dots \right\} \quad (3.5)$$

et à partir de (3.3) on a pour le tenseur de diffusion

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1} = \frac{1}{2} \{ {}_0S_{\alpha\beta}^{\omega_1} + {}_2S_{\alpha\beta}^{\omega_1, \omega_2} E_2^2 + \dots \} E_1^2 \quad (3.6)$$

où

$${}_0S_{\alpha\beta}^{\omega_1} = 2R_{is}^{\omega_1} \left\{ e_{1\alpha} e_{1\beta} + \frac{1}{5} \kappa_\alpha^2 (3\delta_{\alpha\beta} + e_{1\alpha} e_{1\beta}) \right\} \quad (3.7)$$

est le tenseur de diffusion de la lumière en absence du champ électrique intense, tandis que le tenseur

$${}_2S_{\alpha\beta}^{\omega_1, \omega_2} = \frac{R_{is}^{\omega_1} \kappa_\alpha^2}{35kT} \left[\alpha\kappa_\alpha + \frac{\mu^2}{3kT(1 + i\omega_2 \tau_1)} \right] \\ \left(1 + \frac{e^{i2\omega_2 t}}{1 + i2\omega_2 \tau_2} \right) G_{\alpha\beta} \quad (3.8)$$

conjointement avec le tenseur

$$G_{\alpha\beta} = (7\kappa_\alpha^{-1} - 1) [3(e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha})(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) - 2e_{1\alpha} e_{1\beta}] \\ + 3[3\delta_{\alpha\beta}(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2\alpha} e_{2\beta} - 2\delta_{\alpha\beta}] \quad (3.9)$$

définit la diffusion en présence du champ électrique oscillant intense.

Si, en particulier, la fréquence des oscillations tend vers zéro, on obtient à partir de (3.8) la formule [11]

$${}_2S_{\alpha\beta}^{\omega_1} = \frac{2R_{is}^{\omega_1} \kappa_\alpha^2}{35kT} \left(\alpha\kappa_\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) G_{\alpha\beta} \quad (3.10)$$

qui définit l'effet d'un champ électrique statique sur la diffusion de la lumière.

D'autre part, si les oscillations du champ électrique agissant sur le gaz sont très rapides, l'équation (3.8) conduit au résultat

$${}_2S_{\alpha\beta}^{\omega_1} = R_{is}^{\omega_1} \frac{\kappa_\alpha^2 \alpha\kappa_\alpha}{35kT} G_{\alpha\beta} \quad (3.11)$$

qui définit la diffusion de la lumière en présence d'un faisceau lumineux intense.

Enfin, lorsqu'on considère la diffusion de la lumière par un faisceau lumineux intense unique

$$(E_{01} = E_{02} = E, \quad \alpha = a)$$

les expressions (3.8) et (3.9) se réduisent à la forme simple suivante [11] :

$${}_2S_{\alpha\beta}^{\omega_1} = R_{is}^{\omega_1} \frac{\alpha \kappa_\alpha^2}{70kT} \{ 28e_\alpha e_\beta + \kappa_\alpha (3\delta_{\alpha\beta} + 5e_\alpha e_\beta) \}. \quad (3.12)$$

b) MOLÉCULES ISOTROPES NON LINÉAIREMENT POLARISABLES. — En prolongeant le développement en série (2.2) jusqu'au terme proportionnel à $E_1 E_2^4$, on obtient

$$\begin{aligned} m_{1\alpha} = & \{ \alpha_{\alpha\beta} + \beta_{\alpha\beta\gamma} E_{2\gamma} + \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} E_{2\gamma} E_{2\delta} \\ & + \frac{1}{6} \delta_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon} E_{2\gamma} E_{2\delta} E_{2\varepsilon} \\ & + \frac{1}{24} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta} E_{2\gamma} E_{2\delta} E_{2\varepsilon} E_{2\eta} + \dots \} E_{1\beta}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Ici, deux nouveaux tenseurs, $\delta_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon}$ et $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta}$, ont apparu ; ils déterminent respectivement la polarisabilité non linéaire du quatrième et du cinquième ordre.

En appliquant (3.13) à des molécules isotropiquement polarisables, on obtient le développement en série suivant [9] :

$$\begin{aligned} m_{1\alpha} = & \left\{ \alpha + \frac{1}{2} \gamma_{\perp} E_2^2 + \frac{1}{24} \varepsilon_{\perp} E_2^4 + \dots \right\} E_{1\alpha} \\ & + \frac{1}{2} \left\{ (\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}) + \frac{1}{12} (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) E_2^2 + \dots \right\} (\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2) E_{2\alpha} \end{aligned} \quad (3.14)$$

d'où résultent immédiatement les polarisabilités de (1.8) si l'on admet que $\mathbf{E}_1 // \mathbf{E}_2$ et, respectivement, $\mathbf{E}_1 \perp \mathbf{E}_2$.

En posant

$$E_1 = \overset{0}{E}_1 \cos \omega_1 t, \quad E_2 = \overset{0}{E}_2 \cos \omega_2 t \quad (3.15)$$

et en tenant compte du fait que

$$\begin{aligned} E_1 E_2^2 = & \frac{1}{4} \{ 2 \cos \omega_1 t + \cos (\omega_1 + 2\omega_2) t \\ & + \cos (\omega_1 - 2\omega_2) t \} \overset{0}{E}_1 \overset{0}{E}_2^2 \\ E_1 E_2^4 = & \frac{1}{16} \{ 6 \cos \omega_1 t + 4 \cos (\omega_1 + 2\omega_2) t \\ & + 4 \cos (\omega_1 - 2\omega_2) t + \cos (\omega_1 + 4\omega_2) t \\ & + \cos (\omega_1 - 4\omega_2) t \} \overset{0}{E}_1 \overset{0}{E}_2^4 \end{aligned} \quad (3.16)$$

et en admettant en outre que les polarisabilités α , γ et ε ne dépendent pas des fréquences ω_1 et ω_2 , (3.1) donne à partir de (3.14) (nous supposons que ω_1 et ω_2 sont des fréquences optiques différentes, $\omega_1 \neq \omega_2$) :

$$I_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \{ {}_0S_{\alpha\beta}^{\omega_1} + {}_2S_{\alpha\beta}^{\omega_1} \overset{0}{E}_2^2 + ({}_4S_{\alpha\beta}^{\omega_1} + {}_4S_{\alpha\beta}^{\omega_1 \pm 2\omega_2}) \overset{0}{E}_2^4 + \dots \} \overset{0}{E}_1^2 \quad (3.17)$$

où

$${}_0S_{\alpha\beta}^{\omega_1} = 2R_{is}^{\omega_1} e_{1\alpha} e_{1\beta} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} {}_2S_{\alpha\beta}^{\omega_1} = & \frac{1}{2} R_{is}^{\omega_1} \left\{ 2 \left(\frac{\gamma_{\perp}}{\alpha} \right) e_{1\alpha} e_{1\beta} \right. \\ & \left. + \left(\frac{\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right) (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) \right\} \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} {}_4S_{\alpha\beta}^{\omega_1} = & \frac{1}{32} R_{is}^{\omega_1} \left\{ \left[4 \left(\frac{\gamma_{\perp}}{\alpha} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{\perp}}{\alpha} \right) \right] e_{1\alpha} e_{1\beta} \right. \\ & + 4 \left(\frac{\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right)^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 e_{2\alpha} e_{2\beta} + \left[4 \left(\frac{\gamma_{\perp}}{\alpha} \right) \left(\frac{\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right) \right. \\ & \left. + \left(\frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}}{\alpha} \right) \right] (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) \left. \right\} \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} {}_4S_{\alpha\beta}^{\omega_1 \pm 2\omega_2} = & \frac{1}{32} R_{is}^{\omega_1} \left(\frac{\omega_1 \pm 2\omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left\{ \left(\frac{\gamma_{\perp}}{\alpha} \right)^2 e_{1\alpha} e_{1\beta} \right. \\ & \left. + \left(\frac{\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right)^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 e_{2\alpha} e_{2\beta} \right. \\ & \left. + \left(\frac{\gamma_{\perp}}{\alpha} \right) \left(\frac{\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right) (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) \right\}^{\omega_1 \pm 2\omega_2}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

L'expression (3.18) définit la diffusion de Rayleigh linéaire par un gaz de molécules isotropes. Les expressions (3.19) et (3.20) rendent compte de l'influence non linéaire d'un champ électrique intense de fréquence nulle sur la diffusion de Rayleigh. Enfin, l'expression de l'équation (3.21) décrit la diffusion non linéaire du troisième ordre avec la fréquence $\omega_1 + 2\omega_2$.

c) MOLÉCULES SANS CENTRE D'INVERSION, NON LINÉAIREMENT POLARISABLES. — Considérons à présent le cas général des molécules à symétrie arbitraire, pour lesquelles on pourra écrire, à partir de (1.14) et (3.1) :

$$I_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^{\omega_1} + I_{\alpha\beta}^{\omega_1 + \omega_2} + I_{\alpha\beta}^{\omega_1 - \omega_2} + I_{\alpha\beta}^{\omega_1 + 2\omega_2} + \dots \quad (3.22)$$

où le tenseur

$$\begin{aligned} I_{\alpha\beta}^{\omega_1} = & \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\omega_1}{c_1} \right)^4 \overset{0}{E}_1^2 \int \left\{ \alpha_{\alpha\gamma}^{\omega_1} \alpha_{\beta\delta}^{\omega_1} + \frac{1}{4} (\alpha_{\alpha\gamma}^{\omega_1} \gamma_{\beta\delta\varepsilon\eta}^{\omega_1} + \gamma_{\alpha\gamma\varepsilon\eta}^{\omega_1} \alpha_{\beta\delta}^{\omega_1}) e_{2\varepsilon} e_{2\eta} \overset{0}{E}_2^2 \right. \\ & \left. + \frac{1}{16} \gamma_{\alpha\gamma\varepsilon\eta}^{\omega_1} \gamma_{\beta\delta\theta\chi}^{\omega_1} e_{2\varepsilon} e_{2\eta} e_{2\theta} e_{2\chi} \overset{0}{E}_2^4 + \dots \right\} e_{1\gamma} e_{1\delta} f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \end{aligned} \quad (3.23)$$

rend compte de la diffusion de Rayleigh linéaire à la fréquence fondamentale et de sa variation non linéaire induite par un champ électrique intense de fréquence nulle.

Les tenseurs consécutifs du développement en série (3.22) sous la forme [19]

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{8} \rho \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{c_1} \right)^4 E_1^2 E_2^2 \int \beta_{\alpha\gamma\epsilon}^{\omega_1 \pm \omega_2} \beta_{\beta\delta\eta}^{\omega_1 \pm \omega_2} e_{1\gamma} e_{1\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta} f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \quad (3.24)$$

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1 \pm 2\omega_2} = \frac{1}{128} \rho \left(\frac{\omega_1 \pm 2\omega_2}{c_1} \right)^4 E_1^2 E_2^4 \int \gamma_{\alpha\gamma\epsilon\eta}^{\omega_1 \pm 2\omega_2} \gamma_{\beta\delta\theta\chi}^{\omega_1 \pm 2\omega_2} e_{1\gamma} e_{1\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta} e_{2\theta} e_{2\chi} f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \quad (3.25)$$

définissent la diffusion non linéaire du deuxième ordre aux fréquences de sommation $\omega_1 \pm \omega_2$ et du troisième ordre aux fréquences $\omega_1 \pm 2\omega_2$.

Nous discuterons en détail le tenseur de diffusion du deuxième ordre (3.24), qui n'est non nul que lorsque les molécules ne possèdent pas de centre d'inversion. Si nous admettons que les molécules ont la symétrie du groupe ponctuel D_2 , le tenseur $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ ne présentera que les composantes non nulles β_{123} , β_{231} et β_{312} . On aura donc, à partir de (3.24), après avoir pris la moyenne sur toutes les orientations possibles des molécules avec la fonction de distribution d'ordre zéro $f_0 = \Omega^{-1}$:

$${}_2I_{\alpha\beta}^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{\rho}{840} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{c_1} \right)^4 \{ \beta_{123}^2 + \beta_{231}^2 + \beta_{312}^2 \} \omega_1 \pm \omega_2 \{ 5\delta_{\alpha\beta} + 3e_{1\alpha} e_{1\beta} + 3e_{2\alpha} e_{2\beta} + 3\delta_{\alpha\beta} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) \} E_1^2 E_2^2. \quad (3.26)$$

Cette formule est valable pour les molécules ayant la symétrie du groupe ponctuel D_{2d} à condition de poser $\beta_{123} \neq \beta_{231} = \beta_{312}$, tandis qu'avec $\beta_{123} = \beta_{231} = \beta_{312}$ elle s'applique aux molécules à symétrie tétraédrale T_d .

Pareillement, on pourra faire la discussion du tenseur (3.24) pour des molécules sans centre d'inversion à symétrie plus basse, par exemple appartenant aux groupes ponctuels C_{2v} , C_{3v} , etc. [16-19, 31].

4. Variations non linéaires du coefficient de Rayleigh. — A présent, l'essentiel du problème consiste à calculer des grandeurs choisies de manière appropriée, grandeurs qui pourront être directement accessibles aux mesures lors de l'étude expérimentale de la diffusion de la lumière. On définit l'état de polarisation de la lumière diffusée par sa décomposition en oscillations parallèles et perpendiculaires au plan d'observation. Dans ce but, comme auparavant, admettons que le faisceau incident de mesure se propage le long de l'axe Y et que l'observation a lieu perpendiculairement à la direction d'incidence dans

le plan XY (plan d'observation). Ainsi, nous nous intéressons aux intensités de la lumière diffusée pour des oscillations du vecteur électrique respectivement perpendiculaires au plan d'observation, I_{zz} (le long de l'axe Z), et parallèles à ce plan, I_{yy} . L'intensité de la lumière diffusée dans la direction considérée, autrement dit le coefficient de Rayleigh, est définie comme suit :

$$R = \frac{I_{yy} + I_{zz}}{I_1} \quad (4.1)$$

où $I_1 = 1/2 E_{01}^2$ donne l'intensité de la lumière incidente.

a) MOLÉCULES ISOTROPES NON LINÉAIREMENT POLARISABLES. — Nous appliquerons d'abord les formules (3.18) et (3.19) au cas où la lumière incidente est non polarisée :

$${}_0I_{yy}^{\omega_1} = 0, \quad {}_0I_{zz}^{\omega_1} = R_{is}^{\omega_1} I_1 \quad (4.2)$$

$${}_2I_{yy}^{\omega_1} = 0$$

$${}_2I_{zz}^{\omega_1} = \frac{1}{2} R_{is}^{\omega_1} \left\{ \left(\frac{\gamma_{\perp}}{\alpha} \right) + \left(\frac{\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right) e_{2z}^2 \right\} I_1 E_2^2. \quad (4.3)$$

Or, on voit que dans cette approximation de la théorie il n'y a pas de composante Y de la lumière diffusée et que l'on n'obtient qu'une composante Z de Rayleigh. Ainsi, en substituant (4.2) et (4.3) à l'équation (4.1), on a l'expression suivante pour la variation non linéaire du coefficient de Rayleigh [19] :

$$\frac{R_n - R_{is}^{\omega_1}}{R_{is}^{\omega_1}} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\gamma_{\perp}}{\alpha} \right) + \left(\frac{\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right) e_{2z}^2 \right\} E_2^2. \quad (4.4)$$

Admettons encore que le faisceau intense est polarisé d'une manière bien définie, c'est-à-dire que les oscillations de son vecteur électrique \mathbf{E}_2 ont lieu le long de l'axe Z ou Y ; l'équation (4.4) donne respectivement

$$\frac{R_n - R_{is}^{\omega_1}}{R_{is}^{\omega_1}} = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_{\parallel}}{\alpha} \right) E_{2z}^2 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_{\perp}}{\alpha} \right) E_{2y}^2. \end{cases} \quad (4.5)$$

Ainsi, on voit qu'en mesurant la variation relative du coefficient de Rayleigh pour les deux cas d'un champ optique intense \mathbf{E}_2 oscillant parallèlement ou perpendiculairement au plan des oscillations du vecteur \mathbf{E}_1 de la lumière incidente, on obtient directement les valeurs de la déformation non linéaire optique de la molécule isotrope dans ces deux directions. Ceci signifie qu'on peut déterminer les valeurs de γ_{\parallel} et de γ_{\perp} indépendamment. C'est très important, puisque, comme il résulte de la formule (1.10 a), l'étude de la biréfringence optique induite ne donne que la différence $\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ de ces grandeurs, c'est-à-dire l'anisotropie optique non linéaire induite dans un atome ou dans une molécule sphérique.

Dans le cas où le faisceau intense, lui aussi, n'est

pas polarisé, on a, à partir de (4.4), lorsqu'il se propage en direction du faisceau lumineux incident (axe Y)

$$\frac{R_n - R_{is}^{\omega_1}}{R_{is}^{\omega_1}} = \frac{1}{4} \left(\frac{\gamma_{||} + \gamma_{\perp}}{\alpha} \right) E_2^0 \quad (4.6)$$

ou, s'il se propage perpendiculairement au plan d'observation (le long de l'axe Z)

$$\frac{R_n - R_{is}^{\omega_1}}{R_{is}^{\omega_1}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_{\perp}}{\alpha} \right) E_2^0. \quad (4.7)$$

Si, dans nos considérations, nous tenons compte des diffusions d'ordres plus élevés, par exemple de la diffusion du troisième ordre donnée par la formule (3.21), il vient que l'intensité aux oscillations parallèles à l'axe Y est non nulle et égale à

$${}_4J_{yy}^{\omega_1 \pm 2\omega_1} = \frac{1}{64} R_{is}^{\omega_1} \left(\frac{\omega_1 \pm 2\omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{\gamma_{||} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right)^2 E_{2y}^0 (\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2)^2. \quad (4.8)$$

Pareillement, on pourrait donner une discussion des expressions (3.17)-(3.21) pour d'autres conditions expérimentalement réalisables.

b) MOLÉCULES ANISOTROPES LINÉAIREMENT POLARISABLES. — A partir des expressions (3.7) et (3.11), on a pour la diffusion linéaire

$${}_0S_{yy}^{\omega_1} = \frac{6}{5} R_{is}^{\omega_1} \kappa_{\alpha}^2 \quad (4.9)$$

$${}_0S_{zz}^{\omega_1} = 2R_{is}^{\omega_1} \left\{ e_{1z}^2 + \frac{1}{5} \kappa_{\alpha}^2 (3 + e_{1z}^2) \right\} \quad (4.10)$$

et pour la diffusion non linéaire

$${}_2S_{yy}^{\omega_1} = R_{is}^{\omega_1} \frac{3\kappa_{\alpha}^2 a\kappa_a}{35kT} \{ 3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2y}^2 - 2 \} \quad (4.11)$$

$${}_2S_{zz}^{\omega_1} = R_{is}^{\omega_1} \frac{\kappa_{\alpha}^2 a\kappa_a}{35kT} \{ 2(7\kappa_{\alpha}^{-1} - 1) [3e_{1z} e_{2z} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) - e_{1z}^2] + 3[3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2z}^2 - 2] \}. \quad (4.12)$$

En substituant les expressions (4.9)-(4.12) dans la définition (4.1), on obtient le résultat suivant pour la variation non linéaire du coefficient de Rayleigh :

$$R - {}_0R^{\omega_1} = {}_2R^{\omega_1} E_2^0 \quad (4.13)$$

où

$${}_0R^{\omega_1} = 2R_{is}^{\omega_1} \left\{ e_{1z}^2 + \frac{1}{5} \kappa_{\alpha}^2 (6 + e_{1z}^2) \right\} \quad (4.14)$$

est le coefficient de Rayleigh en absence du faisceau lumineux intense, tandis que

$${}_2R^{\omega_1} = R_{is}^{\omega_1} \frac{\kappa_{\alpha}^2 a\kappa_a}{35kT} \{ 2(7 - \kappa_{\alpha}) [3e_{1z} e_{2z} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) - e_{1z}^2] + 3\kappa_{\alpha} [6(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3(e_{2y}^2 + e_{2z}^2) - 4] \} \quad (4.15)$$

exprime l'influence d'un tel faisceau sur la diffusion de Rayleigh.

Dans le cas où la lumière incidente n'est pas polarisée, (4.14) et (4.15) donnent

$${}_0R_n^{\omega_1} = R_{is}^{\omega_1} \left(1 + \frac{13}{5} \kappa_{\alpha}^2 \right) \quad (4.16)$$

$${}_2R_n^{\omega_1} = R_{is}^{\omega_1} \frac{\kappa_{\alpha} a\kappa_a}{35kT} (7 + 2\kappa_{\alpha}) (3e_{2z}^2 - 1) \quad (4.17)$$

tandis que, si elle est polarisée suivant les oscillations du vecteur \mathbf{E}_1 parallèles au plan d'observation

$$(e_{1x} = 1, \quad e_{1y} = e_{1z} = 0)$$

on a

$${}_0R_{||}^{\omega_1} = \frac{12}{5} R_{is}^{\omega_1} \kappa_{\alpha}^2 \quad (4.18)$$

$${}_2R_{||}^{\omega_1} = R_{is}^{\omega_1} \frac{3\kappa_{\alpha}^2 a\kappa_a}{35kT} (3e_{2x}^2 - 1). \quad (4.19)$$

A partir des expressions (4.13), (4.18) et (4.19), on obtient la variation relative du coefficient de Rayleigh sous la forme

$$\frac{R_{||} - {}_0R_{||}^{\omega_1}}{{}_0R_{||}^{\omega_1}} = \frac{a\kappa_a}{28kT} (3e_{2x}^2 - 1) E_2^0 \quad (4.20)$$

qui permet de déterminer directement l'anisotropie de la molécule $3a\kappa_a = a_{33} - a_{11}$ ainsi que son signe.

c) MOLÉCULES TÉTRAÉDRIQUES. — L'équation (3.26), pour des molécules à symétrie tétraédrique, conduit à

$${}_2J_{yy}^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{\rho}{140} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{c_1} \right)^4 \beta_{123}^2 [3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2y}^2 + 5] I_1 E_2^0 \quad (4.21)$$

$${}_2J_{zz}^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{\rho}{140} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{c_1} \right)^4 \beta_{123}^2 [3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3(e_{1z}^2 + e_{2z}^2) - 2e_{1z} e_{2z} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) + 5] I_1 E_2^0 \quad (4.22)$$

d'où l'on a

$${}_2R^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{70} R_{is}^{\omega_1} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{\beta_{123}}{\alpha} \right)^2 \{ 6(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3(e_{1z}^2 + e_{2y}^2 + e_{2z}^2) - 2e_{1z} e_{2z} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) + 10 \}. \quad (4.23)$$

Pour la lumière non polarisée, (4.23) donne [19]

$${}_2R_n^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{R_{is}^{\omega_1}}{140} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{\beta_{123}}{\alpha} \right)^2 (29 + 4e_{2z}^2) \quad (4.24)$$

et pour la lumière polarisée à vecteur oscillant dans le plan d'observation

$${}_2R_{||}^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{R_{is}^{\omega_1}}{70} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{\beta_{123}}{\alpha} \right)^2 (13 + 3e_{2x}^2). \quad (4.25)$$

5. Variations non linéaires du degré de polarisation. — L'une des grandeurs que l'on mesure le plus souvent dans les recherches sur la diffusion de la lumière, c'est le degré de dépolarisation défini comme

$$D = \frac{I_{yy}}{I_{zz}}. \quad (5.1)$$

Nous donnerons une discussion des variations non linéaires de D dues à un champ optique intense dans des gaz dont les molécules présentent certaines symétries.

a) MOLÉCULES ANISOTROPES LINÉAIREMENT POLARISABLES. — Considérons d'abord le cas simple des molécules axialement symétriques et linéairement polarisables, pour lesquelles on a (4.9) qui, avec la définition de (5.1), conduit à

$$D = D_0 + D_2 \overset{0}{E}_2^2 + D_4 \overset{0}{E}_2^4 + \dots \quad (5.2)$$

où

$$D_0 = \frac{3\kappa_\alpha^2}{5e_{1z}^2 + \kappa_\alpha^2(3 + e_{1z}^2)} \quad (5.3)$$

est le degré de dépolarisation en absence du champ optique intense, et

$$D_2 = \frac{a\kappa_\alpha D_0}{14kT} \{ 3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2y}^2 - 2 - D_0[3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2z}^2 - 2] - \frac{2}{3} D_0(7\kappa_\alpha^{-1} - 1) [3e_{1z}e_{2z}(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) - e_{1z}^2] \} \quad (5.4)$$

représente l'effet non linéaire du champ optique intense sur le degré de dépolarisation.

Les expressions (5.3) et (5.4) sont valables pour des polarisations arbitraires du faisceau optique faible ou intense, et se réduisent à la forme

$$D_0^n = \frac{6\kappa_\alpha^2}{5 + 7\kappa_\alpha^2} \quad (5.5)$$

$$D_2^n = \frac{a\kappa_\alpha D_0^n}{84kT} \{ 3(1 + D_0^n)(3e_{2y}^2 - 1) - 2D_0^n(7\kappa_\alpha^{-1} + 2)(3e_{2z}^2 - 1) \} \quad (5.6)$$

dans le cas d'un faisceau incident non polarisé, ou à

$$D_0^\perp = \frac{3\kappa_\alpha^2}{5 + 4\kappa_\alpha^2} \quad (5.7)$$

$$D_2^\perp = \frac{a\kappa_\alpha D_0^\perp}{42kT} \{ 3(3e_{2x}^2 - 1) + 2D_0^\perp(7\kappa_\alpha^{-1} + 2)(3e_{2z}^2 - 1) \} \quad (5.8)$$

si le faisceau lumineux est polarisé de manière à ce que son vecteur électrique oscille perpendiculairement au plan d'observation, et

$$D_0'' = 1 \quad (5.9)$$

$$D_2'' = -\frac{3a\kappa_\alpha}{14kT} (e_{2z}^2 - e_{2y}^2) \quad (5.10)$$

s'il oscille dans ce plan.

Les considérations précédentes montrent que la variation non linéaire du degré de dépolarisation est donnée directement par l'anisotropie de la molécule seulement dans le cas où la lumière incidente est polarisée avec le plan d'oscillations du vecteur électrique \mathbf{E}_1 parallèle au plan d'observation. Les for-

mules (5.2), (5.9) et (5.10) pourront dans ce cas être écrites comme suit :

$$D_{||} - 1 = -\frac{a_{33} - a_{11}}{7kT} (\cos^2 \chi - \sin^2 \chi \sin^2 \varphi) \overset{0}{E}_2^2 \quad (5.11)$$

si l'on tient compte de $e_{2z} = \cos \chi$ et $e_{2y} = \sin \chi \sin \varphi$ (fig. 1).

La formule sous la forme (5.11) pourra être utilisée aussi bien dans le cas d'un champ électrique oscillant à fréquence optique pour laquelle $\cos^2 \omega_2 t = 1/2$ que dans celui d'un champ statique ($\omega_2 = 0$, $\cos^2 \omega_2 t = 1$) considéré par Rocard [13]. En particulier, dans le cas d'un faisceau lumineux intense polarisé dont le vecteur électrique \mathbf{E}_2 oscille le long de l'axe Z , on aura, à partir de (5.11), pour la variation non linéaire du degré de dépolarisation

$$D_{||} - 1 = -\frac{a_{33} - a_{11}}{14kT} \overset{0}{E}_{2z}^2. \quad (5.12)$$

Les formules (5.11) et (5.12) constituent le point de départ d'une méthode permettant de déterminer directement l'anisotropie électrique ou optique de la molécule, ainsi que d'établir son signe.

b) MOLÉCULES ISOTROPES NON LINÉAIREMENT POLARISABLES. — Passons au cas où la lumière diffusée est observée dans le plan XY sous un angle θ par rapport à la direction du faisceau incident (fig. 1).

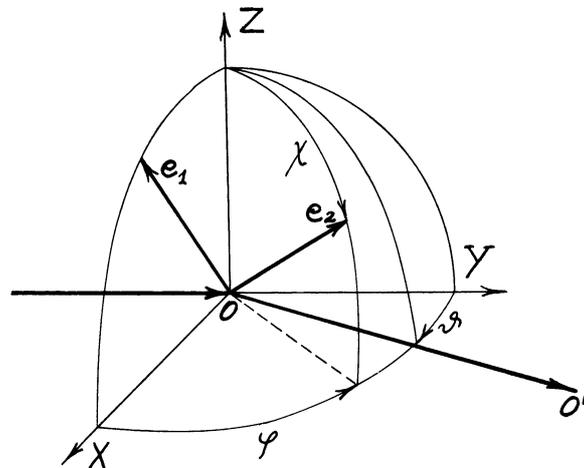


FIG. 1. — La lumière incidente se propage dans la direction de l'axe Y et son vecteur électrique $\mathbf{E}_1 = \mathbf{e}_1 E_1$ oscille dans le plan XY . L'observation de la lumière diffusée a lieu dans le plan XY sous un angle θ avec la direction de la lumière incidente (plus particulièrement, on admettra $\theta = 90^\circ$, ce qui correspond au cas d'observation perpendiculairement le long de l'axe X). Le milieu diffusant se trouve sous l'action du champ électrique $\mathbf{E}_2 = \mathbf{e}_2 E_2$ d'un faisceau lumineux intense dont la direction d'oscillation \mathbf{e}_2 est orientée de façon arbitraire par rapport aux axes du référentiel XYZ .

Dans ce cas-ci, on aura, à partir de (3.17)-(3.19) et (5.1), (5.2), pour la lumière non polarisée

$$D_0^n = \cos^2 \theta \quad (5.13)$$

$$D_2^n = -\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_{||} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right) \{ (e_{2z}^2 - e_{2x}^2) \cos^2 \theta + e_{2x} e_{2y} \cos \theta \sin \theta \}. \quad (5.14)$$

Plus particulièrement, si le faisceau intense se propage le long de l'axe Y , on obtient la variation non linéaire sous la forme

$$D^n = \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_{||} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right) (E_{2z}^0 - E_{2x}^0) + \dots \right\} \cos^2 \theta. \quad (5.15)$$

Les formules précédentes permettent d'affirmer que, dans cette approximation quadratique, il n'y a pas de dépolarisation de la lumière diffusée lorsque l'observation a lieu sous un angle de $\theta = 90^\circ$. Toutefois, si l'on tient compte des termes d'ordres plus élevés donnés par les formules (3.20) et (3.21), une dépolarisation non linéaire apparaîtra même si l'observation a lieu à $\theta = 90^\circ$; conformément aux formules (3.6) et (4.8), elle sera donnée par

$$D_4^{\omega_1 \pm 2\omega_2} = \frac{1}{64} \left(\frac{\omega_1 \pm 2\omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{\gamma_{||} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right)^2 (e_{1x} e_{2x} + e_{1z} e_{2z})^2 \frac{e_{2y}^2}{e_{1z}^2}. \quad (5.16)$$

Pour un faisceau faible incident, polarisé aux oscillations perpendiculaires au plan d'observation, on en conclura que

$${}_{\perp} D_4^{\omega_1 \pm 2\omega_2} = \frac{1}{64} \left(\frac{\omega_1 \pm 2\omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{\gamma_{||} - \gamma_{\perp}}{\alpha} \right)^2 e_{2y}^2 e_{2z}^2. \quad (5.17)$$

c) MOLÉCULES TÉTRAÉDRIQUES (T_d). — Soit, comme auparavant, la lumière incidente non polarisée et supposons que l'observation de la lumière diffusée ait lieu sous un angle θ par rapport à l'axe Y . Admettons en outre que les oscillations du vecteur \mathbf{E}_2 de l'onde lumineuse intense ont lieu parallèlement à l'axe Z . On aura alors pour des molécules tétraédriques la variation suivante du degré de dépolarisation :

$${}_{n} D_0^{\omega_1 \pm \omega_2} = \cos^2 \theta + \frac{1}{140} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{\beta_{123}}{\alpha} \right)^2 (13 - 17 \cos^2 \theta) E_{2z}^0 \quad (5.18)$$

qui, dans le cas spécial où $\theta = 90^\circ$, donne

$${}_{n} D_{90^\circ}^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{13}{140} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{\beta_{123}}{\alpha} \right)^2 E_{2z}^0. \quad (5.19)$$

On a ici un cas intéressant. En effet, nous avons vu qu'un gaz de molécules tétraédriques ne dépolarise point la lumière diffusée sous un angle de $\theta = 90^\circ$. Mais il suffit de soumettre un tel gaz à l'action d'un champ optique intense pour observer la dépolarisation qui résulte de la diffusion non linéaire du deuxième

ordre. Par cette voie, nous pouvons recueillir des informations directes sur la polarisabilité non linéaire des molécules tétraédriques à partir d'une étude de la dépolarisation induite dans le gaz.

d) MOLÉCULES SANS CENTRE D'INVERSION. — Nous procédons à la discussion du degré de dépolarisation pour des molécules sans centre d'inversion, à symétrie plus basse que le groupe T_d . Pour simplifier, admettons toutefois que l'observation a lieu sous un angle de 90° par rapport au faisceau incident, linéairement polarisé, au vecteur électrique \mathbf{E}_1 oscillant dans le plan d'observation. Avec cette hypothèse, conformément à (5.9), $D_0 = 1$, tandis que le coefficient de la variation non linéaire du degré de dépolarisation résultant de la diffusion du deuxième ordre donnée par le tenseur (3.24) aura la forme

$${}_{||} D_2^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{504 \alpha^2 \kappa_\alpha^2} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \{ 9\beta_{\alpha\beta\gamma} \beta_{\gamma\beta\alpha} + 9\beta_{\alpha\beta\alpha} \beta_{\beta\gamma\gamma} - 6\beta_{\alpha\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} - 12\beta_{\alpha\alpha\beta} \beta_{\beta\gamma\gamma} + 4\beta_{\alpha\alpha\gamma} \beta_{\beta\beta\gamma} \} (e_{2y}^2 - e_{2z}^2) \quad (5.20)$$

où le paramètre d'anisotropie linéaire de la molécule κ_α est donné par (1.4), ou généralement comme suit :

$$\kappa_\alpha^2 = (3\alpha_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha} \alpha_{\beta\beta}) / 18\alpha^2. \quad (5.21)$$

Si, plus particulièrement, les molécules présentent la symétrie du groupe ponctuel C_{2v} (p. ex. H_2O , $C_6H_5NO_2$, etc.), les composantes du tenseur $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ seront

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = (\beta_{113} i_\alpha i_\beta + \beta_{223} j_\alpha j_\beta + \beta_{333} k_\alpha k_\beta) k_\gamma + \beta_{131} (i_\alpha k_\beta + k_\alpha i_\beta) i_\gamma + \beta_{232} (j_\alpha k_\beta + k_\alpha j_\beta) j_\gamma \quad (5.22)$$

et l'expression (5.20) se réduit à

$${}_{||} D_2^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{504 \alpha^2 \kappa_\alpha^2} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \{ 3(\beta_{333}^2 - \beta_{131}^2 - \beta_{232}^2) - 2\beta_{113}^2 - 2\beta_{223}^2 + 6\beta_{131} \beta_{113} + 6\beta_{223} \beta_{232} + [\beta_{333} + 3(\beta_{131} + \beta_{232}) - 2(\beta_{113} + \beta_{223})]^2 \} (e_{2y}^2 - e_{2z}^2). \quad (5.23)$$

En admettant que $\beta_{113} = \beta_{223}$ et $\beta_{131} = \beta_{232}$, la formule précédente est valable pour des molécules ayant la symétrie du groupe ponctuel C_{4v} (p. ex. BrF_5) et C_{6v} ainsi que pour un large groupe de molécules de symétrie $C_{\infty v}$ (p. ex. HCl , OCS et autres). Si, en outre de cette hypothèse, on ajoute le terme $12\beta_{222}^2$ dans les parenthèses $\{ \}$ de la formule (5.23), on aura la formule suivante :

$${}_{||} D_2^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{252 \alpha^2 \kappa_\alpha^2} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \{ 2(\beta_{333} - \beta_{113})^2 + 6\beta_{222}^2 + 3\beta_{131}(5\beta_{131} + 2\beta_{333} - 2\beta_{113}) \} (e_{2y}^2 - e_{2z}^2) \quad (5.24)$$

dont la valabilité s'étend aux molécules du groupe C_{3v} (p. ex. NH_3 , $CHCl_3$, etc.). Avec $\beta_{131} = 0$ et $\beta_{222} = 0$, la formule (5.24) prend immédiatement la forme de (1.16) lorsque, dans (1.17), on met $\beta_{||} = \beta_{333}$ et $\beta_{\perp} = \beta_{113}$.

e) MOLÉCULES A CENTRE DE SYMÉTRIE. — Dans le cas des molécules à centre de symétrie, la diffusion d'ordre deux, définie en général par le tenseur (3.24), n'apparaît pas ; différeront de zéro les tenseurs de diffusion (3.23) et (3.25), qui contiennent les polarisabilités moléculaires d'ordre trois. Ici, nous nous limiterons au terme proportionnel à $E_{01}^2 E_{02}^2$ dans le tenseur (3.23), ce qui conduit au coefficient de dépolarisation suivant :

$${}_{//}D_2^{\omega_1} = \frac{1}{126\alpha^2\kappa_\alpha^2} \{ 9\alpha_{\alpha\beta}\gamma_{\beta\gamma\alpha} - 3\alpha_{\alpha\beta}(\gamma_{\alpha\beta\gamma\gamma} + \gamma_{\gamma\gamma\alpha\beta}) - 3\alpha_{\alpha\alpha}\gamma_{\beta\gamma\beta\gamma} + 2\alpha_{\alpha\alpha}\gamma_{\beta\beta\gamma\gamma} \} (e_{2y}^2 - e_{2z}^2) \quad (5.25)$$

si la lumière incidente oscille dans le plan d'observation.

Pour des molécules ayant la symétrie du groupe de point D_{4h} (p. ex. C_4H_8), l'équation (5.25) pourra être écrite sous la forme suivante, simple :

$${}_{//}D_2^{\omega_1} = -\frac{1}{6} \left(\frac{\gamma_{\alpha\gamma}}{\alpha\kappa_\alpha} \right) (e_{2z}^2 - e_{2y}^2) \quad (5.26)$$

où, en outre de l'anisotropie de la polarisabilité linéaire (1.1), nous avons introduit l'anisotropie de la polarisabilité d'ordre trois

$$\kappa_\gamma = 2(\gamma_{3333} + 2\gamma_{1122} + 3\gamma_{1313} - 3\gamma_{1212} - \gamma_{1111} - \gamma_{1133} - \gamma_{3311})/7\gamma \quad (5.27)$$

ainsi que la polarisabilité du troisième ordre moyenne

$$\gamma = (3\gamma_{3333} + 6\gamma_{1111} + 2\gamma_{1122} + 2\gamma_{1133} + 2\gamma_{3311} + 4\gamma_{1212} + 8\gamma_{1313})/15. \quad (5.28)$$

Pour des molécules ayant la symétrie des groupes ponctuels C_{6h} (p. ex. C_6Cl_6) et D_{6h} (p. ex. C_6H_6), on devra mettre $\gamma_{1212} = \gamma_{1111} - \gamma_{1122}$ dans (5.27) et (5.28). Dans le cas de la symétrie sphérique, on aura en outre $\gamma_{3333} = \gamma_{1111}$, $2\gamma_{1212} = 2\gamma_{1313} = \gamma_{3333} - \gamma_{1133}$, $\gamma_{1122} = \gamma_{1133} = \gamma_{3311}$, par suite de quoi l'anisotropie (5.27) disparaîtra et nous n'observerons pas de variation du degré de dépolarisation de la part de (5.26).

Si les fréquences des oscillations des deux faisceaux sont les mêmes ou proches l'une de l'autre, alors on pourra admettre pour des molécules optiquement non actives que le tenseur $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ est totalement symétrique, $\gamma_{1313} = \gamma_{1133} = \gamma_{3311}$ et $\gamma_{1122} = \gamma_{1212} = (1/3)\gamma_{1111}$, et les paramètres (5.27) et (5.28) deviennent

$$\begin{aligned} \kappa_\gamma &= 2(3\gamma_{3333} - 4\gamma_{1111} + 3\gamma_{1133})/21\gamma \\ \gamma &= (3\gamma_{3333} + 8\gamma_{1111} + 12\gamma_{1133})/15. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Si l'on admet en outre que $\gamma_{1133} = (\gamma_{1111} + \gamma_{3333})/6$, les paramètres de polarisabilité d'ordre trois (5.29) se réduisent à la forme

$$\kappa_\gamma = \frac{\gamma_{3333} - \gamma_{1111}}{\gamma_{3333} + 2\gamma_{1111}}, \quad \gamma = \frac{1}{3} (\gamma_{3333} + 2\gamma_{1111}) \quad (5.30)$$

analogue aux paramètres de polarisabilité linéaire (1.1) et à ceux de polarisabilité d'ordre deux (1.17).

6. **Conclusion.** — Nous allons évaluer numériquement les variations non linéaires du coefficient de Rayleigh et du degré de dépolarisation que nous pouvons espérer trouver en ayant recours à la technique des lasers.

Dans le cas du méthane, on a les données suivantes [33] :

$$\alpha = 2,4 \times 10^{-24} \text{ cm}^3, \quad \gamma_{//} = 2,6 \times 10^{-36} \text{ u. é. s.}$$

d'où on a avec (4.5)

$$\frac{R_n - R_{is}^{\omega_1}}{R_{is}^{\omega_1}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_{//}}{\alpha} \right) E_{2z}^2 = 0,54 \times 10^{-12} E_{2z}^2. \quad (6.1)$$

Afin d'obtenir une variation du coefficient de Rayleigh de l'ordre de 10^{-6} théoriquement observable [36], il faudra appliquer un champ électrique d'une intensité de 2×10^3 u. é. s., champ associé à un faisceau lumineux d'une densité du flux d'énergie de l'ordre de 10^3 MW/cm². La densité de flux de l'énergie du faisceau non focalisé d'un laser à impulsions à rubis se situe entre 1 et 50 MW/cm² [6]. L'intensité du champ électrique d'un tel faisceau est d'environ 3×10^4 u. é. s., ce qui donne, conformément à l'équation (6.1), une variation de R_n de l'ordre de 10^{-3} expérimentalement observable.

A partir des formules (1.9), (1.10 a) et (5.15), on a

$$(\gamma_{//} - \gamma_{\perp}) (E_{2z}^2 - E_{2x}^2) = \begin{cases} \frac{n_z^2 - n_x^2}{\pi\rho} \\ \alpha \frac{D^n - D_0^n}{D_0^n} \end{cases} \quad (6.2)$$

où D_0^n est défini par (5.13).

Ainsi, nous disposons d'au moins deux méthodes pour déterminer expérimentalement et directement la valeur et le signe de l'anisotropie optique induite dans une molécule isotrope par un faisceau intense de laser, notamment en mesurant la biréfringence optique du gaz ou les variations non linéaires du degré de dépolarisation de la lumière diffusée. En effectuant des expériences supplémentaires dans lesquelles on peut mesurer les variations du coefficient de Rayleigh ou d'autres grandeurs qui caractérisent la diffusion non linéaire de la lumière (dans des conditions bien établies, voir par exemple équations (4.4)-(4.8)), il sera possible de déterminer séparément les valeurs de $\gamma_{//}$ et de γ_{\perp} qui sont des grandeurs caractéristiques pour la déformation non linéaire d'ordre trois des atomes ou des molécules isotropes.

En effet, des molécules tétraédriques comme CH_4 ou CCl_4 se caractérisent en outre par une polarisabilité non linéaire du deuxième ordre β_{123} qui apparaît dans les formules (4.23)-(4.25) ainsi que (5.18) et (5.19). Ainsi par exemple, pour CCl_4 , on a

$$\alpha = 10,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3;$$

en admettant $\beta_{123} = 10 \times 10^{-30}$ u. é. s., l'équation (5.19) donne

$${}_nD^{\omega_1 + \omega_2} = 9 \times 10^{-14} \left(1 + \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^4 E_{2z}^2. \quad (6.3)$$

Si l'on admet $\omega_2/\omega_1 \simeq 1$, ceci donne une dépolarisation non linéaire de l'ordre de $10^{-12} E_{02}^2$ qui pourra être décelée si l'intensité E_2 est au moins égale à 10^3 u. é. s.

L'équation (1.16), dans une approximation satisfaisante, pourra être appliquée au chloroforme (strictement, c'est la formule (5.24) qui convient pour CHCl_3); dans ce cas [19, 37] $\kappa_\alpha = -0,78 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ et $\kappa_\beta = -8,3 \times 10^{-30}$ u. é. s., d'où la variation non linéaire du degré de dépolarisation

$$D_{||} - 1 = -8 \times 10^{-12} \left(1 + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^4 (E_{2z}^2 - E_{2y}^2). \quad (6.4)$$

On voit que, dans le cas présent, on pourra s'attendre à des variations de D exceptionnellement grandes, accessibles à l'observation expérimentale déjà à partir d'une intensité de champ de l'ordre de 100 u. é. s. Dans l'évaluation que nous venons de faire, nous avons utilisé les valeurs suivantes de la polarisabilité d'ordre deux : $\beta_{333} = 96 \times 10^{-30}$, $\beta_{113} = 121 \times 10^{-30}$ u. é. s. qui furent déterminées par l'étude de la diffusion linéaire de la lumière dans le chloroforme liquide [37]. Ces valeurs paraissent être plutôt grandes; il sera possible de les déterminer avec une meilleure précision à partir de l'étude expérimentale de la diffusion non linéaire du deuxième ordre [15].

Nous avons vu que, dans le cas des substances du type du chloroforme, on a en outre affaire à la diffusion due à l'orientation des molécules dans le champ électrique oscillant intense. Cet effet est donné par la formule (5.10); pour le chloroforme, la variation de D qui lui est due, à $T = 300$ °K, est de

$$D_{||} - 1 = 4 \times 10^{-12} (E_{2z}^2 - E_{2y}^2) \quad (6.5)$$

ce qui représente une valeur $2(1 + \omega_2/\omega_1)^4$ fois plus petite que la variation précédemment évaluée (6.4) due à l'effet de déformation optique du deuxième ordre.

Dans le cas du nitrobenzène

$$3\alpha\kappa_\alpha = -7,3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

et la variation de D due à l'effet d'orientation moléculaire est

$$D_{||} - 1 = 13 \times 10^{-12} (E_{2z}^2 - E_{2y}^2). \quad (6.6)$$

Elle est donc plus de trois fois plus grande que la même variation (6.5) dans le chloroforme. Il est dommage que nous ne connaissions pas encore les paramètres de déformation non linéaire optique de la molécule $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ et que, de ce fait, nous ne puissions pas évaluer la variation correspondante de D due à la diffusion d'ordre deux. On pourrait s'attendre à des effets plus considérables lors de la diffusion par les macromolécules, comme c'est le cas pour le champ électrique constant [38, 39].

Pour des molécules anisotropes, même si elles possèdent un centre de symétrie, en plus de la varia-

tion (5.10) relevant de l'orientation moléculaire, on aura la variation

$$D_{||} - 1 = -\frac{1}{6} \left(\frac{\gamma\kappa_\gamma}{\alpha\kappa_\alpha}\right) (E_{2z}^2 - E_{2y}^2) \quad (6.7)$$

qui résulte de la polarisabilité d'ordre trois (5.26). Pour la molécule de CS_2 , on a [19, 37]

$$\alpha = 8,77 \times 10^{-24} \text{ cm}^3, \quad \kappa_\alpha = 0,37$$

et $\gamma = 56,5 \times 10^{-36}$ u. é. s., ce qui conduit à une variation de D de l'ordre de $-33 \times 10^{-12} E_{2z}^2$ à partir de la formule (5.10) ou de l'ordre de $-1,1 \times 10^{-12} E_{2z}^2$ à partir de (6.7) en admettant $\kappa_\alpha = \kappa_\gamma$.

Il résulte des évaluations précédentes que la technique contemporaine des lasers permet d'étudier systématiquement les variations non linéaires du coefficient de Rayleigh et du degré de dépolarisation (ou d'autres grandeurs qui caractérisent la diffusion) induites par un faisceau intense de laser. L'étude expérimentale de ces effets, par rapport à celle des effets de biréfringence depuis longtemps facilement mesurables, présentera l'avantage de permettre d'établir directement la valeur numérique ainsi que le signe de l'anisotropie optique des molécules isolées tant linéaires que non linéaires. La détermination des différentes composantes des tenseurs de la polarisabilité non linéaire du deuxième et du troisième ordre $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ et $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ pourra être effectuée en faisant une série de différentes mesures dans des conditions expérimentales bien établies, par exemple on pourra étudier la diffusion non linéaire sous des angles convenablement choisis [40] ou en orientant de manière convenable les oscillations du vecteur électrique du faisceau lumineux intense (voir *fig. 1*). Lorsqu'il s'agira de séparer les différentes composantes de la polarisabilité non linéaire, on pourra avoir recours en outre à l'étude de dispersion et de résonance de la diffusion non linéaire de la lumière; en effet, les différentes composantes ne dépendront pas de la même manière de la fréquence des oscillations du faisceau lumineux [16, 17, 19, 41]. Ainsi, l'ensemble de ces expériences variées et ingénieuses, en même temps que l'étude de la biréfringence optique, nous permettra de recueillir de nombreuses informations nouvelles sur les propriétés non linéaires des atomes et des molécules isolées.

C'est un fait bien connu qu'un gaz composé d'atomes ou de molécules sans interactions, linéairement et isotropiquement polarisables, ne dépolarise pas la lumière diffusée perpendiculairement au faisceau incident. Nous venons de montrer que, dans le cas où un tel gaz sera soumis à l'action d'un champ électrique intense (par exemple d'un laser), une faible dépolarisation apparaîtra perpendiculairement comme résultat de la diffusion non linéaire de la lumière d'ordre deux (avec des molécules tétraédriques à symétrie Td), ou d'ordre trois, qui est l'unique diffusion dans le cas des molécules isotropes non linéairement polari-

sables. Par conséquent, dans de tels gaz, la déformation optique directe non linéaire des atomes ou des molécules est l'unique facteur causant des changements dans la lumière diffusée observée. En admettant toutefois que le gaz consiste de molécules optiquement anisotropes, on aura, en outre des diffusions dues à l'effet de déformation optique non linéaire, une diffusion supplémentaire due à l'orientation des molécules par le champ optique intense. Suivant la structure et la symétrie des molécules diffusantes, l'une ou l'autre de ces diffusions jouera le rôle le plus important. C'est à dessein que nous avons limité ces considérations aux seuls milieux gazeux, car ce sont eux qui nous livrent des informations correctes sur les atomes et les molécules isolés. Cette théorie pourra être généralisée pour des milieux condensés, où peuvent apparaître des corrélations moléculaires du type radial ou angulaire. Toutefois, ceci conduit à des expressions très compliquées, mal adaptées aux calculs numériques directs, bien que leur forme nous en dise beaucoup sur le mécanisme statistique et moléculaire de la diffusion non linéaire de la lumière dans les gaz réels et dans les liquides (voir [34, 37, 40, 42]). D'autre part, la théorie pourra être généralisée encore en tenant compte de la diffusion du type non seulement dipolaire mais aussi quadrupolaire, etc., résultant de l'inhomogénéité spatiale des champs électriques des faisceaux [32].

Enfin, nous tenons à souligner que, grâce aux lasers qui émettent des faisceaux lumineux monochromatiques parallèles de grande intensité, nous disposons de possibilités accrues de procéder à des expériences ingénieuses ayant pour but de mesurer les différentes grandeurs qui caractérisent l'intensité et la polari-

sation de la lumière diffusée. Récemment, en ayant recours à la technique des lasers, on a mesuré la diffusion de Rayleigh linéaire dans des gaz consistant en atomes [43]. Ces mesures ont rendu nécessaire une généralisation comportant des modifications dans la théorie classique de Rayleigh, ce qui fut fait de manière préliminaire au niveau classique [44] et de la mécanique quantique [45]. Avec des lasers à gaz, on a déjà effectué les premières mesures exactes du degré de dépolarisation de la diffusion rayleighienne dans quelques gaz [46] et liquides organiques [47]. Les méthodes de mesures élaborées actuellement [15, 43, 46, 47] sont très sensibles et exactes. Elles permettront, entre autres, de faire une étude complète de la dépendance angulaire de la diffusion de Rayleigh tant linéaire [47] que non linéaire [15, 40]. En outre, il serait utile de faire une étude expérimentale de la dépendance de l'intensité de la lumière diffusée vis-à-vis des fréquences harmoniques ou de sommation, dans le but de vérifier les théories en mécanique quantique des diffusions à deux, trois ou plusieurs photons élaborées jusqu'à présent [16-19, 32, 48-50]. Des travaux expérimentaux et théoriques menés parallèlement dans le domaine de ces différentes diffusions promettent d'ouvrir de vastes perspectives et de constituer un moyen plus efficace que ceux dont nous disposons jusqu'à présent de l'étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires des atomes et des molécules des gaz ainsi que de leurs interactions dans les milieux denses.

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

Manuscrit reçu le 30 juillet 1966.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CABANNES (J.), La diffusion moléculaire de la lumière, Paris, 1929, Presses Universitaires de France.
- [2] LANGEVIN (P.), *Le Radium*, 1910, **7**, 249.
- [3] LE FÈVRE (C. G.) et LE FÈVRE (R. J. W.), *Rev. pure appl. Chem.*, 1955, **5**, 261.
- [4] BUCKINGHAM (A. D.), *Proc. Phys. Soc.*, 1956, B **69**, 344.
- [5] FRANKEN (P. A.) et WARD (J. F.), *Rev. Mod. Phys.*, 1963, **35**, 23.
CANIT (J. C.), *J. Physique*, 1965, **26**, 433.
- [6] AKHMANOV (S. A.) et KHOKHLOV (R. V.), *Problemy Nelineynoy Optiki* (Moskva, 1964).
BUTCHER (P. N.), *Nonlinear Optical Phenomena* (Ohio State University, 1965).
- [7] MAYER (G.) et GIRES (F.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1964, **258**, 2039.
- [8] PAILLETTE (M.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1966, **262**, 264.
- [9] KIELICH (S.), *Bulletin de la Société des Amis des Sciences et des Lettres de Poznań*, série B, 1960-61, **16**, 69.
- [10] KIELICH (S.) et PIEKARA (A.), *Acta Phys. Polon.*, 1959, **18**, 439.
- [11] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polon.*, 1963, **23**, 321 ; *Physica*, 1963, **29**, 938.
- [12] KIELICH (S.), *Bull. Acad. Polon. Sci.*, Sér. Sci. Math. Astron. et Phys., 1963, **11**, 201.
- [13] ROCARD (Y.), *Ann. Physique*, 1928, **10**, 472.
- [14] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polon.*, 1963, **23**, 819.
- [15] TERHUNE (R. W.), MAKER (P. D.) et SAVAGE (C. M.), *Phys. Rev. Letters*, 1965, **14**, 533.
- [16] KIELICH (S.), *Bull. Acad. Polon. Sci.*, Sér. Sci. Math. Astr. et Phys., 1964, **12**, 53.
- [17] LI YIN-YUAN, *Acta Phys. Sinica*, 1964, **20**, 1964.
CHOU CHEN-HE, *Acta Phys. Sinica*, 1965, **21**, 1584.
- [18] KIELICH (S.), *Physica*, 1964, **30**, 1717.
- [19] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polon.*, 1964, **26**, 135.
- [20] DEBYE (P.), *Polare Molekeln* (Leipzig, 1929).
- [21] PERRIN (F.), *J. Physique Rad.*, 1934, **5**, 497 ; 1936, **7**, 1.
- [22] PETERLIN (A.) et STUART (H.), *Doppelbrechung Insbesondere Künstliche Doppelbrechung* (Leipzig, 1943).
- [23] FRENKEL (J.), *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford, 1946).

- [24] VOLKENSHTEYN (M.), *Molekularnaya Optika* (Moskva, 1951).
- [25] BENOIT (H.), *Ann. Physique*, 1951, **6**, 561.
ALLAIS (M. L.), *J. Chim. Phys.*, 1962, **59**, 873.
- [26] FABIÉLINSKIY (I. L.), *Molekularnoyé Rassiéyaníyé Svyéta* (Moskva, 1965).
- [27] BLOEMBERGEN (N.) et LALLEMAND (P.), *Phys. Rev. Letters*, 1966, **16**, 81.
- [28] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polon.*, 1966, **30**, 683.
- [29] BORN (M.), *Optik* (Berlin, J. Springer, 1933).
- [30] LORENTZ (H. A.), *The Theory of Electrons* (Leipzig, 1909).
- [31] CYVIN (S. J.), RAUCH (J. E.) et DECIUS (J. C.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 4083.
- [32] KIELICH (S.), *Proc. Phys. Soc.*, 1965, **86**, 709.
- [33] BUCKINGHAM (A. D.) et POPLÉ (J. A.), *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 1955, A, **68**, 905.
- [34] KIELICH (S.), *Molecular Physics*, 1963, **6**, 49.
- [35] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polon.*, 1967, **31**, 689.
- [36] ANDREWS (A. L.) et BUCKINGHAM (A. D.), *Molecular Physics*, 1960, **3**, 183.
- [37] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polon.*, 1962, **22**, 299.
- [38] WIPPLER (C.) et BENOIT (H.), *Macromol. Chem.*, 1954, **13**, 7.
WIPPLER (C.), *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 316.
- [39] JENNINGS (B. R.) et JERRARD (H. G.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 511 ; 1966, **44**, 1291.
- [40] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polon.*, 1964, **25**, 85.
- [41] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polon.*, 1965, **27**, 913.
- [42] KIELICH (S.), *Bulletin de la Société des Amis des Sciences et des Lettres de Poznań, Série B*, 1962-63, **17**, 43.
- [43] GEORGE (T. V.), GOLDSTEIN (L.), SLAMA (L.) et YOKOYAMA (M.), *Phys. Rev. Letters*, 1963, **11**, 403 ;
Phys. Rev., 1965, **137**, 369.
WATSON (R. D.) et CLARK (M. K.), *Phys. Rev. Letters*, 1965, **14**, 1057.
- [44] THEIMER (O.), *Phys. Rev. Letters*, 1964, **13**, 622.
- [45] PENNEY (C. M.), *Phys. Rev. Letters*, 1965, **14**, 423.
- [46] BRIDGE (N. J.) et BUCKINGHAM (A. D.), *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 2733.
- [47] LEITE (R. C. C.), MOORE (R. S.) et PORTO (S. P. S.), *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 3741.
LEITE (R. C. C.), MOORE (R. S.), PORTO (S. P. S.) et RIPPER (J.), *Phys. Rev. Letters*, 1965, **14**, 7.
- [48] BLATON (J.), *Z. Physik*, 1931, **69**, 835.
- [49] GÜTTINGER (P.), *Helv. Phys. Acta*, 1932, **5**, 237.
- [50] NEUGEBAUER (T.), *Acta Phys. Hung.*, 1963, **16**, 217, 227.
-
-