



**HAL**  
open science

## Sur la théorie quantique de la biréfringence magnétique des molécules diamagnétiques

R. Locqueneux, P. Smet, J. Tillieu

► **To cite this version:**

R. Locqueneux, P. Smet, J. Tillieu. Sur la théorie quantique de la biréfringence magnétique des molécules diamagnétiques. *Journal de Physique*, 1968, 29 (7), pp.631-640. 10.1051/jphys:01968002907063100 . jpa-00206698

**HAL Id: jpa-00206698**

**<https://hal.science/jpa-00206698>**

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 LA THÉORIE QUANTIQUE DE LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DES MOLÉCULES DIAMAGNÉTIQUES

Par R. LOCQUENEUX, P. SMET et J. TILLIEU,

Département de Physique, Faculté des Sciences de Lille, B. P. 306, 59-Lille-gare.

(Reçu le 9 novembre 1967.)

**Résumé.** — Pour les molécules diamagnétiques, une théorie quantique de la biréfringence magnétique est développée en vue de permettre le calcul variationnel de la constante de Cotton-Mouton.

Après un bref rappel de la théorie phénoménologique, on calcule la moyenne quantique des opérateurs moments électrique et magnétique de la molécule, puis leur moyenne macroscopique en tenant compte de l'orientation sous l'effet du champ magnétostatique.

**Abstract.** — A quantum mechanical theory for the magnetic birefringence in diamagnetic molecules is developed to allow the variational computation of the Cotton-Mouton constant.

After a brief summary of the phenomenological theory, the quantum mechanical average for electric and magnetic moment operators of the molecule are calculated, and their macroscopic average, taking into account the orientation effect of the magnetostatic field.

**I. Introduction.** — Nous nous proposons d'établir une théorie quantique de l'effet Cotton-Mouton moléculaire (c'est-à-dire de la biréfringence magnétique), en vue principalement d'aboutir au calcul numérique effectif de la constante de Cotton-Mouton qui caractérise l'effet du même nom.

Ceci nous amène à insister moins que d'autres auteurs [1] sur la classification des divers ordres de perturbations et des phénomènes qui en découlent.

Considérons un système de molécules sans interaction, soumis à l'action d'un champ magnétique statique  $\mathbf{B}'$  <sup>(1)</sup> et d'une onde plane polarisée rectilignement, de longueur d'onde  $\lambda = 2\pi c/\omega$ , se propageant normalement au champ statique. On sait que, dans ces conditions, le système présente une biréfringence mesurée par la différence entre les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire, soit :

$$n_e - n_o = n_{||} - n_{\perp} = B_c \lambda \mathbf{B}'^2 \quad (1)$$

$B_c$  est la constante de Cotton-Mouton qu'il s'agit de calculer à partir des grandeurs moléculaires.

On sait également [2, 3, 4] que les indices  $n_{||}$  et  $n_{\perp}$  peuvent être déterminés en étudiant la propagation d'une onde plane à l'aide des équations de Maxwell

et des relations « complémentaires » entre excitations et champs :

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathcal{N} \mathbf{P}_{\text{moy}} \quad (2)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \mathcal{N} \mathbf{M}_{\text{moy}} \quad (3)$$

( $\mathcal{N}$  est le nombre de molécules par unité de volume).  $\mathcal{N} \mathbf{P}_{\text{moy}}$  et  $\mathcal{N} \mathbf{M}_{\text{moy}}$  sont respectivement les moments électrique et magnétique macroscopiques; ils sont obtenus en calculant la moyenne des moments correspondants d'une molécule individuelle, sur toutes les orientations de la molécule. En principe, une moyenne sur tous les états d'énergie de la molécule serait nécessaire, mais elle se prête très difficilement à un calcul effectif sans apporter de différence numérique notable.

**II. Les grandeurs macroscopiques.** — Les expressions phénoménologiques qui rendent compte de l'effet Cotton-Mouton sont du second degré en  $\mathbf{B}'$  et du premier degré en  $\mathbf{A}$ , champ caractérisant l'onde lumineuse ( $\mathbf{E}$  ou  $\mathbf{B}$ ) [4].

Ceci amène à ne considérer, dans l'expression des moments individuels, que les termes de la forme  $\overset{\rightarrow}{\mathbf{a}} \cdot \overset{\rightarrow}{\mathbf{A}}$ ,  $\overset{\rightarrow}{\mathbf{b}} : (\overset{\rightarrow}{\mathbf{A}} \otimes \overset{\rightarrow}{\mathbf{B}'})$ ,  $\overset{\rightarrow}{\mathbf{c}} : (\overset{\rightarrow}{\mathbf{A}} \otimes \overset{\rightarrow}{\mathbf{B}'}) \otimes \overset{\rightarrow}{\mathbf{B}'}$  où  $\overset{\rightarrow}{\mathbf{a}}$ ,  $\overset{\rightarrow}{\mathbf{b}}$ ,  $\overset{\rightarrow}{\mathbf{c}}$  sont des tenseurs caractérisant la molécule; le calcul de la moyenne sur les orientations <sup>(2)</sup> fournit alors (voir

<sup>(1)</sup> Les expressions vectorielles et tensorielles sont imprimées en caractères gras et droits; les expressions pseudo-vectorielles et pseudo-tensorielles en caractères gras et penchés.

Les vecteurs ne sont pas fléchés, mais les tenseurs le sont, le nombre de flèches indiquant l'ordre du tenseur.

<sup>(2)</sup> Nous limitons notre étude au domaine des champs électromagnétiques de l'optique classique; ceux-ci sont trop faibles pour orienter les molécules, à la différence de ce qui se passe dans le domaine de l'optique non linéaire, où l'on considère les champs intenses créés par les lasers [19].

TABLEAU I

COEFFICIENT	FORME GÉNÉRALE POUR LES MOLÉCULES PARA OU DIAMAGNÉTIQUES		AVEC POUVOIR ROTATOIRE NATUREL		SANS POUVOIR ROTATOIRE NATUREL	
	$\underline{\mathbf{P}}_{\text{moy}}$	$\underline{\mathbf{M}}_{\text{moy}}$	$\underline{\mathbf{P}}_{\text{moy}}$	$\underline{\mathbf{M}}_{\text{moy}}$	$\underline{\mathbf{P}}_{\text{moy}}$	$\underline{\mathbf{M}}_{\text{moy}}$
$\alpha$ ou $\alpha'$	$a + i\omega c$	$\bar{a} + i\omega\bar{c}$	$a$	$b - i\omega d$	$a$	$0$
$\beta$	$b + i\omega d$	$\bar{b} + i\omega\bar{d}$	$b + i\omega d$	$\bar{b}$	$0$	$\bar{b}$
$\gamma$	$b'$	$\bar{b}'$	$b'$	$\bar{b}'$	$0$	$\bar{b}'$
$\delta$	$e + i\omega g$	$\bar{e} + i\omega\bar{g}$	$i\omega g$	$-f$	$i\omega g$	$0$
$\varepsilon$	$f + i\omega h$	$\bar{f} + i\omega\bar{h}$	$f$	$i\omega\bar{h}$	$0$	$+ i\omega\bar{h}$
$\mu_1$	$\mathcal{J} + i\omega j$	$\bar{\mathcal{J}} + i\omega\bar{j}$	$\mathcal{J}$	$i\omega f(l)$	$\mathcal{J}$	$0$
$\nu_1$	$\mathcal{J}' + i\omega j'$	$\bar{\mathcal{J}}' + i\omega\bar{j}'$	$\mathcal{J}'$	$i\omega g(l')$	$\mathcal{J}'$	$0$
$\lambda_1$	$k + i\omega l$	$\bar{k} + i\omega\bar{l}$	$i\omega l$	$\bar{k}$	$0$	$\bar{k}$
$\chi_1$	$k' + i\omega l'$	$\bar{k}' + i\omega\bar{l}'$	$i\omega l'$	$\bar{k}'$	$0$	$\bar{k}'$
$\mu_2$	$K + i\omega K'$	$\bar{K} + i\omega\bar{K}'$	$K$	$i\omega f'(H')$	$K$	$0$
$\nu_2$	$-3(K + i\omega K')$	$-3(\bar{K} + i\omega\bar{K}')$	$-3K$	$-3i\omega g'(H')$	$-3K$	$0$
$\lambda_2$	$H + i\omega H'$	$\bar{H} + i\omega\bar{H}'$	$i\omega H'$	$\bar{H}$	$0$	$\bar{H}$
$\chi_2$	$-3(H + i\omega H')$	$-3(\bar{H} + i\omega\bar{H}')$	$-3i\omega H'$	$-3\bar{H}$	$0$	$-3\bar{H}$

appendice) les expressions suivantes pour les moments moyens :

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{P}}_{\text{moy}} = & \alpha \mathbf{E} + \beta \mathbf{B} + \gamma \mathbf{B}' + \delta (\mathbf{E} \wedge \mathbf{B}') + \varepsilon (\mathbf{B} \wedge \mathbf{B}') \\ & + (\mu_1 + \mu_2) \mathbf{E}(\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') + (\nu_1 + \nu_2) \mathbf{B}'(\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}') \\ & + (\lambda_1 + \lambda_2) \mathbf{B}(\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') + (\chi_1 + \chi_2) \mathbf{B}'(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}') \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{M}}_{\text{moy}} = & \alpha' \mathbf{E} + \beta' \mathbf{B} + \gamma' \mathbf{B}' + \delta' (\mathbf{E} \wedge \mathbf{B}') \\ & + \varepsilon' (\mathbf{B} \wedge \mathbf{B}') + (\mu'_1 + \mu'_2) \mathbf{E}(\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \\ & + (\nu'_1 + \nu'_2) \mathbf{B}'(\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}') + (\lambda'_1 + \lambda'_2) \mathbf{B}(\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \\ & + (\chi'_1 + \chi'_2) \mathbf{B}'(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}'). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Le calcul de la moyenne, ainsi que les calculs quantiques déjà effectués par Smet et Tillieu [5, 6, 7] et ceux donnés dans la suite de cet article permettent de préciser, pour les molécules diamagnétiques, la forme des différents coefficients  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ , figurant dans (4.1) et (4.2) et d'en annuler certains pour les molécules ne présentant pas de pouvoir rotatoire naturel.

Ces résultats sont réunis dans le tableau I.

En substituant les valeurs de  $\underline{\mathbf{P}}_{\text{moy}}$  et  $\underline{\mathbf{M}}_{\text{moy}}$  dans les relations (2) et (3), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \mathbf{D} = & \varepsilon \mathbf{E} + \varepsilon' \mathbf{B} + i\eta_1 (\mathbf{E} \wedge \mathbf{B}') + \eta'_1 (\mathbf{B} \wedge \mathbf{B}') \\ & + \xi_1 \mathbf{E}(\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') + \xi'_1 \mathbf{B}'(\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}') + \zeta_1 \mathbf{B}(\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \\ & + \zeta'_1 \mathbf{B}'(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}') \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \mu \mathbf{B} - \mu' \mathbf{E} - i\eta_2 (\mathbf{B} \wedge \mathbf{B}') - \eta'_2 (\mathbf{E} \wedge \mathbf{B}') \\ & + \xi_2 \mathbf{B}(\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') + \xi'_2 \mathbf{B}'(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}') + \zeta_2 \mathbf{E}(\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \\ & + \zeta'_2 \mathbf{B}'(\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}'). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Les différents coefficients phénoménologiques figurant dans (5.1) et (5.2) ont des significations physiques et des expressions moléculaires qui sont indiquées dans le tableau II.

La substitution des relations (5) dans les équations de Maxwell décrivant la propagation d'une onde plane, puis l'élimination de  $\mathbf{B}$  conduisent à un système de trois équations linéaires homogènes par rapport aux composantes de  $\mathbf{E}$ . L'existence d'une solution nulle exige la nullité du déterminant de ce système, soit en choisissant l'axe Ox suivant le vecteur  $\mathbf{B}'$  et l'axe Oy suivant la direction de la propagation de l'onde :

$$\begin{vmatrix} [n^2(-\mu + \xi_2 B_x'^2) + (\xi_1 + \xi'_1) B_x'^2 + \varepsilon] & [n\eta'_1 B_x'] & [-n\{\varepsilon' - \mu' + (\zeta_1 + \zeta'_1 - \zeta_2) B_x'^2\}] \\ [-\eta'_1 n B_x'] & [\varepsilon + \xi_1 B_x'^2] & [i\eta_1 B_x'] \\ [n\{\mu' + \varepsilon' + (\zeta_2 + \zeta'_2 - \zeta_1) B_x'^2\}] & [-i\eta_1 B_x'] & [n^2\{-\mu + (\xi_2 + \xi'_2) B_x'^2\} + \varepsilon + \xi_1 B_x'^2] \end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

TABLEAU II

$\epsilon$	$1 + 4\pi\mathcal{N}a$	constante diélectrique
$\mu$	$1 - 4\pi\mathcal{N}\bar{b}$	perméabilité magnétique
$\epsilon'$	$4\pi\mathcal{N}(b + i\omega d)$	constantes de gyration naturelle
$\mu'$	$4\pi\mathcal{N}(b - i\omega d)$	
$\eta_1$	$4\pi\mathcal{N}\omega g$	constantes de gyration magnéto-optique
$\eta_2$	$4\pi\mathcal{N}\omega \bar{h}$	
$\eta'_1$	$4\pi\mathcal{N}f$	constante de gyration et de biréfringence pour les molécules optiquement actives
$\xi_1$	$4\pi\mathcal{N}(\mu_1 + \mu_2)$	constantes de biréfringence magnéto-optique
$\xi'_1$	$4\pi\mathcal{N}(v_1 + v_2)$	
$\xi_2$	$4\pi\mathcal{N}(\lambda'_1 + \lambda'_2)$	
$\xi'_2$	$4\pi\mathcal{N}(\chi'_1 + \chi'_2)$	
$\zeta_1$	$4\pi\mathcal{N}(\lambda_1 + \lambda_2)$	constantes de biréfringence magnéto-optique pour les molécules optiquement actives
$\zeta_2$	$4\pi\mathcal{N}(\mu'_1 + \mu'_2)$	
$\zeta'_1$	$4\pi\mathcal{N}(\chi_1 + \chi_2)$	
$\zeta'_2$	$4\pi\mathcal{N}(v'_1 + v'_2)$	

Le développement de ce déterminant donne une équation bicarrée en  $n$  qui possède deux racines négatives que l'on élimine et deux racines positives qui sont les indices cherchés  $n_{||}$  et  $n_{\perp}$ .

En nous bornant aux molécules optiquement inactives, nous obtenons ainsi :

$$n_e = n_{||} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\xi'_1 + \xi_1}{\epsilon} + \frac{\xi_2}{\mu} \right) B_x'^2 \right] \quad (7.1)$$

$$n_o = n_{\perp} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\xi_2 + \xi'_2}{\mu} + \frac{\xi_1}{\epsilon} - \frac{\eta_1^2}{\epsilon^2} \right) B_x'^2 \right] \quad (7.2)$$

d'où la constante de Cotton-Mouton :

$$B_c = \frac{1}{2\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \left[ \frac{\eta_1^2}{\epsilon^2} + \frac{\xi'_1}{\epsilon} - \frac{\xi'_2}{\mu} \right]. \quad (8)$$

En explicitant la dépendance de  $\xi'_2$  et  $\xi'_1$  par rapport à la température, soit (voir appendice) :

$$\xi'_1 = \xi'_{1,1} + \frac{1}{T} \xi'_{1,2}$$

$$\xi'_2 = \xi'_{2,1} + \frac{1}{T} \xi'_{2,2}$$

nous pouvons exprimer que  $B_c$  est bien une fonction linéaire de  $\frac{1}{T}$  :

$$B_c = \frac{1}{2\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \left( \frac{\eta_1^2}{\epsilon^2} + \frac{\xi'_{1,1}}{\epsilon} - \frac{\xi'_{2,1}}{\mu} \right) + \frac{1}{2\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \left( \frac{\xi'_{1,2}}{\epsilon} - \frac{\xi'_{2,2}}{\mu} \right) \frac{1}{T} \quad (8')$$

où  $\epsilon$  et  $\mu$  sont la constante diélectrique et la perméabilité magnétique pour les champs de fréquence optique.

III. Calcul quantique. — III.1. HAMILTONIEN DU PROBLÈME. — Nous considérons une molécule diamagnétique comprenant  $N$  électrons et satisfaisant au théorème de Born-Oppenheimer : elle est soumise à des perturbations dérivant des potentiels vecteurs :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0^0 \{ \exp [i(\omega t - \mathbf{kr}) + \exp [-i(\omega t - \mathbf{kr})] \} \quad (9)$$

$$\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \mathbf{B}' \wedge \mathbf{r} \quad (10)$$

(l'origine est prise au centre de gravité électronique de la molécule).

Son hamiltonien est habituellement exprimé sous la forme :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N \left[ \mathbf{p}_j - \frac{e}{c} \{ \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) \} \right]^2 + V \quad (11)$$

mais il sera plus commode pour la suite des calculs de faire subir aux potentiels du champ dynamique la transformation de jauge [8] :

$$\mathbf{A}_T = \mathbf{A} + \mathbf{grad} (-\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}) \quad (12.1)$$

$$\varphi_T = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial (-\mathbf{r} \cdot \mathbf{A})}{\partial t}. \quad (12.2)$$

Nous devons alors utiliser l'hamiltonien :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N (p_j)^2 + V - \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_0 - \mathbf{M}^{(0)} \cdot (\mathbf{B}' + \mathbf{B}_0) \\ & - \frac{1}{4m} \frac{e^2}{c^2} \sum_{j=1}^N [(\mathbf{B}' \wedge \mathbf{r}_j) \wedge \mathbf{r}_j] \cdot \mathbf{B}_0 \\ & + \frac{1}{8m} \frac{e^2}{c^2} \sum_{j=1}^N [(\mathbf{r}_j)^2 (\mathbf{B}')^2 - (\mathbf{r}_j \otimes \mathbf{r}_j) : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}')] \\ & + \frac{1}{8m} \frac{e^2}{c^2} \sum_{j=1}^N [(\mathbf{r}_j)^2 (\mathbf{B}_0)^2 - (\mathbf{r}_j \otimes \mathbf{r}_j) : (\mathbf{B}_0 \otimes \mathbf{B}_0)] \quad (13) \end{aligned}$$

$\mathbf{P}$  et  $\mathbf{M}^{(0)}$  sont les opérateurs moment électrique et moment magnétique non perturbé de la molécule. Les champs :

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0^0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (14)$$

$$\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}_0^0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (15)$$

sont les champs électrique et magnétique de l'onde lumineuse à l'origine.

III.2. LA FONCTION D'ONDE DU SYSTÈME PERTURBÉ. — Nous supposons que la molécule non perturbée

est dans son état d'énergie fondamental, décrit par la fonction d'onde :

$$\Psi^{(0)}(\mathbf{R}, t) = \psi_0^{(0)}(\mathbf{R}) \exp(-i\omega_0 t) \quad (16)$$

où  $\psi_0^{(0)}(\mathbf{R})$  est non dégénérée ( $\mathbf{R}$  désigne l'ensemble des variables  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ ).

Pour rendre compte de l'effet Cotton-Mouton, la fonction d'onde de la molécule perturbée doit être développée jusqu'au troisième ordre en fonction des champs, et les seuls termes à retenir sont les termes croisés du second degré en  $\mathbf{B}'$  et du premier en  $\mathbf{E}_0^0$  ou  $\mathbf{B}_0^0$ .

Nous écrivons donc :

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \Psi^{(0)}(\mathbf{R}, t) + \Psi^{(1)}(\mathbf{R}, t) + \Psi^{(2)}(\mathbf{R}, t) + \Psi^{(3)}(\mathbf{R}, t) \quad (17.0)$$

$$\Psi^{(0)}(\mathbf{R}, t) = \psi_0^{(0)}(\mathbf{R}) e^{-i\omega_0 t} \quad (17.1)$$

$$\Psi^{(1)}(\mathbf{R}, t) = \mathbf{F}_1^+ \cdot \mathbf{E}_0^0 e^{i(\omega - \omega_0)t} + \mathbf{F}_1^- \cdot \mathbf{E}_0^0 e^{-i(\omega + \omega_0)t} + \mathbf{F}_2^+ \cdot \mathbf{B}_0^0 e^{i(\omega - \omega_0)t} + \mathbf{F}_2^- \cdot \mathbf{B}_0^0 e^{-i(\omega + \omega_0)t} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{B}' e^{-i\omega_0 t} \quad (17.2)$$

$$\begin{aligned} \Psi^{(2)}(\mathbf{R}, t) = & (\overset{\rightarrow}{\mathbf{T}}_1^+ e^{i(\omega - \omega_0)t} + \overset{\rightarrow}{\mathbf{T}}_1^- e^{-i(\omega + \omega_0)t}) : (\mathbf{E}_0^0 \otimes \mathbf{B}') \\ & + (\overset{\rightarrow}{\mathbf{T}}_2^+ e^{i(\omega - \omega_0)t} + \overset{\rightarrow}{\mathbf{T}}_2^- e^{-i(\omega + \omega_0)t}) : (\mathbf{B}_0^0 \otimes \mathbf{B}') + (\overset{\rightarrow}{\mathbf{U}} e^{-i\omega_0 t}) : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') \end{aligned} \quad (17.3)$$

$$\Psi^{(3)}(\mathbf{R}, t) = (\overset{\rightarrow}{\mathbf{L}}_1^+ e^{i(\omega - \omega_0)t} + \overset{\rightarrow}{\mathbf{L}}_1^- e^{-i(\omega + \omega_0)t}) : (\mathbf{E}_0^0 \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') + (\overset{\rightarrow}{\mathbf{L}}_2^+ e^{i(\omega - \omega_0)t} + \overset{\rightarrow}{\mathbf{L}}_2^- e^{-i(\omega + \omega_0)t}) : (\mathbf{B}_0^0 \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}'). \quad (17.4)$$

En portant les expressions (17) dans l'équation d'évolution :

$$i\hbar \partial \Psi / \partial t = \mathcal{H} \Psi$$

nous obtenons les équations déterminant les diverses fonctions inconnues introduites dans (17) ( $\varepsilon = \pm$ ) :

$$-\hbar(\varepsilon\omega - \omega_0) \mathbf{F}_1^\varepsilon - \mathcal{H}^{(0)} \mathbf{F}_1^\varepsilon + \mathbf{P} \psi_0^{(0)} = 0 \quad (18.1)$$

$$-\hbar(\varepsilon\omega - \omega_0) \mathbf{F}_2^\varepsilon - \mathcal{H}^{(0)} \mathbf{F}_2^\varepsilon + \mathbf{M}^{(0)} \psi_0^{(0)} = 0 \quad (18.2)$$

$$\hbar\omega_0 \mathbf{G} - \mathcal{H}^{(0)} \mathbf{G} + \mathbf{M}^{(0)} \psi_0^{(0)} = 0 \quad (18.3)$$

$$-\hbar(\varepsilon\omega - \omega_0) \overset{\rightarrow}{\mathbf{T}}_1^\varepsilon : (\mathbf{E}_0^0 \otimes \mathbf{B}') - \mathcal{H}^{(0)} \overset{\rightarrow}{\mathbf{T}}_1^\varepsilon : (\mathbf{E}_0^0 \otimes \mathbf{B}') + (\mathbf{P} \otimes \mathbf{G}) : (\mathbf{E}_0^0 \otimes \mathbf{B}') + (\mathbf{M}^{(0)} \otimes \mathbf{F}_1^\varepsilon) : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{E}_0^0) = 0 \quad (18.4)$$

$$\begin{aligned} -\hbar(\varepsilon\omega - \omega_0) \overset{\rightarrow}{\mathbf{T}}_2^\varepsilon : (\mathbf{B}_0^0 \otimes \mathbf{B}') - \mathcal{H}^{(0)} \overset{\rightarrow}{\mathbf{T}}_2^\varepsilon : (\mathbf{B}_0^0 \otimes \mathbf{B}') + (\mathbf{M}^{(0)} \otimes \mathbf{G}) : (\mathbf{B}_0^0 \otimes \mathbf{B}') \\ + (\mathbf{M}^{(0)} \otimes \mathbf{F}_2^\varepsilon) : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}_0^0) + \frac{1}{4m} \frac{e^2}{c^2} \sum_{j=1}^N [(\mathbf{B}' \wedge \mathbf{r}_j) \wedge \mathbf{r}_j] \cdot \mathbf{B}_0^0 \psi_0^{(0)} = 0 \end{aligned} \quad (18.5)$$

$$\begin{aligned} + \hbar\omega_0 \overset{\rightarrow}{\mathbf{U}} : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') - \mathcal{H}^{(0)} \overset{\rightarrow}{\mathbf{U}} : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') + (\mathbf{M}^{(0)} \otimes \mathbf{G}) : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') \\ - \frac{1}{8m} \frac{e^2}{c^2} \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_j)^2 (\mathbf{B}')^2 \psi_0^{(0)} + \frac{1}{8m} \frac{e^2}{c^2} \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_j \otimes \mathbf{r}_j) : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') \psi_0^{(0)} = 0 \end{aligned} \quad (18.6)$$

$$\begin{aligned} -\hbar(\varepsilon\omega - \omega_0) \overset{\rightarrow}{\mathbf{L}}_1^\varepsilon : (\mathbf{E}_0^0 \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') - \mathcal{H}^{(0)} \overset{\rightarrow}{\mathbf{L}}_1^\varepsilon : (\mathbf{E}_0^0 \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') \\ + (\mathbf{P} \otimes \overset{\rightarrow}{\mathbf{U}}) : (\mathbf{E}_0^0 \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') + (\mathbf{M}^{(0)} \otimes \overset{\rightarrow}{\mathbf{T}}_1^\varepsilon) : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{E}_0^0 \otimes \mathbf{B}') \\ - \frac{1}{8m} \frac{e^2}{c^2} \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_j)^2 (\mathbf{B}')^2 (\mathbf{E}_0^0 \cdot \mathbf{F}_1^\varepsilon) + \frac{1}{8m} \frac{e^2}{c^2} \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_j \otimes \mathbf{r}_j \otimes \mathbf{F}_1^\varepsilon) : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{E}_0^0) = 0 \end{aligned} \quad (18.7)$$

$$\begin{aligned}
& -\hbar(\varepsilon\omega - \omega_0) \vec{\vec{L}}_2^\varepsilon : (\mathbf{B}_0^0 \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') - \mathcal{H}^{(0)} \vec{\vec{L}}_2^\varepsilon : (\mathbf{B}_0^0 \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') \\
& + (\mathbf{M}^{(0)} \otimes \vec{\vec{U}}) : (\mathbf{B}_0^0 \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') + (\mathbf{M}^{(0)} \otimes \vec{\vec{T}}_2^\varepsilon) : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}_0^0 \otimes \mathbf{B}') \\
& - \frac{1}{8m} \frac{e^2}{c^2} \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_j)^2 (\mathbf{B}')^2 (\mathbf{F}_2^\varepsilon \cdot \mathbf{B}_0^0) + \frac{1}{8m} \frac{e^2}{c^2} \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_j \otimes \mathbf{r}_j \otimes \mathbf{F}_2^\varepsilon) : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}_0^0) \\
& + \frac{1}{4m} \frac{e^2}{c^2} \sum_{j=1}^N [(\mathbf{B}' \wedge \mathbf{r}_j) \wedge \mathbf{r}_j] \cdot \mathbf{B}_0^0 (\mathbf{B}' \cdot \mathbf{G}) = 0. \tag{18.8}
\end{aligned}$$

La résolution rigoureuse de ces équations est en général impossible, mais elles sont néanmoins utiles pour certaines considérations (réduction du nombre de fonctions à utiliser, symétrie de ces fonctions, etc.).

La détermination des diverses fonctions peut être effectuée de manière approchée par un calcul variationnel portant sur des fonctionnelles dont certaines ont déjà été utilisées dans l'étude de l'effet Faraday [9, 10].

III.3. CALCUL DES MOMENTS ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE MOLÉCULAIRES. — Nous pouvons maintenant, à l'aide des fonctions introduites dans le paragraphe précédent, calculer la moyenne quantique des opérateurs  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{M}$ .

a) Nous avons, pour le moment électrique, en développant par rapport aux puissances des divers champs :

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{P} \rangle &= \left\langle e \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \right\rangle = \langle \Psi(t) | \mathbf{P} | \Psi(t) \rangle \\
&= \langle \mathbf{P} \rangle^{(0)} + \langle \mathbf{P} \rangle^{(1)} + \langle \mathbf{P} \rangle^{(2)} + \langle \mathbf{P} \rangle^{(3)}. \tag{19}
\end{aligned}$$

L'effet Cotton-Mouton est donné par le quatrième terme de (19) et par la contribution du second terme à la moyenne sur les orientations.

En utilisant les développements (17) et gardant seulement les termes intéressants, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{P} \rangle^{(3)} &= \left\{ \langle \psi_0^{(0)*} \mathbf{P} \otimes (\vec{\vec{L}}_1^+ + \vec{\vec{L}}_1^-) \rangle \right. \\
&+ \langle \mathbf{G}^* \otimes \mathbf{P} \otimes (\vec{\vec{T}}_1^+ + \vec{\vec{T}}_1^-) \rangle \\
&+ \langle (\mathbf{F}_1^+ + \mathbf{F}_1^-) \otimes \mathbf{P} \otimes \vec{\vec{U}} \rangle : (\mathbf{E}_0 \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') \\
&+ \left\{ -\frac{i}{\omega} \langle \psi_0^{(0)*} \mathbf{P} \otimes (\vec{\vec{L}}_2^+ - \vec{\vec{L}}_2^-) \rangle \right. \\
&- \frac{i}{\omega} \langle \mathbf{G}^* \otimes \mathbf{P} \otimes (\vec{\vec{T}}_2^+ - \vec{\vec{T}}_2^-) \rangle \\
&+ \left. \left. \frac{i}{\omega} \langle (\mathbf{F}_2^+ - \mathbf{F}_2^-)^* \otimes \mathbf{P} \otimes \vec{\vec{U}} \rangle \right\} : (\dot{\mathbf{B}}_0 \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}'). \tag{20}
\end{aligned}$$

Le calcul de la moyenne sur toutes les orientations (on peut y négliger l'effet d'orientation par  $\mathbf{B}'$ ) permet d'écrire (voir appendice) :

$$\begin{aligned}
\overline{\langle \mathbf{P} \rangle^{(3)}} &= \frac{1}{15} \left\{ \left\langle \psi_0^{(0)*} P_u \left[ 2(L_1^+ + L_1^-)_{uvv} - \frac{1}{2} [(L_1^+ + L_1^-)_{vuv} + (L_1^+ + L_1^-)_{vvu}] \right] \right\rangle \right. \\
&+ \left\langle G_v^* P_u \left[ 2(T_1^+ + T_1^-)_{uv} - \frac{1}{2} (T_1^+ + T_1^-)_{vu} \right] \right\rangle - \frac{1}{2} \langle G_u^* P_u (T_1^+ + T_1^-)_{vv} \rangle \\
&+ 2 \langle (F_1^+ + F_1^-)_u P_u U_{vv} \rangle - \langle (F_1^+ + F_1^-)_v P_u U_{uv} \rangle \left. \right\} (\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \mathbf{E}_0 \\
&+ \frac{1}{15} \left\{ \left\langle \psi_0^{(0)*} P_u \left[ \frac{3}{2} [(L_1^+ + L_1^-)_{vuv} + (L_1^+ + L_1^-)_{vvu}] - (L_1^+ + L_1^-)_{uvv} \right] \right\rangle \right. \\
&+ \left\langle G_v^* P_u \left[ \frac{3}{2} (T_1^+ + T_1^-)_{vu} - (T_1^+ + T_1^-)_{uv} \right] \right\rangle + \frac{3}{2} \langle G_u^* P_u (T_1^+ + T_1^-)_{vv} \rangle \\
&+ 3 \langle (F_1^+ + F_1^-)_v P_u U_{uv} \rangle - \langle (F_1^+ + F_1^-)_u P_u U_{vv} \rangle \left. \right\} (\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{B}') \mathbf{B}' \\
&+ \frac{1}{15} \left\{ -\frac{i}{\omega} \left\langle \psi_0^{(0)*} P_u \left[ 2(L_2^+ - L_2^-)_{uvv} - \frac{1}{2} (L_2^+ - L_2^-)_{vuv} + (L_2^+ - L_2^-)_{vvu} \right] \right\rangle \right. \\
&- \frac{i}{\omega} \left\langle G_v^* P_u \left[ 2(T_2^+ - T_2^-)_{uv} - \frac{1}{2} (T_2^+ - T_2^-)_{vu} \right] \right\rangle + \frac{i}{2\omega} \langle G_u^* P_u (T_2^+ - T_2^-)_{vv} \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2i}{\omega} \langle (F_2^+ - F_2^-)_u P_u U_{vv} \rangle - \frac{i}{\omega} \langle (F_2^+ - F_2^-)_v P_u U_{uv} \rangle \Big\} (\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \dot{\mathbf{B}}_0 \\
& + \frac{1}{15} \left\{ -\frac{i}{\omega} \left\langle \psi_0^{(0)*} P_u \left[ \frac{3}{2} [(L_2^+ - L_2^-)_{vuv} + (L_2^+ - L_2^-)_{vvu}] - (L_2^+ - L_2^-)_{uvv} \right] \right\rangle \right. \\
& - \frac{i}{\omega} \left\langle G_v^* P_u \left[ \frac{3}{2} (T_2^+ - T_2^-)_{vu} - (T_2^+ - T_2^-)_{uv} \right] \right\rangle - \frac{3}{2} \frac{i}{\omega} \langle G_u^* P_u (T_2^+ - T_2^-)_{vv} \rangle \\
& \left. + 3 \frac{i}{\omega} \langle (F_2^+ - F_2^-)_v P_u U_{uv} \rangle - \frac{i}{\omega} \langle (F_2^+ - F_2^-)_u P_u U_{vv} \rangle \right\} (\dot{\mathbf{B}}_0 \cdot \mathbf{B}') \mathbf{B}'. \quad (21.1)
\end{aligned}$$

$\langle \mathbf{P} \rangle^{(1)}$  introduit un terme de l'ordre désiré lorsqu'on tient compte de l'effet d'orientation par  $\mathbf{B}'$  qui est dû à l'anisotropie diamagnétique de la molécule; nous obtenons (voir encore l'appendice) :

$$\begin{aligned}
\overline{\langle \mathbf{P} \rangle^{(1)}} &= K(\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \mathbf{E}_0 - 3K(\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{B}') \mathbf{B}' \\
&+ H'(\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \dot{\mathbf{B}}_0 - 3H'(\dot{\mathbf{B}}_0 \cdot \mathbf{B}') \mathbf{B}' \quad (21.2)
\end{aligned}$$

où :

$$\begin{aligned}
K &= \frac{1}{2kT} \cdot \frac{1}{15} \left\{ \frac{1}{3} \text{trace}(\vec{\chi}_0) \text{trace} \langle \psi_0^{(0)*} \mathbf{P} \otimes (\mathbf{F}_1^+ + \mathbf{F}_1^-) \rangle \right. \\
&\quad \left. - \vec{\chi}_0 : \langle \psi_0^{(0)*} \mathbf{P} \otimes (\mathbf{F}_1^+ + \mathbf{F}_1^-) \rangle \right\} \quad (21.3)
\end{aligned}$$

et où :

$$\begin{aligned}
H' &= -\frac{1}{30kT} \frac{i}{\omega} \left\{ \frac{1}{3} \text{trace}(\vec{\chi}_0) \text{trace} \right. \\
&\quad \left. \langle \psi_0^{(0)*} \mathbf{P} \otimes (\mathbf{F}_2^+ - \mathbf{F}_2^-) \rangle - \vec{\chi}_0 : \langle \psi_0^{(0)*} \mathbf{P} \otimes (\mathbf{F}_2^+ - \mathbf{F}_2^-) \rangle \right\}. \quad (21.4)
\end{aligned}$$

Avec la susceptibilité magnétique statique :

$$\vec{\chi}_0 = 2 \langle \psi_0^{(0)*} \mathbf{M}_0 \otimes \mathbf{G} \rangle. \quad (21.5)$$

On a finalement pour la seule étude de l'effet Cotton-Mouton :

$$\mathbf{P}_{\text{moy}} = \overline{\langle \mathbf{P} \rangle^{(3)}} + \overline{\langle \mathbf{P} \rangle^{(1)}}.$$

b) Le calcul du moment magnétique est un peu plus compliqué, car il faut tenir compte de la perturbation de l'opérateur; nous avons :

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{M} \rangle &= \langle \Psi | \mathbf{M}^{(0)} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \mathbf{M}^{(1)} | \Psi \rangle \\
&= \left\langle \Psi \left| \sum_{j=1}^N \frac{e}{2mc} \mathbf{r}_j \wedge \mathbf{p}_j \right| \Psi \right\rangle \\
&\quad - \left\langle \Psi \left| \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{r}_j \wedge (\mathbf{A} + \mathbf{A}') \right| \Psi \right\rangle \\
&= \langle \mathbf{M} \rangle^{(0)} + \langle \mathbf{M} \rangle^{(1)} + \langle \mathbf{M} \rangle^{(2)} + \langle \mathbf{M} \rangle^{(3)}. \quad (22.1)
\end{aligned}$$

Des considérations analogues à celles données pour le moment électrique conduisent à :

$$\begin{aligned}
\overline{\langle \mathbf{M} \rangle^{(3)}} &= \left[ \frac{1}{15} \left\{ \left\langle \psi_0^{(0)*} M_u^{(0)} \left[ 2(L_2^+ + L_2^-)_{uvv} - \frac{1}{2}(L_2^+ + L_2^-)_{vuv} - \frac{1}{2}(L_2^+ + L_2^-)_{vvu} \right] \right\rangle \right. \right. \\
&\quad + \left\langle G_v^* M_u^{(0)} \left[ 2(T_2^+ + T_2^-)_{uv} - \frac{1}{2}(T_2^+ + T_2^-)_{vu} \right] \right\rangle - \frac{1}{2} \langle G_u^* M_u^{(0)} (T_2^+ + T_2^-)_{vv} \rangle \\
&\quad + 2 \langle U_{vv}^* M_u^{(0)} (F_2^+ + F_2^-)_u \rangle - \langle U_{uv}^* M_u^{(0)} (F_2^+ + F_2^-)_v \rangle \Big\} \\
&\quad - \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{40mc^2} \left\{ \langle \psi_0^{(0)*} r_{ju} r_{jv} (T_2^+ + T_2^-)_{uv} \rangle - \frac{1}{3} \langle \psi_0^{(0)*} r_{ju} r_{ju} (T_2^+ + T_2^-)_{vv} \rangle \right. \\
&\quad + \langle G_v^* r_{ju} r_{jv} (F_2^+ + F_2^-)_u \rangle - \frac{1}{3} \langle G_u^* r_{jv} r_{jv} (F_2^+ + F_2^-)_u \rangle \Big\} \\
&\quad - \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{30mc^2 \omega} \{ 2 \langle G_u^* r_{ju} r_{jv} G_v \rangle + \langle G_u^* r_{jv} r_{jv} G_u \rangle \\
&\quad + 2 \langle U_{uv}^* r_{ju} r_{jv} \psi_0^{(0)} \rangle + \langle U_{uu}^* r_{jv} r_{jv} \psi_0^{(0)} \rangle \} \Big] (\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \mathbf{B}_0 \\
&\quad + \left[ \frac{1}{15} \left\{ \left\langle \psi_0^{(0)*} M_u^{(0)} \left[ \frac{3}{2} (L_2^+ + L_2^-)_{vuv} + \frac{3}{2} (L_2^+ + L_2^-)_{vvu} - (L_2^+ + L_2^-)_{uvv} \right] \right\rangle \right. \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left\langle G_v^* M_u^{(0)} \left[ \frac{3}{2} (T_2^+ + T_2^-)_{vu} - (T_2^+ + T_2^-)_{uv} \right] \right\rangle + \frac{3}{2} \langle G_u^* M_u^{(0)} (T_2^+ + T_2^-)_{vv} \rangle \\
& + 3 \langle U_{uv}^* M_u^{(0)} (F_2^+ + F_2^-)_v \rangle - \langle U_{vv}^* M_u^{(0)} (F_2^+ + F_2^-)_u \rangle \Big\} \\
& - \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{120mc^2} \{ \langle \psi_0^{(0)*} r_{ju} r_{jv} (T_2^+ + T_2^-)_{uv} \rangle - 7 \langle \psi_0^{(0)*} r_{jv} r_{jv} (T_2^+ + T_2^-)_{uu} \rangle \\
& + \langle G_u^* r_{ju} r_{jv} (F_2^+ + F_2^-)_v \rangle - 7 \langle G_u^* r_{jv} r_{jv} (F_2^+ + F_2^-)_u \rangle \} \\
& + \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{30mc^2 \omega} \{ 3 \langle G_u^* r_{ju} r_{jv} G_v \rangle - \langle G_u^* r_{jv} r_{jv} G_u \rangle \\
& + 3 \langle U_{uv}^* r_{ju} r_{jv} \psi_0^{(0)} \rangle - \langle U_{uu}^* r_{jv} r_{jv} \psi_0^{(0)} \rangle \} \left[ (\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{B}') \mathbf{B}' \right. \\
& + \left. \left[ -\frac{i}{15\omega} \left\{ \left\langle \psi_0^{(0)*} M_u^{(0)} \left[ 2(L_1^+ - L_1^-)_{uvv} - \frac{1}{2} (L_1^+ - L_1^-)_{vuv} - \frac{1}{2} (L_1^+ - L_1^-)_{vvu} \right] \right\rangle \right. \right. \\
& + \left. \left. \left\langle G_v^* M_u^{(0)} \left[ 2(T_1^+ - T_1^-)_{uv} - \frac{1}{2} (T_1^+ - T_1^-)_{vu} \right] \right\rangle - \frac{1}{2} \langle G_u^* M_u^{(0)} (T_1^+ - T_1^-)_{vv} \rangle \right. \right. \\
& + \left. \left. 2 \langle U_{vv}^* M_u^{(0)} (F_1^+ - F_1^-)_u \rangle - \langle U_{uv}^* M_u^{(0)} (F_1^+ - F_1^-)_v \rangle \right\} \right. \\
& + \left. \sum_{j=1}^N \frac{i}{\omega} \frac{e^2}{120mc^2} \{ 3 \langle \psi_0^{(0)*} r_{ju} r_{jv} (T_1^+ - T_1^-)_{uv} \rangle - \langle \psi_0^{(0)*} r_{jv} r_{jv} (T_1^+ - T_1^-)_{uu} \rangle \right. \\
& + \left. 3 \langle G_v^* r_{ju} r_{jv} (F_1^+ - F_1^-)_u \rangle - \langle G_u^* r_{jv} r_{jv} (F_1^+ - F_1^-)_u \rangle \} \right] (\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \dot{\mathbf{E}}_0 \\
& + \left[ -\frac{i}{15\omega} \left\{ \left\langle \psi_0^{(0)*} M_u^{(0)} \left[ \frac{3}{2} (L_1^+ - L_1^-)_{vuv} + \frac{3}{2} (L_1^+ - L_1^-)_{vvu} - (L_1^+ - L_1^-)_{uvv} \right] \right\rangle \right. \right. \\
& + \left. \left. \left\langle G_v^* M_u^{(0)} \left[ \frac{3}{2} (T_1^+ - T_1^-)_{vu} - (T_1^+ - T_1^-)_{uv} \right] \right\rangle + \frac{3}{2} \langle G_u^* M_u^{(0)} (T_1^+ - T_1^-)_{vv} \rangle \right. \right. \\
& + \left. \left. 3 \langle U_{uv}^* M_u^{(0)} (F_1^+ - F_1^-)_v \rangle - \langle U_{vv}^* M_u^{(0)} (F_1^+ - F_1^-)_u \rangle \right\} \right. \\
& + \left. \sum_{j=1}^N \frac{i}{\omega} \frac{e^2}{120mc^2} \{ \langle \psi_0^{(0)*} r_{ju} r_{jv} (T_1^+ - T_1^-)_{vu} \rangle - 7 \langle \psi_0^{(0)*} r_{jv} r_{jv} (T_1^+ - T_1^-)_{uu} \rangle \right. \\
& + \left. \langle G_u^* r_{ju} r_{jv} (F_1^+ - F_1^-)_v \rangle - 7 \langle G_u^* r_{jv} r_{jv} (F_1^+ - F_1^-)_u \rangle \} \right] (\mathbf{B}' \cdot \dot{\mathbf{E}}_0) \mathbf{B}' \quad (22.2)
\end{aligned}$$

et :

$$\overline{\langle \mathbf{M} \rangle^{(1)}} = \overline{K'} (\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \dot{\mathbf{E}}_0 - 3 \overline{K'} (\dot{\mathbf{E}}_0 \cdot \mathbf{B}') \mathbf{B}' + \overline{H} (\mathbf{B}' \cdot \mathbf{B}') \mathbf{B}_0 - 3 \overline{H} (\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{B}') \mathbf{B}' \quad (22.3)$$

où :

$$\overline{H} = \frac{1}{30kT} \left\{ \frac{1}{3} \text{trace} (\overrightarrow{\chi}_0) \text{trace} \langle \psi_0^{(0)*} \mathbf{M}^{(0)} \otimes (\mathbf{F}_2^+ + \mathbf{F}_2^-) \rangle - \overrightarrow{\chi}_0 : \langle \psi_0^{(0)*} \mathbf{M}^{(0)} \otimes (\mathbf{F}_2^+ + \mathbf{F}_2^-) \rangle \right\} \quad (22.4)$$

et où :

$$\overline{K'} = -\frac{i}{\omega} \frac{1}{30kT} \left\{ \frac{1}{3} \text{trace} (\overrightarrow{\chi}_0) \text{trace} \langle \psi_0^{(0)*} \mathbf{M}^{(0)} \otimes (\mathbf{F}_1^+ - \mathbf{F}_1^-) \rangle - \overrightarrow{\chi}_0 : \langle \psi_0^{(0)*} \mathbf{M}^{(0)} \otimes (\mathbf{F}_1^+ - \mathbf{F}_1^-) \rangle \right\}. \quad (22.5)$$

On a finalement, pour la seule étude de l'effet Cotton-Mouton :

$$\mathbf{M}_{\text{moy}} = \overline{\langle \mathbf{M} \rangle^{(3)}} + \overline{\langle \mathbf{M} \rangle^{(1)}}.$$

Il est possible, à l'aide des équations (17) et (18) et de la relation de fermeture pour les fonctions non perturbées  $\Psi_j^{(0)}$ , de montrer que, dans les formules (20) à (23), certains termes sont nuls lorsque les molécules



ne présentent pas de pouvoir rotatoire naturel (présence d'un centre ou d'un plan de symétrie). (Les résultats ont déjà été indiqués dans le tableau I.)

On peut également, en utilisant (17) et (18), éliminer les fonctions  $\vec{L}_1^\varepsilon$  et  $\vec{L}_2^\varepsilon$  des formules (21) et (22) et se borner ainsi à déterminer les fonctions d'onde jusqu'au deuxième ordre.

#### IV. Calcul de la constante de Cotton-Mouton de l'hydrogène atomique et moléculaire et du méthane.

— La constante de Cotton-Mouton des gaz parfaits peut être exprimée par la formule (8).

La constante de gyration magnéto-optique  $\eta_1$  a déjà été déterminée par Smet et Tillieu [7] dans la théorie de l'effet Faraday.

Les coefficients  $\xi'_1$  et  $\xi'_2$  ont des expressions obtenues par comparaison des relations (4.1) et (21); (4.2) et (22) en utilisant les correspondances de notations fournies par les tableaux I et II. Ces deux quantités peuvent être écrites sous la forme :

$$\begin{aligned}\xi'_1 &= 4\pi\mathcal{N}(v_1 + v_2) \\ \xi'_2 &= 4\pi\mathcal{N}(\chi'_1 + \chi'_2).\end{aligned}$$

La suite du calcul a montré que  $v_2$  est négligeable devant  $v_1$  et que, dans (8), seul le terme en  $\xi'_1$  est prépondérant devant  $\xi'_2$  (au moins  $10^4$  à  $10^5$  fois plus grand) (hypothèse déjà faite par M. Born [2]) et devant  $\eta_1$  (approximation faite par Buckingham [11]), de sorte que l'expression utile de  $B_c$  se réduit à :

$$B_c = \frac{1}{2\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{4\pi\mathcal{N}v_1}{\varepsilon}. \quad (23)$$

La grandeur  $v_1$  est donnée par ( $u, v = x, y, z$ ) :

$$\begin{aligned}v_1 &= \frac{1}{15} \sum_{\varepsilon=\pm} \sum_{u,v} \left\{ \frac{3}{2} \left[ 2 \langle F_{1u}^{\varepsilon*} P_v (U_{uv} + U_{vu}) \rangle \right. \right. \\ &\quad + \langle F_{1u}^{\varepsilon*} \{ M_u^{(0)} T_{1vu}^\varepsilon + M_v^{(0)} T_{1uv}^\varepsilon \} \rangle \\ &\quad + \left. \frac{1}{4m} \frac{e^2}{c^2} \langle F_{1u}^{\varepsilon*} (uv - r^2 \delta_{uv}) F_{1v}^\varepsilon \rangle \right] \\ &\quad - \left[ 2 \langle F_{1u}^{\varepsilon*} P_u U_{vv} \rangle + \langle F_{1u}^{\varepsilon*} M_v^{(0)} T_{1uv}^\varepsilon \rangle \right. \\ &\quad - \left. \frac{1}{4m} \frac{e^2}{c^2} \langle F_{1u}^{\varepsilon*} r^2 F_{1u}^\varepsilon \rangle \right] + \frac{3}{2} [\langle G_v^* P_u T_{1vu}^\varepsilon \rangle \\ &\quad + \langle G_u^* P_u T_{1vv}^\varepsilon \rangle] - \langle G_v^* P_u T_{1uv}^\varepsilon \rangle \left. \right\}. \quad (24)\end{aligned}$$

Son calcul fait intervenir les 36 fonctions inconnues  $\mathbf{G}, \mathbf{F}_1^\varepsilon, \vec{T}_1^\varepsilon$  et  $\vec{U}$  ( $\varepsilon = \pm$ ) qui doivent satisfaire à des équations aux dérivées partielles non résolubles rigoureusement dans la quasi-totalité des cas. On peut appliquer une méthode de variation-perturbation [12, 13] en utilisant des fonctions approchées comportant un certain nombre de paramètres à déterminer. D'autre part, lorsque la fonction d'onde non perturbée  $\psi_0^{(0)}$  est écrite sous la forme d'un produit non antisymétrisé de fonctions décrivant des sous-ensembles d'électrons de la molécule (fonctions de paires, orbitales moléculaires, fonctions de loges) [14], il est facile de voir que les grandeurs mentionnées ci-dessus obéissent à des relations d'additivité.

Dans le cas des états fondamentaux des molécules H, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, en utilisant les fonctions  $\psi_0^{(0)}$  données dans [9, 10] et en prenant les fonctions approchées suivantes :

a) Dans le cas de la symétrie sphérique (état 1 s des atomes) :

$$\mathbf{G} = 0, \quad F_{1u}^\varepsilon = f_{1.}^\varepsilon \cdot u, \quad T_{1uu}^\varepsilon = 0 \quad (u = x, y, z)$$

$$T_{1xz}^\varepsilon = -T_{zx}^\varepsilon = it_1^{\varepsilon(1)} y$$

$$T_{1xy}^\varepsilon = -T_{yx}^\varepsilon = it_1^{\varepsilon(2)} z$$

$$T_{1yz}^\varepsilon = -T_{zy}^\varepsilon = it_1^{\varepsilon(3)} x$$

$$U_{uv} + U_{vu} = a^{(1)} \cdot uv \quad (u, v = x, y, z \text{ et } v \neq u)$$

$$U_{vv} = a^{(2)}(u^2 + v^2) + a^{(3)}v^2.$$

b) Dans le cas de la symétrie cylindrique (liaison  $\sigma$ ) :

$$G_x = igyz, \quad G_y = -igxz, \quad G_z = 0$$

$$F_{1u}^\varepsilon = f_{1,0}^\varepsilon \cdot u \quad (u = x, y), \quad F_{1z}^\varepsilon = f_{1,1}^\varepsilon \cdot z$$

$$T_{1xz}^\varepsilon = +it_1^{\varepsilon(1)} yz^2, \quad T_{1yz}^\varepsilon = -it_1^{\varepsilon(1)} xz^2$$

$$T_{1zx}^\varepsilon = +it_1^{\varepsilon(2)} yz^2, \quad T_{1zy}^\varepsilon = -it_1^{\varepsilon(2)} xz^2$$

$$-T_{1xx}^\varepsilon = +T_{1yy}^\varepsilon = +it_1^{\varepsilon(3)} xyz, \quad T_{1zz}^\varepsilon = 0$$

$$T_{1yx}^\varepsilon = it_1^{\varepsilon(4)} x^2 z + it_1^{\varepsilon(5)} y^2 z$$

$$T_{1xy}^\varepsilon = -it_1^{\varepsilon(4)} y^2 z - it_1^{\varepsilon(5)} x^2 z$$

$$U_{vv} = a^{(1)}v^2 + a^{(2)}u^2 \quad (u, v = x, y \text{ et } v \neq u)$$

$$U_{zz} = a^{(3)}(x^2 + y^2)$$

$$U_{zv} + U_{vz} = a^{(4)}vz \quad (v = x, y), \quad U_{xy} + U_{yx} = a^{(5)}xy.$$

	$\lambda = 5780 \text{ \AA}$		$\lambda = 5481 \text{ \AA}$	$\lambda = 5481 \text{ \AA}$	$B_c$ KIELICH
	$B_c$ THÉORIQUE	$B_c$ THÉORIQUE	$B_c$ THÉORIQUE	$B_c$ BUCKINGHAM	
H	+ 0,45 × 10 <sup>-19</sup>		+ 0,46 × 10 <sup>-19</sup>	+ 15,6 × 10 <sup>-19</sup> (± 20 × 10 <sup>-19</sup> )	+ 5,26 × 10 <sup>-19</sup>
H <sub>2</sub>	+ 3,9 × 10 <sup>-19</sup> (paramètres de Wang)	+ 3,23 × 10 <sup>-19</sup> (Coulson I)			
CH <sub>4</sub>	+ 1,88 × 10 <sup>-18</sup> (Slater)	+ 1,75 × 10 <sup>-18</sup> (Coulson I)		+ 5,4 × 10 <sup>-18</sup> (± 3 × 10 <sup>-18</sup> )	+ 2,08 × 10 <sup>-18</sup>

(Unités C.G.S.)

Les différents paramètres introduits, dont certains sont déjà connus par l'étude de l'effet Faraday [9, 10], sont déterminés par un calcul variationnel portant sur des densités lagrangiennes obtenues par développement, jusqu'à divers ordres des perturbations, de la densité suivante [15] :

$$\mathcal{L} = -i\frac{\hbar}{2}(\Psi^* \dot{\Psi} - \dot{\Psi}^* \Psi) + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi + \Psi^* V \Psi$$

Notre calcul exige d'aller jusqu'au quatrième ordre.

Les résultats numériques sont réunis dans le tableau ci-devant et comparés à des valeurs obtenues par Kielich [16, 17] et par Buckingham [18].

A notre connaissance, ces résultats sont les premiers obtenus par voie purement quantique et fournissent l'ordre de grandeur convenable ainsi que le signe de la constante de Cotton-Mouton.

Notre étude a, en outre, l'intérêt de préciser les ordres de grandeur des différents termes intervenant dans la formule (8) et de permettre de simplifier l'étude de l'effet Cotton-Mouton et, vraisemblablement, celle de l'effet Kerr que nous envisageons d'effectuer.

Il est possible que notre méthode permette l'étude des phénomènes de l'optique non linéaire, il faudrait alors tenir compte de l'orientation des molécules sous l'effet des champs des ondes électromagnétiques intenses; une telle étude nous permettrait alors de confronter nos résultats à ceux de Masamoto Takatsuji [19].

**APPENDICE**

**CALCUL DE LA MOYENNE SUR LES ORIENTATIONS**

On sait que la probabilité d'orientation du moment magnétique  $\mathbf{M}$  de la molécule (diamagnétique) dans l'angle solide  $d\Omega$  est donnée par :

$$\Phi d\Omega = \frac{\exp\left(-\frac{H_{or}}{kT}\right) d\Omega}{\int \exp\left(-\frac{H_{or}}{kT}\right) d\Omega} \quad (A.1)$$

avec :

$$H_{or} = -\frac{1}{2} \vec{\chi}_0 : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}'). \quad (A.2)$$

En développant l'exponentielle jusqu'au terme du second degré en  $\mathbf{B}'$ , on obtient la probabilité d'orien-

tation valable pour des champs faibles et des températures suffisamment éloignées du zéro absolu :

$$\Phi = \frac{1}{8\pi^2} + \frac{1}{16\pi^2 kT} \left[ \vec{\chi}_0 : (\mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}') - \frac{1}{3} \text{trace } \vec{\chi}_0 (\mathbf{B}')^2 \right]. \quad (A.3)$$

Le premier terme de (A.3) est indépendant à la fois de la température et de l'orientation, tandis que le second en dépend. (On suppose que l'onde lumineuse a une intensité suffisamment faible pour que l'on puisse négliger ses effets d'orientation sur la molécule.)

Dans le cours de l'article, nous avons constamment introduit des moyennes sur les orientation pour des expressions faisant intervenir divers tenseurs : une telle moyenne, pour une grandeur  $U$ , est définie par :

$$\bar{U} = \int U \Phi d\Omega \quad (A.4)$$

$$\bar{U} = \bar{U}^{(SO)} + \frac{1}{2kT} \bar{U}^{(AO)}. \quad (A.4')$$

Dans (A.4'), on a séparé le terme indépendant de l'orientation (SO) et celui qui en tient compte (AO).

Nous donnons ci-dessous les résultats utiles dans les divers calculs mentionnés dans cet article :

$$\overline{\vec{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{A}}^{(SO)} = \frac{1}{3} \text{trace } \vec{\mathbf{a}} \mathbf{A} \quad (A.5)$$

$$\overline{(\boldsymbol{\alpha} \otimes \boldsymbol{\beta} \otimes \boldsymbol{\gamma}) : (\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}')}^{(SO)} = \frac{1}{6} [\boldsymbol{\alpha} \cdot (\boldsymbol{\beta} \wedge \boldsymbol{\gamma})] \mathbf{A} \wedge \mathbf{B}' \quad (A.6)$$

(dans le premier membre,  $\mathbf{A}$  est contracté avec  $\boldsymbol{\beta}$  et  $\mathbf{B}'$  avec  $\boldsymbol{\gamma}$ ).

$$\begin{aligned} & \overline{(\boldsymbol{\alpha} \otimes \boldsymbol{\beta} \otimes \boldsymbol{\gamma} \otimes \boldsymbol{\delta}) : (\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}' \otimes \mathbf{B}')}^{(SO)} \\ &= \frac{1}{15} \left\{ 2(\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\beta}) (\boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{\delta}) - \frac{1}{2} [(\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\gamma}) (\boldsymbol{\beta} \cdot \boldsymbol{\delta}) \right. \\ & \left. + (\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\delta}) (\boldsymbol{\beta} \cdot \boldsymbol{\gamma})] \right\} (\mathbf{B}')^2 \mathbf{A} + \frac{1}{15} \left\{ \frac{3}{2} [(\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\gamma}) (\boldsymbol{\beta} \cdot \boldsymbol{\delta}) \right. \\ & \left. + (\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\delta}) (\boldsymbol{\beta} \cdot \boldsymbol{\gamma})] - (\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\beta}) (\boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{\delta}) \right\} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}') \mathbf{B}' \quad (A.7) \end{aligned}$$

(dans le premier membre  $\mathbf{A}$  est contracté avec  $\boldsymbol{\beta}$ ,  $\mathbf{B}'$  avec  $\boldsymbol{\gamma}$  et  $\boldsymbol{\delta}$ ).

$$\overline{\vec{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{A}}^{(AO)} = \frac{1}{15} [\text{trace } \vec{\chi}_0 \text{ trace } \vec{\mathbf{a}} - \vec{\chi}_0 : \vec{\mathbf{a}}] [(\mathbf{B}')^2 \mathbf{A} - 3(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}') \mathbf{B}']. \quad (A.8)$$

**BIBLIOGRAPHIE**

[1] CANIT (J. C.), *J. Physique*, 1965, **26**, 433.  
 FRANKEN (P. A.) et WARD (J. F.), *Rev. Mod. Physics*, 1963, **35**, 23.  
 [2] BORN (M.), *Optik*, 1965 (Springer Verlag), 345, 360.  
 [3] GROENEWEGE (M. P.), *Mol. Phys.*, 1962, **5**, 541.

- [4] VOIKENSHTEIN (M. V.) et BYUTNER (E. K.), *J. Exp. Theor. Phys. (USSR)*, 1951, **21**, 1132.
- [5] CRÉMIEU (A.), SMET (P.) et TILLIEU (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1963, **257**, 843.
- [6] SMET (P.) et TILLIEU (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1963, **257**, 3123.
- [7] SMET (P.) et TILLIEU (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1963, **257**, 3319.
- [8] FIUTAK (J.), *Can. J. Phys.*, 1963, **41**, 12.
- [9] SMET (P.) et TILLIEU (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1965, **260**, 445.
- [10] SMET (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1965, **261**, 2173.
- [11] BUCKINGHAM (A. D.) et POPLÉ (J. A.), *Proc. Phys. Soc.*, 1956, **69**, 1153.
- [12] TILLIEU (J.), *Ann. Phys.*, 1957, **2**, 631.
- [13] KARPLUS (M.) et KOLKER (H. J.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **39**, 1493.
- [14] DAUDEL (R.), GALLAIS (F.) et SMET (P.), *International Journal of Quantum Chemistry*, 1967, **1**, 873.
- [15] Voir par exemple : SCHIFF, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1955, p. 342.
- [16] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polon.*, 1962, **22**, 65.
- [17] KIELICH (S.), *Acta Phys. Polon.*, 1962, **22**, 299.
- [18] BUCKINGHAM (A. D.), PRICHARD (W. H.) et WHIFFEN (D. M.), *Trans. Farad. Soc.*, 1967, p. 1057.
- [19] MASAMOTO TAKATSUJI, *Phys. Rev.*, 1967, **155**, 980.
-