



**HAL**  
open science

## Lumière diffusée par une assemblée de sphères conductrices à basse densité

J. Berrue, A. Chave, B. Dumon, M. Thibeu

► **To cite this version:**

J. Berrue, A. Chave, B. Dumon, M. Thibeu. Lumière diffusée par une assemblée de sphères conductrices à basse densité. *Journal de Physique*, 1975, 36 (11), pp.1079-1088. 10.1051/jphys:0197500360110107900 . jpa-00208352

**HAL Id: jpa-00208352**

**<https://hal.science/jpa-00208352v1>**

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.

Classification  
 Physics Abstracts  
 6.150 — 5.480

## LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR UNE ASSEMBLÉE DE SPHÈRES CONDUCTRICES A BASSE DENSITÉ

J. BERRUE, A. CHAVE, B. DUMON et M. THIBEAU

L.E.I.M.D.L., Faculté des Sciences d'Angers, 49045 Angers Cedex, France

(Reçu le 14 avril 1975, révisé le 27 mai 1975, accepté le 29 mai 1975)

**Résumé.** — Dès 1937, Yvon [1] présente un calcul de la dépolarisation de la lumière diffusée par un fluide monoatomique. Il développe alors un calcul du champ local par une méthode très générale de perturbation, en faisant l'hypothèse simplificatrice d'atomes ponctuels. Pour dépasser cette hypothèse Levine et Mc Quarrie [2] proposent un modèle où les atomes du gaz rare sont représentés par des sphères conductrices et calculent les hyperpolarisabilités d'un couple de sphères, sources de dépolarisation. Nous retrouvons les résultats de Levine et Mc Quarrie, en généralisant au cas non ponctuel les méthodes de calcul du champ local de Yvon-Kirkwood. Notre calcul peut être appliqué à une distribution quelconque de sphères. Nous présentons aussi un autre mode de calcul utilisant les développements multipolaires (indices naturels des dimensions atomiques) et montrons l'importance des contributions, des moments quadripolaires et d'ordres plus élevés, au champ local, contributions habituellement négligées. Enfin nous calculons les caractéristiques du rayonnement diffusé par une assemblée de sphères conductrices de basse densité.

**Abstract.** — As early as 1937 Yvon [1] calculated the depolarization of light scattered by a monoatomic fluid. He calculated the local field using a very general perturbation method making the simplifying hypothesis of point atoms. To avoid this hypothesis Levine and Mc Quarrie [2] proposed a model where the rare gas atoms are represented by conducting spheres, and calculated the hyperpolarizabilities of a pair of spheres which cause the depolarization. By generalizing the Yvon-Kirkwood methods for calculating local fields in finite spheres we obtain the results of Levine and Mc Quarrie. Our calculation can be applied to any distribution of spheres. We also report another calculation using multipolar expansions (a natural indication of atomic sizes) and show the importance of higher order contributions to the local field such as the quadripolar contribution, which are usually neglected. Finally the characteristics of light scattered by a low density assembly of conducting spheres are calculated.

1. **Les origines physiques de la dépolarisation, choix d'un modèle.** — Les études d'Einstein [3] et Smoluchowski [4], reliant la diffusion de la lumière et les fluctuations thermodynamiques ont été souvent reprises. La diffusion usuelle (Brillouin-Rayleigh) serait essentiellement due aux fluctuations de densité, la polarisabilité atomique et le champ local n'étant pratiquement pas affectés par celles-ci. On ne peut pas expliquer ainsi la diffusion dépolarisée des molécules isotropes qui traduit les fluctuations d'orientation des moments dipolaires. Yvon [1] a proposé un calcul du champ local dont les fluctuations induisent celles des moments dipolaires, par une méthode de perturbation, dans la limite d'atomes ponctuels et indéformables. De nombreuses tentatives [4] à [8] ont été faites pour appliquer cette théorie aux différentes situations étudiées expérimentalement. L'hypothèse des atomes non perturbés en milieu dense étant peu plausible, Mazur, Jansen et Mandel [9] à [12] ont effectué le calcul quantique du moment dipolaire d'un atome soumis à un champ exciteur, en présence de son environnement, ils mettent ainsi en évidence les fluctuations de

polarisabilité atomique précédemment négligées. Cependant ce calcul, dans sa limite de validité (interactions à grande distance, effets de recouvrements négligeables) confirme pour l'essentiel [13] les fondements de la théorie de Yvon. Birnbaum, Levine et Mc Tague [14, 15], estimant que les effets de recouvrements sont importants, ont au contraire, attribué la diffusion dépolarisée aux fluctuations de polarisabilité. Buckingham et Dunmur ont montré [16] que l'étude expérimentale de la dépolarisation suggérait la présence simultanée des fluctuations de champ et de polarisabilité. Les calculs de Alder, Weis et Strauss [17] indiquent d'ailleurs une compétition entre ces deux mécanismes. Lallemand [18] a discuté l'importance relative de ces 2 effets et les possibilités de les mettre en évidence. De plus les polarisabilités des couples H-H, He-He et A-A ont été effectivement calculées pour un large domaine de distances interatomiques [19] à [22].

Levine et Mc Quarrie [2] ont proposé de représenter les atomes de gaz rare par des sphères conductrices et ont calculé ainsi le tenseur de polarisabilité d'un

couple. Nous reprenons ici le calcul des interactions de sphères en développant deux méthodes de perturbations originales : la première généralise le calcul de Yvon au cas d'atomes non ponctuels (la distribution électrique calculée dans une sphère à l'ordre  $n$ , représentée par son image électrique, permet de calculer le champ électrique à l'ordre  $n + 1$  dans sa voisine, donc la distribution électrique induite à l'ordre  $n + 1$ ); la deuxième méthode ordonne les différentes interactions selon un développement multipolaire. Nous calculons ainsi les polarisabilités  $\alpha_{\perp}$  et  $\alpha_{\parallel}$  du couple et retrouvons les résultats et développements limites présentés par Lévine et Mc Quarrie. Nous discutons l'importance des termes négligés dans la théorie de Yvon et leurs influences sur la diffusion. L'intérêt des méthodes proposées est d'être générales et applicables à un ensemble quelconque de sphères.

Dans le calcul présenté ici, nous nous intéressons à des milieux de basse densité; la dépolarisation de la lumière diffusée est due aux fluctuations de champ local, elles-mêmes reliées aux fluctuations angulaires de l'environnement de chaque sphère. Seul le proche environnement (distance très faible devant la longueur d'onde du champ exciteur) participe en fait aux fluctuations du champ local [13], ainsi à basse densité, il suffit d'analyser le comportement de couples interagissant par l'intermédiaire d'un champ quasi statique.

**2. Généralisation du calcul de Yvon-Kirkwood au cas des sphères : application au calcul de  $\alpha_T$  du couple.** —

2.1 RAPPEL DU CALCUL DU CHAMP LOCAL DANS LA THÉORIE DE YVON-KIRKWOOD. — Le champ créé sur un atome  $l$  de polarisabilité  $\alpha$  par un atome voisin est faible devant le champ exciteur extérieur  $E_0^l$  de pulsation  $\omega_0$  et on considère comme petit le rapport des moments dipolaires engendré par ces deux champs (de l'ordre de  $\alpha/4 \pi d^3$  où  $d$  est la distance entre deux atomes assimilés à des points polarisables, ce rapport n'excède pas quelques pour cent pour deux atomes de gaz rare très voisins). Ainsi on peut calculer le champ agissant sur un atome perturbé par son voisin en puissance successive de  $\alpha/4 \pi d^3$  et exprimer le champ  $E_{(n+1)}^l$  à l'ordre  $(n + 1)$  appliqué à la molécule  $l$  en utilisant les moments dipolaires des autres molécules  $m$  calculés à l'ordre précédent  $\mu_{(n)}^m$  soit :

⋮	⋮	⋮	
ordre $n$	$\mu_{(n)}^1 = \alpha^1 \varepsilon_0 E_{(n)}^1$		
ordre $(n + 1)$	$E_{(n+1)}^1 = E_0^1 + \sum_{m \neq 1} T^{1m} \mu_{(n)}^m$		
	$\mu_{(n+1)}^1 = \varepsilon_0 \alpha E_{(n+1)}^1$		(1)
ordre $(n + 2)$	$E_{(n+2)}^1 = E_0^1 + \sum_{m \neq 1} T^{1m} \mu_{(n+1)}^m$		
⋮	⋮	⋮	
⋮	⋮	⋮	

où  $T^{lm}$  est l'opérateur :

$$T^{lm} = \frac{1}{4 \pi \varepsilon_0} \text{rot}_m \text{rot}_m \frac{e^{jk_0 r^{lm}}}{r^{lm}} \tag{2}$$

$k_0 = \frac{\omega_0}{c}$  où  $\omega_0$  est la pulsation de l'onde excitatrice,  $r^{lm}$  est la distance entre les atomes  $l$  et  $m$ .

Nous définissons des contributions à l'ordre  $(n + 1)$ , que nous appelons  $\Delta E_{(n+1)}^1$  et  $\Delta \mu_{(n+1)}^1$  par les relations :

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{(n+1)}^1 &= E_{(n+1)}^1 - E_{(n)}^1 \\ \Delta \mu_{(n+1)}^1 &= \mu_{(n+1)}^1 - \mu_{(n)}^1 \end{aligned} \right\} \tag{3}$$

soit en tenant compte de (1)

$$\begin{aligned} \Delta E_{(n+1)}^1 &= \sum_{m \neq 1} T^{1m} \Delta \mu_{(n)}^m \\ \Delta \mu_{(n+1)}^1 &= \varepsilon_0 \alpha \Delta E_{(n+1)}^1 = \sum_{m \neq 1} \varepsilon_0 \alpha T^{1m} \Delta \mu_{(n)}^m . \end{aligned} \tag{4}$$

On aboutit ainsi par étapes successives à la détermination de  $E^1$  et  $\mu^1$

$$E^1 = \sum_{n=0}^{\infty} \Delta E_{(n)}^1 \quad \mu^1 = \sum_{n=0}^{\infty} \Delta \mu_{(n)}^1 . \tag{5}$$

En fait la dépolarisation est reliée aux fluctuations de moments qui ne dépendent pratiquement que des interactions entre atomes voisins et, lors du calcul des fluctuations, on peut remplacer  $T^{lm}$  par son expression à courte distance ( $k_0 r^{lm} \ll 1$ )  $S^{lm}$  :

$$S^{lm} = \frac{1}{4 \pi \varepsilon_0} \text{grad div} \frac{1}{r^{lm}} . \tag{6}$$

Ce point délicat est discuté en [13]. A basse densité, l'existence d'interaction à courte portée (liées à la portée de  $S^{lm}$ ) fait que le milieu apparaît comme composé d'atomes isolés et de paires isolées : ceci explique l'importance de l'étude des couples que nous développerons dans le cas des sphères à l'aide des images électriques dans le cadre d'interactions quasi statiques.

**2.2 GÉNÉRALITÉS SUR LES IMAGES ÉLECTRIQUES.** —

Soit une sphère de rayon  $R$  non chargée isolée dans l'espace dont le centre sert d'origine à un repère cartésien  $(r_1, r_2, r_3)$ , on approche de cette sphère une charge  $q$  de coordonnées  $(d, 0, 0)$  qui induit dans la sphère une distribution de charge. Deux situations extrêmes sont possibles notées A et B :

Situation A : on maintient la sphère au potentiel zéro à l'aide d'un générateur, il apparaît alors sur la sphère une distribution de charge totale  $q_1$ , ayant

pour image électrique une charge  $q_1$ , de coordonnées  $(r_1, 0, 0)$  conformément aux relations :

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= -q \frac{R}{d} \\ r_1 &= \frac{R^2}{d} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Par rapport au centre de la sphère la distribution induite présente un moment dipolaire  $(\mu_1, 0, 0)$  :

$$\mu_1 = q_1 r_1 = -q \cdot R^3/d^2. \quad (8)$$

Si on fait intervenir le champ  $E_c$  créé par la charge  $q$  au centre de la sphère, la relation (8) peut s'écrire :

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \epsilon_0 \alpha E_c \\ \alpha &= 4 \pi R^3 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité de la sphère.

Situation B : la sphère reste isolée, sa charge globale reste nulle, lors du rapprochement de la charge  $q$  son potentiel varie de  $q/4 \pi \epsilon_0 d$ . L'image de la distribution induite comporte en plus de la charge  $q_2$  exprimée en (7), une charge  $-q_2$  au centre de la sphère. La relation (9) reste donc valable.

On peut trouver la réponse d'une sphère à un champ quelconque en décomposant la distribution de charges inductrices en charges ponctuelles et en superposant les réponses. En particulier la relation (9) est encore valable.

2.3 CALCUL DE L'INTERACTION DE DEUX SPHÈRES. —

On considère deux sphères conductrices appelées  $S'$  et  $S''$  de rayon  $R$  de centre  $C'$   $(0, 0, 0)$  et  $C''$   $(d, 0, 0)$  soumises à un champ extérieur  $(0, 0, E_0)$  en position transversale indiquée T. Il n'y a pas lieu de distinguer le champ extérieur agissant sur ces deux sphères si l'on considère des interactions à courte distance. La contribution d'ordre  $n$  à la distribution de charges sur une sphère, ne se réduit plus à un dipôle situé au centre, comme c'est le cas en théorie de Yvon ; elle peut être représentée par son image électrique. Cette contribution à l'ordre  $n$  créée dans la sphère voisine une contribution au champ à l'ordre  $(n + 1)$  représentable par son image électrique. Il suffit de raisonner sur les images électriques, comme on raisonnait sur les dipôles en (4), mais l'image électrique ne se réduit plus à un dipôle au centre de la sphère, sauf à l'ordre zéro, où l'image électrique est un dipôle  $\Delta\mu_{(0)}$  au centre induit par le champ extérieur  $E_0$  :

$$\Delta\mu_{(0)} = \epsilon_0 \alpha E_0 ; \quad \Delta\mu_{(0)}(0, 0, \Delta\mu_{(0)}) \quad (10)$$

On remarque que le plan médiateur du segment  $C' C''$  est un plan de symétrie, ainsi si la contribution d'ordre  $n$  à la distribution de charge de  $S'$  est un dipôle  $(0, 0, \Delta\mu_{(n)})$ , situé en  $(r_{1(n)}, 0, 0)$ , la contribution d'ordre  $(n)$  en  $S''$  a pour image le même dipôle situé en  $(d - r_{1(n)}, 0, 0)$ . L'application des formules (7) aux

charges composant le dipôle  $\Delta\mu_{(n)}$  permet de généraliser cette relation :

$$\left. \begin{aligned} \Delta\mu_{(n+1)} &= -\Delta\mu_{(n)} \left( \frac{R}{d - r_{1(n)}} \right)^3 \\ r_{1(n+1)} &= \frac{R^2}{d - r_{1(n)}} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

La charge totale étant nulle dans la situation B, les situations A et B conduisent au même résultat. L'image électrique à l'ordre zéro, étant sur le segment  $C' C''$  et dans l'orientation  $Or_3$ , on voit que l'on génère selon (11) une suite de dipôles sur  $C' C''$  dirigés selon  $Or_3$  et dont les positions sont symétriques par rapport au milieu de ce segment. En théorie ponctuelle (indiquée P) on ramène le dipole inducteur  $\Delta\mu_n$  dans (11) à l'origine en négligeant  $r_{1(n)}$  devant  $d$

$$\Delta\mu_{(n),P} = \epsilon_0 \alpha E_0 (-1)^n \epsilon^{3n} \quad (12)$$

où  $\epsilon$  désigne le rapport  $R/d$  ( $\frac{1}{2} \geq \epsilon \geq 0$ ).

Soit pour le moment dipolaire total en excitation transversale (indiquée T) :

$$\left. \begin{aligned} \mu_{T,P} &= \sum_{n=0}^{\infty} \alpha \epsilon_0 E_0 (-1)^n \epsilon^{3n} = \frac{\alpha \epsilon_0 E_0}{1 + \epsilon^3} \\ \text{et} \\ \alpha_{T,P} &= \frac{\mu_{T,P}}{\epsilon_0 E_0} = \frac{\alpha}{1 + \epsilon^3} = \alpha(1 - \epsilon^3 + \epsilon^6 - \epsilon^9 + \dots) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

En remarquant que  $\epsilon^3$  est égal à  $\alpha/4 \pi d^3$ , on retrouve le résultat bien connu décrivant l'interaction de deux centres ponctuels de polarisabilité  $\alpha$ . Nous sommes intéressés par le cas où l'approximation ponctuelle n'est plus valable ; si on pose  $y_{(n)} = \frac{d \times r_{1(n)}}{R^2}$  les eq. (11) deviennent :

$$\Delta\mu_{(n+1)} = -\Delta\mu_{(n)} y_{(n+1)}^3 \epsilon^3 \quad (14)$$

$$y_{(n+1)} = \frac{1}{1 - \epsilon^2 y_{(n)}} \quad (15)$$

Soit en écrivant  $y_{(n)} = \frac{N_n(\epsilon)}{N_{n+1}(\epsilon)}$ , on déduit de (15) la relation :

$$N_{n+2} = N_{n+1} - \epsilon^2 \cdot N_n \quad (16)$$

Si on initialise  $N_1 = 1, N_2 = 1$ , le polynôme  $N_n$  a pour expression :

$$N_n = \sum \alpha_n^p \epsilon^{2p} \quad \text{où} \quad \alpha_n = (-1)^p \frac{(n - p - 1)!}{p! (n - 2p - 1)!} \quad (17)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_{(n)}}{\Delta\mu_{(0)}} &= (-1)^n \epsilon^{3n} [y_{(1)} y_{(2)} y_{(3)} \dots y_{(n)}]^3 = \\ &= (-1)^n \frac{\epsilon^{3n}}{(N_{n+1})^3} \quad (18) \end{aligned}$$

On en déduit les moments dipolaires et la polarisabilité d'une sphère :

$$\mu_T = \sum \Delta\mu_{(n)} \quad \text{et} \quad \alpha_T = \frac{\mu_T}{\varepsilon_0 E_0}. \quad (19)$$

Soit en effectuant le développement limité du (18), on obtient :

$$\begin{aligned} \alpha_T/\alpha = & 1 + (-\varepsilon^3 + \varepsilon^6 - \varepsilon^9 + \varepsilon^{12} - \varepsilon^{15} + \dots) + \\ & + (3\varepsilon^8 + 6\varepsilon^{10} - 6\varepsilon^{11} + 10\varepsilon^{12} - 24\varepsilon^{13} \\ & + 24\varepsilon^{14} - 80\varepsilon^{15} + \dots). \end{aligned} \quad (20)$$

Dans (20), 1 représente la sphère isolée ( $\varepsilon = 0$ ), la première parenthèse représente l'hyperpolarisabilité due à la présence d'un voisin calculé en théorie ponctuelle selon (13), la deuxième parenthèse représente donc la correction introduite quand on prend en considération les volumes finis des sphères.

L'importance relative de ces hyperpolarisabilités, de l'ordre de  $3\varepsilon^5$ , montre que la correction due au volume fini est négligeable pour les sphères lointaines ( $\varepsilon < 0,3$ ) et reste inférieur à 13 % au contact ( $\varepsilon = 0,5$ ). En pratique, nous avons calculé  $\alpha_T/\alpha$  à l'ordinateur en déterminant par récurrence selon (15) et (14) les valeurs et en réalisant les sommations intervenant dans (19). Ces résultats sont en accord complet avec ceux de Levine et Mc Quarrie. Au contact entre deux sphères ( $\varepsilon = 0,5$ ), on vérifie par récurrence la valeur de  $y_{(n)}$  :

$$y_{(n)} = \frac{2n}{n+1} \quad (21)$$

(si  $n$  tend vers l'infini,  $y$  tend vers 2,  $R^2/d$  vaut  $0,5R$ , et les images se rapprochent du point de contact). On en déduit :

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{(n)} &= (-1)^n \frac{1}{(n+1)^3} \Delta\mu_{(0)} \\ \frac{\alpha_T}{\alpha} &= 1 - \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} - \dots (-1)^{n+1} \frac{1}{n^3} + \dots = \\ &= \frac{3}{4} \zeta(3) = 0,90154 \end{aligned} \quad (22)$$

$\zeta(3)$  est la série de Riemann d'ordre 3 ;  $\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-s}$ .

**3. Calcul de  $\alpha_L$  d'un élément du couple.** — On considère deux sphères de centre  $C'$  (0, 0, 0) et  $C''$  ( $d$ , 0, 0), le champ extérieur est  $(E_0, 0, 0)$ . La distribution à l'ordre zéro est toujours  $\Delta\mu_0 = \varepsilon_0 \alpha E_0$  et crée dans la sphère voisine la distribution à l'ordre 1, celle-ci engendre à son tour la distribution à l'ordre 2, conformément aux méthodes dites par Yvon-Kirkwood que nous étendons au cas des sphères. L'axe  $C' C''$  est un axe de révolution et les charges et moments dipolaires des images électriques sont sur cet axe, les moments dipolaires lui étant colinéaires.  $E_0$  est

uniforme et colinéaire à  $C' C''$ , le plan médiateur de  $C' C''$  est tel qu'en deux positions symétriques les charges soient opposées, en particulier en deux positions symétriques les dipôles sont égaux. Donc au dipôle ( $\Delta\mu_{(n)}, 0, 0$ ) et à la charge  $\Delta q_{(n)}$  en position ( $r_{1(n)}, 0, 0$ ) sont associés un dipôle ( $\Delta\mu_{(n)}, 0, 0$ ) et une charge  $-\Delta q_{(n)}$  en ( $d - r_{1(n)}, 0, 0$ ).

Dans la situation A (potentiel d'une sphère non perturbée par sa voisine), une image électrique ainsi composée induit alors une distribution à l'ordre  $(n+1)$  représentée par son image :

$$\left. \begin{aligned} \Delta\mu_{(n+1)} &= \Delta\mu_{(n)} \left( \frac{R}{d - r_{1(n)}} \right)^3 \\ &\quad \text{en } (r_{1(n+1)}, 0, 0) \text{ et } (d - r_{1(n+1)}, 0, 0) \\ \Delta q_{(n+1)} &= \Delta\mu_{(n)} \frac{R}{(d - r_{1(n)})^2} + \\ &\quad + \Delta q_{(n)} \left( \frac{R}{d - r_{1(n)}} \right) \\ r_{1(n+1)} &= \frac{R^2}{d - r_{1(n)}} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Soit en utilisant les variables réduites

$$y_{(n)} = \frac{d \cdot r_{1(n)}}{R^2} \quad \text{et} \quad \Delta P_{(n)} = R \Delta q_{(n)} :$$

$$\left. \begin{aligned} y_{(n+1)} &= \frac{1}{1 - \varepsilon^2 y_{(n)}} \\ \Delta\mu_{(n+1)} &= \Delta\mu_{(n)} \cdot y_{(n+1)}^3 \cdot \varepsilon^3 \\ \Delta P_{(n+1)} &= \Delta\mu_{(n)} \cdot y_{(n+1)}^2 \cdot \varepsilon^2 + \Delta P_{(n)} \cdot y_{(n+1)} \cdot \varepsilon \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

On remarque que  $\Delta\mu_{(n+1)}$  et  $\Delta\mu_{(n)}$  ne représentent pas le moment dipolaire total  $\Delta\mu_s$  de la distribution à l'ordre  $(n+1)$  et  $n$ , compté en prenant pour origine le centre de la sphère. Celui-ci s'écrit :

$$\Delta\mu_{s(n)} = \Delta\mu_{(n)} + \Delta P_{(n)} \cdot y_{(n)} \cdot \varepsilon. \quad (25)$$

On retrouve aisément ce résultat en décomposant  $\Delta\mu_{(n)}$  en charges élémentaires et en appliquant les relations (7). Ainsi, dans la situation A le dipôle  $\Delta\mu_0$  en (0, 0, 0) et son symétrique en ( $d$ , 0, 0) engendrent à l'ordre 1 un dipôle et une charge en ( $r_{1(1)}, 0, 0$ ) et la distribution associée par symétrie en ( $d - r_{1(1)}, 0, 0$ ), cette distribution à l'ordre 1 induit à l'ordre 2..., etc... les relations entre les images successives étant données par (24). Dans la situation B ( $Q = 0$ ) qui est la situation intéressante pour notre problème, lorsqu'il apparaît une charge  $\Delta q_{(n)}$  en  $r_{1(n)}$ , il apparaît simultanément une charge de compensation  $-\Delta q_{(n)}$  au centre de la sphère. Ceci complique sensiblement les calculs, car si à l'ordre zéro on a un dipôle en (0, 0, 0) et pas de charge, à l'ordre 1 il apparaît deux charges : une en (0, 0, 0) et une en ( $r_{1(1)}, 0, 0$ ), à l'ordre 2, il apparaît trois charges : une en (0, 0, 0) une en ( $r_{1(1)}, 0, 0$ ) et une en ( $r_{1(2)}, 0, 0$ ), à l'ordre  $n$  on a  $n+1$  charges : en 0 ;  $r_{1(1)}, r_{1(2)}, r_{1(3)}, \dots$

$r_{1(n)}$ . La situation devient rapidement délicate car pour avoir une bonne précision, il faut traiter jusqu'à 5 000 images successives (lorsque les sphères sont proches), ce qui correspond à environ  $10^7$  charges réparties sur 5 000 positions. Aussi avons-nous préféré revenir au problème A et combiner deux problèmes notés 1 et 2 dans ce cadre, pour résoudre le problème recherché :

Le problème 1 correspond aux deux sphères soumises au champ  $\mathbf{E}_0$   $\Delta\mu_{(0)} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E}_0$ , calculant les  $\Delta\mu_{(n)}$ ,  $\Delta P_{(n)}$  et  $\Delta\mu_{s(n)}$  selon (24) et (25), on calcule le moment dipolaire et la charge totale  $+Q$  portée par une sphère, celle portée par l'autre est  $-Q$  :

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \sum_{n=0}^{\infty} \Delta\mu_{s(n)} \\ P_1 &= RQ = \sum_{n=1}^{\infty} \Delta P_{(n)}. \end{aligned} \tag{26}$$

Le problème 2, traité en parallèle, correspond à deux sphères interagissant non soumises à un champ extérieur et chargées avant interaction d'une charge  $q_{(0)}$  et  $-q_{(0)}$  choisies telles que numériquement  $q_{(0)} = 1/R$ , les sphères à grande distance sont au potentiel  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  et  $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  et maintenues à ce potentiel au cours du rapprochement. Les éq. (24) et (25) permettent de traiter ce problème en prenant comme conditions initiales :

$$\Delta\mu_{(0)} = 0 \quad \text{et} \quad \Delta P_{(0)} = 1.$$

On en déduit un moment dipolaire total  $\mu_2$  et une charge totale  $P_2/R$  :

$$\left. \begin{aligned} \mu_2 &= \sum \Delta\mu_s \\ P_2 &= \sum \Delta P_{(n)} \end{aligned} \right\} \tag{27}$$

Si l'on superpose les deux problèmes précédents (indiciés 1 et 2) en ajoutant à la distribution calculée en 1 celle calculée en 2 multipliée par  $-P_1/P_2$ , on obtient deux sphères de charges totales nulles soumises au champ  $\mathbf{E}_0$  : la distribution obtenue est celle qui correspond au problème dans la situation B recherchée. En particulier :

$$\mu_L = \mu_1 - \frac{P_1}{P_2} \cdot \mu_2. \tag{28}$$

Pour chaque valeur de  $\epsilon$ , l'ordinateur effectue simultanément pour les problèmes 1 et 2 le calcul des images, des moments et des charges à l'aide des expressions algorithmes (24) et (25), on en déduit  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  et, l'aide de (28),  $\mu_L$ . Les résultats numériques seront exposés par la suite. Au contact ( $\epsilon = 0,5$ ) la méthode proposée converge trop lentement ; il faut calculer algébriquement la valeur de  $\mu_L$ . L'expression (21) donne la position des images. Une discussion

détaillée des différentes images, lorsqu'on se limite à l'ordre  $q$ , fournit :

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \Delta\mu_{(0)} \left[ \sum_{n=1}^q \left\langle \frac{1}{n(n+1)} (S_n^q - C_n^q) + \frac{1}{n^3} \right\rangle \right] \\ P_1 &= \Delta\mu_0 \left( \sum_{n=1}^q \frac{1}{n(n+1)} S_n^q \right) \end{aligned} \right\} \tag{29}$$

où  $S_n^q$  et  $C_n^q$  sont définis par les relations :

$$\left. \begin{aligned} S_n^q &= \frac{1}{(n+1)} + \frac{1}{(n+2)} + \dots + \frac{1}{q} \\ C_n^q &= \frac{1}{(n+1)^2} + \frac{1}{(n+2)^2} + \dots + \frac{1}{q^2} \end{aligned} \right\} \tag{30}$$

On calcule de même :

$$\left. \begin{aligned} \mu_2 &= S_0^q - C_0^q \\ P_2 &= S_0^q \end{aligned} \right\}. \tag{31}$$

La combinaison (28) fournit :

$$\begin{aligned} \mu_L &= \frac{\Delta\mu_{(0)}}{\lim_{q \rightarrow \infty}} \times \\ &\times \left[ \sum_1^q \left\langle \frac{1}{n(n+1)} \left( \frac{S_n^q C_0^q - S_0^q C_n^q}{S_0^q} \right) + \frac{1}{n^3} \right\rangle \right] \end{aligned} \tag{32}$$

$S_0^q$  diverge et la limite de  $S_n^q/S_0^q$  est 1, on en déduit :

$$\mu_L = \Delta\mu_{(0)} \left\langle \sum_1^{\infty} \left( \frac{1}{n(n+1)} C_0^n + \frac{1}{n^3} \right) \right\rangle. \tag{33}$$

Modifiant l'ordre des sommations dans

$$\sum_1^{\infty} \frac{1}{n(n+1)} C_0^n,$$

on obtient :

$$\mu_L = \Delta\mu_{(0)} \times 2 \sum_1^{\infty} \frac{1}{n^3} = 2 \Delta\mu_{(0)} \zeta(3) \tag{34}$$

$\zeta(3)$  est la fonction de Riemann d'ordre 3.

Pour toutes les valeurs de  $\epsilon$ , on peut ainsi calculer une valeur de  $\alpha_L$  :

$$\alpha_L = \mu_L / \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \tag{35}$$

dont la valeur pour  $\epsilon = 0,5$  est  $2 \alpha \cdot \zeta(3) = 2,404 1 \dots \alpha$ .

Nous allons proposer une troisième méthode de calcul, plus proche de celle utilisée par Levine et Mc Quarrie utilisant les distributions multipolaires.

**4. Méthode des moments multipolaires : application au calcul de  $\alpha_L$ .** — On caractérise la distribution totale de charge ou plutôt son image électrique par ses moments multipolaires  $\pi'_p$  et  $\pi''_p$  (pour les sphères

S' et S'' distantes de  $d$ ), définis par les variables réduites sans dimension :

$$\begin{aligned} \pi'_p &= \frac{\sum q_i (r'_{i1})^p}{4 \pi \varepsilon_0 R^{p+2} E_0} \\ \pi''_p &= \frac{\sum q_i (r''_{i1} - d)^p}{4 \pi \varepsilon_0 R^{p+2} E_0}. \end{aligned} \quad (36)$$

Les considérations de symétrie développées plus haut montrent que :

$$\pi''_p = (-1)^{p+1} \pi'_p. \quad (37)$$

Nous écrivons le potentiel  $V$  en un point M (caractérisé par les distances  $r'$  et  $r''$  aux centres  $C'$  et  $C''$ ) en termes de contributions multipolaires. Celui-ci est valable à l'extérieur des sphères et par continuité sur celles-ci. Son expression est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{V}{E_0} &= -r'_1 + \\ &+ \sum_p \times \left[ (-1)^p \frac{R^{p+2}}{p!} \pi'_p \frac{\partial^p}{\partial r'^p} \left\langle \frac{1}{r'} + (-1)^{p+1} \frac{1}{r''} \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (38)$$

Soit  $\theta$  l'angle ( $C' M, C' C''$ ), si M est proche de S' ( $r' < d$ ) l'introduction des polynômes de Legendre  $P_p(\cos \theta)$  et le développement de  $1/r''$  à l'aide de ces polynômes en puissances successives de  $r'/d$ , permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{(-1)^p}{p!} \frac{\partial^p}{\partial r'^p} \left( \frac{1}{r'} \right) &= \frac{P_p(\cos \theta)}{r'^{p+1}} \quad (39) \\ \frac{(-1)^p}{p!} \frac{\partial^p}{\partial r'^p} \left( \frac{1}{r''} \right) &= \frac{1}{p!} \frac{\partial^p}{\partial d^p} \left( \frac{1}{r''} \right) = \\ &= \frac{1}{p!} \frac{\partial^p}{\partial d^p} \left( \sum_{q=0}^{\infty} \frac{r'^q}{d^{q+1}} P_q \cos \theta \right) \quad (40) \end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned} \frac{V}{E_0} &= -r' P_1 + \sum_p R^{p+2} \pi'_p \times \\ &\times \left\langle \frac{P_p}{r'^{p+1}} - \sum_{q=1}^{\infty} \frac{(p+q)!}{p! q!} \frac{r'^q}{d^{p+q+1}} P_q \right\rangle. \end{aligned} \quad (41)$$

Pour plus de simplicité, nous noterons désormais  $\pi_p$  le moment  $\pi'_p$ ;  $V$  tend vers zéro quand  $r'$  tend vers  $R$ , quel que soit  $\theta$ , on déduit alors de (41) :

$$-P_1 + \sum_{p,q} \left( P_p - \frac{(p+q)!}{p! q!} P_q \varepsilon^{(p+q+1)} \right) = 0. \quad (42)$$

Soit en projetant sur  $P_q$  (pour  $q \neq 0$ ) :

$$\pi_q = \delta_{1q} + \sum_p \varepsilon^{(p+q+1)} \frac{(p+q)!}{p! q!} \pi_p. \quad (43)$$

Soit en définissant : deux vecteurs  $(\pi)$  et  $(\pi)_{(0)}$  et une matrice  $(K)$  par les relations

$$(\pi) = \begin{pmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \vdots \\ \pi_q \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (\pi)_{(0)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad K_{pq} = \varepsilon^{(p+q+1)} \frac{(p+q)!}{p! q!} \quad (44)$$

l'équation (43) devient :

$$(\pi) = (\pi)_{(0)} + (K) (\pi). \quad (45)$$

C'est l'équation fondamentale qui permet de déterminer les  $\pi_p$  en puissances successives de  $\varepsilon$ ; ainsi on vérifie par récurrence que :

$$\left. \begin{aligned} \pi_1 &= 1 + 0(\varepsilon^3) \\ \pi_p &= (p+1) \varepsilon^{p+2} + 0(\varepsilon^{p+5}) \quad \text{si } p \neq 1 \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Nous sommes intéressés par le terme  $\pi_1$  qui exprime le moment dipolaire, que nous allons chercher à exprimer à l'ordre 15 en puissance de  $\varepsilon$  selon (43) :

$$\begin{aligned} \pi_1 &= 1 + 2 \varepsilon^3 \pi_1 + 3 \varepsilon^4 \pi_2 + 4 \varepsilon^5 \pi_3 \\ &+ 5 \varepsilon^6 \pi_4 + 6 \varepsilon^7 \pi_5 + 0(\varepsilon^{16}) \end{aligned} \quad (47)$$

si on néglige les moments quadrupolaires et les moments d'ordre plus élevés

$$(\pi_2 = \pi_3 = \pi_4 = \dots = 0),$$

on obtient pour  $\pi_1$  la valeur en théorie ponctuelle :

$$\begin{aligned} \pi_{1,p} &= \frac{1}{1 - 2 \varepsilon^3} = 1 + 2 \varepsilon^3 + 4 \varepsilon^6 + 8 \varepsilon^9 + \\ &+ 16 \varepsilon^{12} + 32 \varepsilon^{15} + 0(\varepsilon^{18}). \end{aligned} \quad (48)$$

Pour calculer au 15<sup>e</sup> ordre selon (47), il suffit d'écrire :

$$\begin{aligned} \pi_2 &= 3 \varepsilon^4 \pi_1 + 6 \varepsilon^5 \pi_2 + 10 \varepsilon^6 \pi_3 + 0(\varepsilon^{13}) \\ \pi_3 &= 4 \varepsilon^5 \pi_1 + 10 \varepsilon^6 \pi_2 + 0(\varepsilon^{12}) \\ \pi_4 &= 5 \varepsilon^6 \pi_1 + 0(\varepsilon^{11}) \\ \pi_5 &= 6 \varepsilon^7 \pi_1 + 0(\varepsilon^{12}). \end{aligned} \quad (49)$$

En classant les  $\pi_n$  en puissances successives de  $\varepsilon$  et en traitant ces équations par une méthode de perturbation, on aboutit à la valeur de  $\pi_1$  :

$$\begin{aligned} \pi_1 &= 1 + 2 \varepsilon^3 + 4 \varepsilon^6 + 9 \varepsilon^8 + 8 \varepsilon^9 + 16 \varepsilon^{10} + \\ &+ 36 \varepsilon^{11} + 41 \varepsilon^{12} + 118 \varepsilon^{13} + 144 \varepsilon^{14} \\ &+ 372 \varepsilon^{15} + 0(\varepsilon^{16}). \end{aligned} \quad (50)$$

Ce calcul est en pratique suffisant pour  $\varepsilon$  inférieur à 0,45; mais devient très médiocre au contact ( $\varepsilon=0,5$ ).

Ainsi pour  $\varepsilon = 0,455$  au 15<sup>e</sup> ordre  $\pi_1$  vaut 1,272 0, le calcul complet fournit 1,286 3. On remarque en rapprochant les éq. (48) et (50), que la correction introduite par les interactions est de l'ordre de  $2\varepsilon^3$ , la théorie exacte introduisant un terme correctif  $9\varepsilon^8$ , d'importance relative  $4,5\varepsilon^5$ , terme faible pour  $\varepsilon$  inférieur à 0,25. Pour des valeurs élevées de  $\varepsilon$ , le développement limite (50) ne contient que des termes positifs et sa convergence est très lente, ce qui explique les difficultés de calcul aux  $\varepsilon$  élevés. Pour déterminer les valeurs numériques de  $\pi_1$ , nous avons opéré avec un ordinateur, selon la méthode suivante : l'éq. (45) peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
 (\pi) &= \frac{(\pi)_{(0)}}{(U) - (K)} \\
 &= \langle U + (K) + (K)^2 + \\
 &\quad + (K)^3 + \dots + (K)^m + \dots \rangle (\pi)_{(0)} \quad (51)
 \end{aligned}$$

U est la matrice unité.

On peut définir une solution approchée, indicée  $m$ , par la relation :

$$(\pi)_{(m)} = \langle U + (K) + (K)^2 + \dots + (K)^m \rangle (\pi)_{(0)}. \quad (52)$$

La solution réelle étant  $\pi_{(\infty)}$ . Les solutions approchées obéissent à la relation itérative :

$$\pi_{(m)} = (\pi)_{(0)} + (K) (\pi)_{(m-1)}. \quad (53)$$

Itérant cette équation jusqu'à  $m = 200$  et tenant compte de matrices (K) de dimensions allant jusqu'à  $175 \times 175$  (on prend alors  $\pi_q = 0$  pour  $q \geq 176$ ), on a obtenu des valeurs de  $\pi_1$  (soit  $\alpha_L/\alpha$ ) rigoureusement en accord avec celles obtenues par les méthodes précédentes (images électriques), tout au moins pour  $\varepsilon$  inférieur ou égal à 0,499. Pour  $\varepsilon = 0,500$  ce calcul ne donne le résultat qu'à 10 % près, d'où l'intérêt de la méthode algébrique précédente.

**5. Récapitulation : hyperpolarisabilité d'un couple.** —

On peut caractériser l'hyperpolarisabilité d'une sphère appartenant à un couple accidentel par les termes  $\alpha_c$  et  $\delta$  traduisant les variations relatives des parts isotropes et anisotropes de la polarisabilité et définis par les relations :

$$\alpha_c = \frac{2\alpha_T + \alpha_L}{3\alpha} - 1, \quad \delta = \frac{\alpha_L - \alpha_T}{\alpha}. \quad (54)$$

Utilisant les expressions (20) et (50), on déduit :

$$\begin{aligned}
 \alpha_c &= 2\varepsilon^6 + 5\varepsilon^8 + 2\varepsilon^9 + \frac{28}{3}\varepsilon^{10} + 8\varepsilon^{11} + \\
 &\quad + 21\varepsilon^{12} + \frac{70}{3}\varepsilon^{13} + 64\varepsilon^{14} + 70\varepsilon^{15} + \dots \\
 \delta &= 3\varepsilon^3 + 3\varepsilon^6 + 6\varepsilon^8 + 9\varepsilon^9 + 10\varepsilon^{10} + 42\varepsilon^{11} + \\
 &\quad + 30\varepsilon^{12} + 142\varepsilon^{13} + 120\varepsilon^{14} + 453\varepsilon^{15} + \dots \quad (55)
 \end{aligned}$$

Ces développements limités sont suffisants pour  $\varepsilon$  inférieur à 0,45, au-delà il faut faire appel soit au calcul à l'ordinateur soit au calcul algébrique exposé ci-dessus. Les courbes correspondantes sont reportées sur les figures 1 et 2. A titre de référence nous avons reporté aussi les valeurs de  $\alpha_c$  et  $\delta$  en théorie ponctuelle complète ( $\alpha_{c,p}$ ,  $\delta_p$ ) et en théorie du 1<sup>er</sup> ordre ( $\alpha_{c1}$ ,  $\delta_1$ ) :

$$\alpha_{c1} = 0, \quad \delta_1 = 3\varepsilon^3. \quad (56)$$

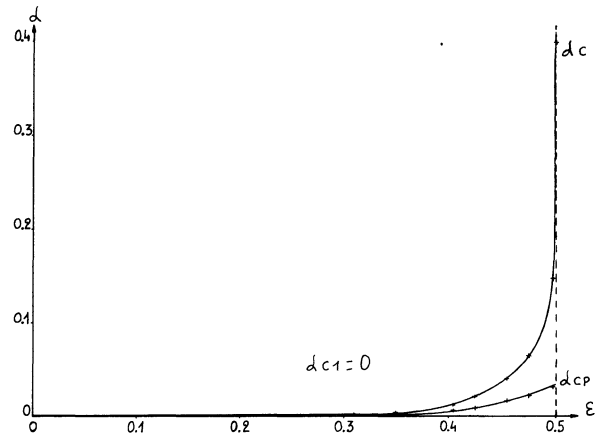


FIG. 1. — Hyperpolarisabilité moyenne d'une coupe de sphères en fonction de la distance mutuelle  $r$  ( $\varepsilon = R/r$ ).

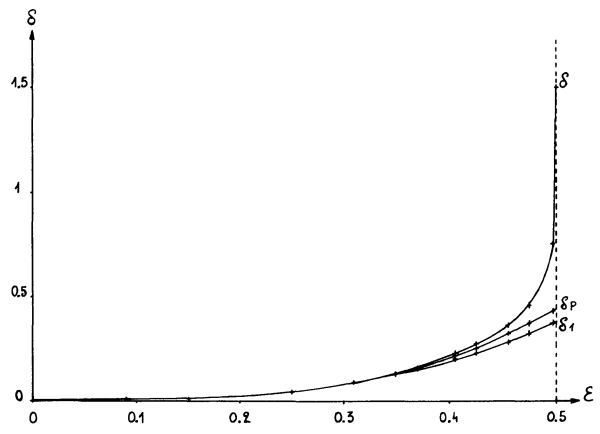


FIG. 2. — Anisotropie induite par collision dans un couple de sphères.

Les résultats sont identiques à ceux de Levine et Mc Quarrie (2). On remarque que la différence entre  $\delta$  et  $\delta_p$  est beaucoup moins grande qu'entre  $\delta_p$  et  $\delta_1$  ; on voit qu'il n'est pas nécessaire de pousser très loin la théorie ponctuelle : l'introduction des moments quadrupolaires et d'ordre supérieur dans le calcul des sphères conduit à des corrections bien supérieures. Nous avons montré (éq. (9)) que le moment dipolaire d'une sphère traduisait le champ régnant en son centre. Ainsi dans la situation transversale, le dipôle est  $\varepsilon_0 \alpha_T \mathbf{E}_0$  le champ externe induit la partie  $\varepsilon_0 \alpha \mathbf{E}_0$  de ce dipôle, le dipôle voisin induit  $(\varepsilon_0 \alpha_T \mathbf{E}_0) \cdot \varepsilon^3$  ; la partie induite par le champ créé par les moments



multipolaires de la sphère voisine autre que le moment dipolaire est alors :

$$\varepsilon_0 \alpha_T \mathbf{E}_0 - (\varepsilon_0 \alpha \mathbf{E}_0 + \varepsilon_0 \alpha_T \mathbf{E}_0 \varepsilon^3).$$

Si on compare ce moment au moment induit par la distribution voisine  $\varepsilon_0 \alpha_T \mathbf{E}_0 - \varepsilon_0 \alpha \mathbf{E}_0$  on peut définir un taux multipolaire  $\theta_T$  par la relation :

$$\theta_T = 100 \frac{\alpha_T(1 + \varepsilon^3) - \alpha}{\alpha_T - \alpha}. \quad (57)$$

Ceci correspond, selon (9) au rapport entre :

a) le champ créé en C' par la distribution multipolaire autre que dipolaire de S'',

b) le champ total créé en C' par la distribution de charge de S''.

En théorie ponctuelle ( $\alpha_{T,p} = \frac{\alpha}{1 + \varepsilon^3}$ ), ce taux est nul, il n'en est plus de même dans le calcul exact. De même, pour un champ  $\mathbf{E}_0$  longitudinal, on peut définir un taux  $\theta_L$  :

$$\theta_L = 100 \frac{\alpha_T(1 - 2\varepsilon^3) - \alpha}{\alpha_T - \alpha}. \quad (58)$$

Ce taux serait nul en théorie ponctuelle ( $\alpha_T = \frac{\alpha}{1 - 2\varepsilon^3}$ ). On voit (Fig. 3) que pour les faibles distances ( $\varepsilon > 0,3$ ) l'interaction des deux sphères n'est pas simplement de nature dipolaire, ceci explique que le moment dipolaire d'un couple puisse être très différent de celui calculé en théorie

ponctuelle et incite à ne pas limiter les phénomènes d'induction à des effets dipolaires. Très près du contact ( $\varepsilon = 0,499$ ), nous pouvons dresser (Tableau I) pour les différents  $\pi_q$  (classés selon la valeur de  $q$ ) les moments correspondants et la contribution  $E_q$  au centre de la sphère voisine, le champ extérieur étant pris comme référence ( $E_0 = 1$ ).

TABLEAU I

Multipôles et champs correspondants ( $\varepsilon = 0,499$ )

$q$	1	2	3	4	5	6
$\pi_q$	1,737 2	0,717 6	0,649 0	0,573 5	0,504 7	0,445 7
$E_q$	0,431 7	0,133 5	0,080 3	0,044 3	0,022 3	0,012 0

Les résultats de ces discussions sont reportés dans le tableau II.

**6. Hyperpolarisabilités et diffusion.** — Nous allons examiner les conséquences de ces hyperpolarisabilités sur la diffusion par un milieu formé de sphères en faible densité. Le champ local induit un moment dipolaire que l'on peut séparer en 3 parts selon la partie de la polarisabilité concernée ( $\alpha$ ,  $\alpha_c$ ,  $\alpha\delta$ ); les champs diffusés correspondent respectivement :

- à la diffusion Brillouin-Rayleigh,
- à une part des ailes de la diffusion polarisée,
- à une autre part de ces ailes et à la diffusion dépolarisée.

Nous utiliserons la définition usuelle pour la polarisation de la lumière incidente ( $V, H$ ) et pour la polarisation de la lumière diffusée ( $v, h$ ). Le plan

TABLEAU II

$\varepsilon =$	0,110 0	0,210 0	0,310 0	0,405 0	0,455 0	0,497 5	0,500 0 au contact
Type de théorie							
Ordre 1	0	0	0	0	0	0	0
Ordre 2 — Théorie ponctuelle							
$\alpha_c$ Tous ordres — Théorie ponctuelle	$0,354 \times 10^{-5}$	$0,171 \times 10^{-3}$	$0,177 \times 10^{-2}$	$0,882 \times 10^{-2}$	$0,177 \times 10^{-1}$	$0,303 \times 10^{-1}$	$0,312 \times 10^{-1}$
Tous ordres — Théorie des sphères	$0,354 \times 10^{-5}$	$0,173 \times 10^{-3}$	$0,183 \times 10^{-2}$	$0,954 \times 10^{-2}$	$0,199 \times 10^{-1}$	$0,358 \times 10^{-1}$	$0,370 \times 10^{-1}$
Ordre 1	$0,365 \times 10^{-5}$	$0,194 \times 10^{-3}$	$0,238 \times 10^{-2}$	$0,158 \times 10^{-1}$	$0,423 \times 10^{-1}$	0,154	0,402
Ordre 2 — Théorie ponctuelle	$0,399 \times 10^{-2}$	$0,277 \times 10^{-1}$	$0,893 \times 10^{-1}$	0,199	0,282	0,369	0,375
Tous ordres — Théorie des sphères	$0,399 \times 10^{-2}$	$0,280 \times 10^{-1}$	$0,920 \times 10^{-1}$	0,212	0,309	0,414	0,422
$\delta$ Tous ordres — Théorie ponctuelle	$0,399 \times 10^{-2}$	$0,280 \times 10^{-1}$	$0,922 \times 10^{-1}$	0,215	0,318	0,436	0,444
Tous ordres — Théorie des sphères	$0,399 \times 10^{-2}$	$0,280 \times 10^{-1}$	$0,930 \times 10^{-1}$	0,226	0,366	0,754	$0,150 \times 10^1$
Tous ordres — Théorie ponctuelle	0	0	0	0	0	0	0
$\theta_L$ Tous ordres — Théorie des sphères	$0,741 \times 10^{-2}$	0,199	$0,155 \times 10^1$	$0,714 \times 10^1$	$0,153 \times 10^{+2}$	$0,378 \times 10^{+2}$	$0,571 \times 10^2$
Tous ordres — Théorie ponctuelle	0	0	0	0	0	0	0
$\theta_T$ Tous ordres — Théorie des sphères	$-0,495 \times 10^{-2}$	-0,134	$-0,104 \times 10^1$	$-0,457 \times 10^1$	$-0,873 \times 10^2$	$-0,140 \times 10^{+2}$	$-0,144 \times 10^{+2}$

$\alpha_c$  : écart relatif de la polarisabilité moyenne à celle d'une sphère isolée ;

$\delta$  : terme relatif d'anisotropie collisionnelle ;

$\theta$  : contribution quadripolaire et d'ordre supérieur au champ total créé par une sphère sur l'autre. ( $\theta_L$  : longitudinal,  $\theta_T$  : transversal).

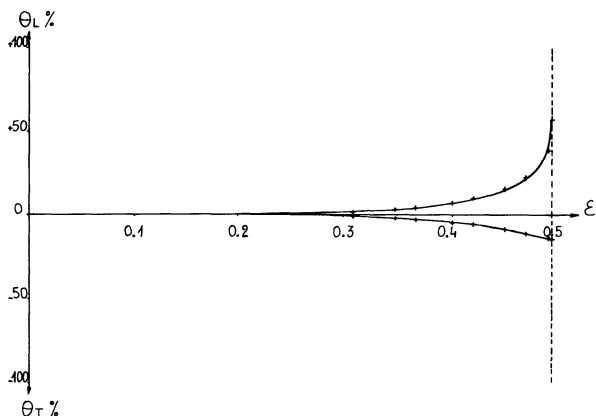


Fig. 3. — Contribution non dipolaire au champ créé par une sphère sur sa voisine.

de diffusion étant horizontal;  $V, v$  désignent une polarisation verticale;  $H, h$  une polarisation horizontale. On a ainsi une composante polarisée  $Vv$  (dont les ailes sont notées  $VvA$ ) et trois composantes dépolarisées  $Hv, Vh, Hh$ . Les intensités de ces dernières sont égales à la limite (justifiées en optique) d'interactions de portée courte devant la longueur d'onde excitatrice. Une statistique traditionnelle sur la distribution angulaire des couples de sphères permet d'écrire :

$$\begin{aligned} Vv &= f \cdot n \\ VvA &= 2 \cdot f \cdot n \cdot \left\langle \alpha_c^2 + \frac{4}{45} \delta^2 \right\rangle \\ Vh &= 2 \cdot f \cdot n \cdot \left\langle \frac{\delta^2}{15} \right\rangle \end{aligned} \quad (59)$$

$f$  est une constante pour une intensité excitatrice donnée et un état physique donné,  $n$  la densité de sphère. Les crochets  $\langle \rangle$  désignent une moyenne sur la distribution radiale (représentée par la fonction  $g(r)$ ). On a ainsi :

$$\langle \delta^2 \rangle = \int ng(r) \delta^2 4 \pi r^2 dr. \quad (60)$$

A très basse densité pour des sphères rigides :

$$\left. \begin{aligned} g(r) &= 0 \quad \text{si } r < 2R \\ g(r) &= 1 \quad \text{si } r > 2R \end{aligned} \right\}. \quad (61)$$

Le facteur 2 intervenant pour  $VvA$  et  $Vh$  traduit les interférences constructives entre les deux éléments d'un couple. Si on introduit la valeur de  $\alpha$ , ( $\alpha = 4 \pi R^3$ ) et la définition de  $\varepsilon$ , ( $\varepsilon = R/r$ ), les éq. (59), (60) et (61) deviennent :

$$\left. \begin{aligned} Vv &= f \cdot n \\ VvA &= f \cdot n^2 \cdot \frac{2}{45} \times \int_0^{1/2} (45 \alpha_c^2 + 4 \delta^2) \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^4} \\ Vh &= f \cdot n^2 \cdot \frac{2}{45} \times \int_0^{1/2} 3 \delta^2 \cdot \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^4} \end{aligned} \right\}. \quad (62)$$

Les valeurs des intégrales correspondantes ont été évaluées à l'ordinateur

$$3 \int_0^{1/2} \delta^2 \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^4} = 1,739 \quad (63)$$

$$\int_0^{1/2} (45 \cdot \alpha_c^2 + 4 \cdot \delta^2) \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^4} = 2,626. \quad (64)$$

Ces valeurs sont à comparer à celles obtenues en théorie ponctuelle; alors :

$$\alpha_{L,p} = \frac{\alpha}{1 - 2 \varepsilon^3}, \quad \alpha_{T,p} = \frac{\alpha}{1 + \varepsilon^3}$$

et on déduit :

$$\delta_p = \frac{3 \varepsilon^3}{(1 - 2 \varepsilon^3)(1 + \varepsilon^3)}, \quad \alpha_{c,p} = \frac{2 \varepsilon^6}{(1 - 2 \varepsilon^3)(1 + \varepsilon^3)}$$

$$3 \int_0^{1/2} \delta_p^2 \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^4} = \frac{7}{9} + \frac{4}{3} \text{Ln} \frac{3}{2} = 1,318 40$$

$$\begin{aligned} \int_0^{1/2} (45 \alpha_{c,p}^2 + 4 \delta_p^2) \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^4} &= \\ &= \frac{1}{9} \left( 26 - 24 \text{Ln} \frac{3}{2} \right) = 1,807 65. \end{aligned}$$

En théorie d'ordre 1, les valeurs correspondantes de  $\delta_1$  et  $\alpha_{c1}$  sont  $3 \varepsilon^3$  et 0 et les intégrales correspondantes égales à  $\frac{9}{8}$  et 0. Le rapport  $\eta_A = V_h/V_{vA}$ , qui représente le taux de dépolarisation des ailes du signal diffusé pour une excitation verticale, est voisin de  $\frac{3}{4}$ , tant que  $\langle \alpha_c^2 \rangle$  reste faible devant  $\langle \delta^2 \rangle$  :

$$\eta_A = \frac{3 \langle \delta^2 \rangle}{45 \langle \alpha_c^2 \rangle + 4 \langle \delta^2 \rangle}. \quad (65)$$

Ceci est rigoureusement réalisé par un calcul du premier ordre ( $\alpha_c = 0$ ), assez bien réalisé en théorie ponctuelle ( $\eta_{A,p} = 0,73$ ), mais n'est plus correct dans un calcul exact ( $\eta_A = 0,65$ ).

On définit un taux de dépolarisation  $\eta$  du rayonnement diffusé pour une excitation verticale par le rapport  $Hv/Vv$  :

$$\eta = \frac{2}{45} \alpha n \times \int_0^{1/2} (3 \delta^2) \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^4}. \quad (66)$$

Utilisant les valeurs de l'intégrale calculée dans les différents cas, on peut dresser le tableau III, reportant les valeurs de  $\eta$  calculées dans les diverses théories

et leurs comparaisons avec la valeur de  $\eta$  calculée au premier ordre ( $\eta_1$ ) :

TABLEAU III

*Dépolarisation de la lumière diffusée*

Types de théorie	Grandeur calculée	1 <sup>er</sup> Ordre	Ponctuelle	Exacte
—	—	—	—	—
	$\eta_A$	0,75	0,73	0,65
	$\eta$	0,050 0 $n\alpha$	0,058 6 $n\alpha$	0,077 3 $n\alpha$
	$\eta/\eta_1$	1,000	1,172	1,546

Nous voyons que, plus la théorie est raffinée, plus le taux de dépolarisation est élevé; en calcul exact, le résultat est de 55 % supérieur à celui prévu au 1<sup>er</sup> ordre. Or les prévisions théoriques du 1<sup>er</sup> ordre sont déjà supérieures aux résultats expérimentaux (voir par exemple [23]). Ceci confirme qu'on n'a pas le droit de négliger l'influence des déformations atomiques sur les collisions dont notre modèle (atomes assimilés à des sphères rigides) ne tient pas compte. La valeur mesurée de  $\eta_A$  est voisine de 0,75 [15] et [24], indiquant que  $\alpha_c$  reste très faible devant  $\delta$ , la valeur 0,65 obtenue dans un calcul rigoureux pour des sphères, n'est donc pas vérifiée. Tout ceci montre que les effets des déformations conduisent à une réduction importante de  $\alpha_c$  et  $\delta$ .

7. **Conclusions.** — On peut tirer trois conclusions :

- les méthodes proposées permettent de calculer la polarisation du modèle proposé,
- le modèle ne représente pas correctement la réalité physique,
- les effets multipolaires autres que dipolaires peuvent être importants.

Nous allons développer ces points :

a) Nous avons montré dans le cadre du problème physique étudié, que l'on pouvait généraliser (à l'aide des images électriques) les méthodes de Yvon-Kirkwood. De plus, nous avons proposé une méthode utilisant les développements multipolaires, qui sont les indices physiques des dimensions atomiques. Ces méthodes sont en bon accord mutuel et permettent de retrouver les calculs de Levine et Mc Quarrie.

b) A l'amélioration des conditions de calcul par rapport à un calcul du premier ordre, correspond une forte détérioration de l'accord avec les résultats expérimentaux. Ceci montre le caractère inacceptable de l'hypothèse d'atomes indéformables en cours de collisions et l'importance des effets de distorsion dans ce cas (le modèle assimilait des atomes à des sphères rigides indéformables). La nécessité de mieux connaître les mécanismes des interactions à courte portée est encore confirmée par le fait que la théorie ponctuelle et la théorie exacte des sphères — qui ne donnent pas des résultats très différents pour les interactions à longue portée ( $\varepsilon < 0,33$  soit  $r > 3 R$ ) — conduisent à des résultats très différents près du contact ( $0,5 > \varepsilon > 0,4$ ) et prévoient globalement des caractéristiques très différentes pour la diffusion dépolarisée (différence de plus de 30 % pour  $\eta$ ).

c) En théorie ponctuelle de Yvon, on néglige les moments multipolaires autres que dipolaires — ceci revient à supposer nuls  $\theta_L$  et  $\theta_T$  ce qui conduit pour les sphères à des prédictions très différentes de celles d'un calcul complet (cf. Tableau III). Il est intéressant de noter que, même dans le cadre d'une théorie de type D.I.D., il n'est pas possible d'omettre les effets quadrupolaires et d'ordre supérieur. Ces effets qui ne sont usuellement pas pris en considération peuvent être importants.

**Bibliographie**

- [1] YVON, J., *Actualités Scientifiques et Industrielles* (Hermann et Cie, Paris), 1937, n° 542 et 543.
- [2] LEVINE, M. B. et MC QUARRIE, D. A., *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 4181.
- [3] EINSTEIN, A., *Annln der Phys.* **33** (1901) 1275.
- [4] SMOLUCHOWSKI, M., *Annln der Phys.* **25** (1908) 205.
- [5] FIXMAN, M., *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 2074.
- [6] BUCKINGHAM, A. D. et STEPHEN, M. J., *Trans. Faraday Soc.* **53** (1957) 884.
- [7] KIELICH, S., *Acta Phys. Pol.* **19** (1960) 149.
- [8] THIBEAU, M., OKSENGORN, B. et VODAR, B., *J. Physique* **29** (1968) 287.
- [9] JANSEN, L. et MAZUR, P., *Physica* **21** (1955) 193.
- [10] MAZUR, P. et JANSEN, L., *Physica* **21** (1955) 208.
- [11] MAZUR, P. et MANDEL, M., *Physica* **22** (1955) 289.
- [12] MANDEL, M. et MAZUR, P., *Physica* **22** (1955) 299.
- [13] THIBEAU, M., Thèse Paris, 1970.
- [14] LEVINE, H. B. et BIRNBAUM, G., *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 439.
- [15] MC TAGUE, J. P. et BIRNBAUM, G., *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 661.
- [16] BUCKINGHAM, A. D. et DUNMUR, D. A., *Trans. Faraday Soc.* **64** (1968) 1778.
- [17] ALDER, B. J., WEIS, J. J. et STRAUSS, M. L., *Phys. Rev. A* **7** (1973) 281.
- [18] LALLEMAND, P., *J. Physique* **33** (1971) C-1 258.
- [19] DUPRÉ, D. B. et MC TAGUE, J. P., *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 2024.
- [20] O'BRIEN, E. F., GUTSCHICK, V. P. et MC KOY, V. et MC TAGUE, J. P., *Phys. Rev. A* **8** (1973) 690.
- [21] BUCKINGHAM, A. D., MARTIN, P. H. et WATTS, R. S., *Chem. Phys. Lett.* **21** (1973) 186.
- [22] BUCKINGHAM, A. D. et WATTS, R. S., *Mol. Phys.* **26** (1973) 7.
- [23] MC TAGUE, J. P., ELLENSON, W. D. et HALL, L. M., *J. Physique* **33** (1972) C-1240.
- [24] GORNALL, W. S., HOWARDLOCK, H. E., STOICHEFF, B. P., *Phys. Rev. A* **5** (1970) 1288.