

N° d'ordre 166

50 376

1968

19

50.376

1968

19

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de Docteur Ès-Sciences Physiques

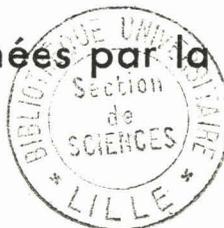
par

PIERRE SMET

*

1^{re} THÈSE : Contribution à la théorie quantique du pouvoir
rotatoire magnétique des molécules
(Effet Faraday)

2^{me} THÈSE : Propositions données par la Faculté.



Soutenues le Février 1968, devant la Commission d'Examen

M. WERTHEIMER	Président
M. TILLIEU	Examinateur
M. FOURET	Examinateur
M. DAUDEL	Invité

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN M. DEFRETIN

ASSESEURS : M. HEUBEL

M. LEBRUN

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT	MM. FLEURY	MM. PARISELLE
BEGHIN	P. GERMAIN	PASCAL
BROCHARD	KAMPE DE FERIET	PAUTHENIER
CAU	LAMOTTE	ROIG
CHAPPELON	LELONG	ROSEAU
CHAUDRON	KOURGANOFF	ROUBINE
CORDONNIER	Mme LELONG	ROUELLE
DEHEUVELS	MM. MAZET	WIEMAN
DEHORNE	A. MICHEL	ZAMANSKI
DOLLE	NORMANT	

PROFESSEURS

MM. BACCHUS	Astronomie et Calcul Numérique
BEAUFILS	Chimie Générale
BECART	Physique
BLOCH	Psychophysiologie
BONTE	Géologie Appliquée
BOUGHON	Mathématiques

MM. BOURIQUET	Botanique
CELET	Géologie Générale
CONSTANT	Radioélectricité
CORSIN	Paléobotanique
DECUYPER	Mathématiques
DEDECKER	Mathématiques
DEFRETIN	Laboratoire Biologie Maritime de WIMEREUX
DEHORS	Physique Industrielle
DEFLATTRE	Géologie Générale
DELEAU	Géologie et Minéralogie
DELHAYE	Chimie Physique et Minérale Ier Cycle
DESCOMBES	Mathématiques
DURCHON	Zoologie
FOURET	Physique
GABILLARD	Radioélectricité
GLACET	Chimie Organique
GONTIER	Mécanique des Fluides
HEIM DE BALSAC	Zoologie
HEUBEL	Chimie Minérale
HOCQUETTE	Botanique
LEBEGUE	Botanique C.S.U. AMIENS
Mme LEBEGUE	Physique C.S.U. AMIENS
M. LEBRUN	Radioélectricité
Mlle LENOBLE	Physique
MM. LIEBAERT	I.U.T.
LINDER	Botanique
LUCQUIN	Chimie Physique - Département de Chimie
MARION	Chimie C.S.U. AMIENS
MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle MARQUET	Mathématiques
MENNESSIER	Géologie C.S.U. AMIENS
MONTARIOL	Chimie Minérale Appliquée
MONTREUIL	Chimie Biologique

MM.	MORIAMEZ	Physique
	MOUVIER	Chimie SAINT-QUENTIN
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie et Minéralogie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Zoologie
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques
MM.	TILLIEU	Physique Théorique
	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée - E.N.S.C.L.
	VAZART	Botanique AMIENS
	VIVIER	Zoologie C.S.U. AMIENS
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique Générale

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	ATTELA	Mathématiques Appliquées
	BELLET	Physique
	BENABOU	Mathématiques
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHERRUAULT	Mathématiques
	CHEVALIER	Mathématiques C.S.U. AMIENS
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale II
Mme	DIXMIER	Mathématiques AMIENS
Mme	DRAN	Chimie Organique Ier Cycle

MM.	GOUDMAND	Chimie Physique
	GUILBAUT	Département de Biologie et Physiologie Animale
	GUILLAUME	Botanique
	HANGAN (Associé)	Mathématiques
	HENRY	Physique AMIENS
	HERZ	Calcul Numérique
	HEYMAN	Physique C.S.U. AMIENS
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	JOLY	Zoologie C.S.U. AMIENS
	LABLACHE-COMBIER	Chimie Générale
	LACOSTE	Botanique
	LAMBERT	Physique SAINT-QUENTIN
	LANDAIS	Chimie Organique III
	LEHMANN	Mathématiques
Mme	LEHMANN	Mathématiques
	LOUCHEUX	Chimie
	MAES	Physique
	METTETAL	Zoologie AMIENS
	MONTEL	Physique C.S.U. VALENCIENNES
	NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques SAINT-QUENTIN
	PANET	Electromécanique
	PARSY	Mathématiques AMIENS
	SAADA	Physique
	SEGARD	Chimie Biologique
	TUDO	Chimie Minérale Appliquée C.S.U. AMIENS
	VAILLANT	Mathématiques
	VIDAL	Physique Industrielle
Mme	ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETAIRE GENERAL.- ATTACHE PRINCIPAL :

M. L E G R O S

A MES PARENTS

CONTRIBUTION A LA THEORIE QUANTIQUE
DU POUVOIR ROTATOIRE MAGNETIQUE DES MOLECULES
(EFFET FARADAY)

- o o o -

I N T R O D U C T I O N

Une substance quelconque soumise à un champ magnétique acquiert des propriétés optiques particulières. Lorsque le milieu magnétisé est traversé par un faisceau lumineux polarisé rectilignement, se propageant parallèlement à la direction du champ magnétique, on observe une rotation du plan de polarisation : c'est l'effet FARADAY ou pouvoir rotatoire magnétique.

Pour une direction de propagation de la lumière perpendiculaire au champ magnétique, la substance, supposée naturellement isotrope, devient birefringente et se comporte comme un milieu uniaxe ; c'est l'effet COTTON-MOUTON

Citons également un troisième effet magnéto-optique qui consiste en une modification de l'état de polarisation d'une onde lumineuse réfléchie sur la surface d'une substance ferromagnétique soumise à un champ magnétique ; ce phénomène est appelé effet magnéto-optique de KERR. Il ne faut pas le confondre avec l'effet KERR ou birefringence électrique qui est l'analogue électrique de l'effet COTTON-MOUTON.

L'effet FARADAY, que nous étudierons dans ce travail, a été observé dans les gaz, les liquides, les cristaux, les milieux ferromagnétiques et, plus récemment, dans les semi-conducteurs. Nous nous limiterons ici au cas des molécules diamagnétiques dans un état physique peu condensé.

L'effet FARADAY d'une substance déterminée peut être étudié de deux points de vue différents. D'une part, on considère les propriétés du spectre optique de la molécule, en présence d'un champ magnétique : c'est la dispersion rotatoire magnétique. D'autre part, on calcule les grandeurs caractérisant la rotation du plan de polarisation d'une onde électromagnétique de fréquence très différente des fréquences d'absorption de la molécule. Nous nous attacherons ici au deuxième point de vue.

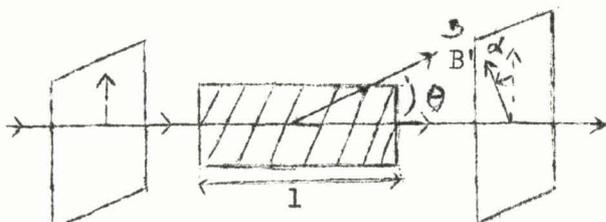
Après avoir rappelé les premières interprétations du phénomène et les théories quantiques existantes, nous appliquerons la méthode de variation - perturbation à notre problème et conduirons le calcul à son terme pour la molécule d'hydrogène, l'eau et les premiers hydrocarbures saturés.

C H A P I T R E I

GENERALITES ET TRAVAUX ANTERIEURSA - Premières expériences, lois fondamentales, définitions.

Le pouvoir rotatoire magnétique fut découvert en 1845 par FARADAY (1). Son expérience initiale, effectuée sur une plaque de verre fut améliorée et étendue à divers liquides et solides ; cela lui permit d'énoncer les premières lois du phénomène. Ces lois, complétées par VERDET (2) de 1854 à 1858, sont les suivantes :

1^o - La rotation α du plan de polarisation d'un faisceau



lumineux polarisé rectilignement, traversant une épaisseur l de substance soumise à un champ magnétostatique uniforme d'intensité B' est donnée par la formule suivante :

$$\alpha = V l B' \cos \theta \quad (1)$$

où θ représente l'angle que fait la direction de propagation du faisceau lumineux avec celle du champ magnétique et V , appelée constante de VERDET est caractéristique de la substance étudiée.

2^o - Le sens de la rotation, dans le plan d'onde, est déterminé par le sens du champ magnétique et ne dépend nullement du sens de propagation du faisceau lumineux. Contrairement à ce qui se passe pour le pouvoir rotatoire naturel, la rotation est multipliée lorsqu'on fait subir au faisceau lumineux plusieurs aller-retours dans la substance magnétisée. Cette propriété est utilisée pour augmenter la sensibilité des mesures de la constante de VERDET des milieux ayant un faible pouvoir rotatoire magnétique et pour éliminer la contribution du pouvoir rotatoire naturel lors de l'étude de l'effet FARADAY de substances optiquement actives.

..//..

Pour la plupart des corps, le pouvoir rotatoire magnétique est dit positif, c'est-à-dire que la rotation s'effectue dans le sens du courant produisant le champ magnétique. VERDET a montré qu'il existait, néanmoins, un certain nombre de substances produisant un effet inverse, dit négatif. On observe cela pour des molécules paramagnétiques.

La constante de VERDET suffit à caractériser le pouvoir rotatoire magnétique d'une substance mais, il est intéressant d'introduire quelques grandeurs dérivées qui sont parfois utilisées :

- le pouvoir rotatoire magnétique spécifique

$$[V] = \frac{V}{d} \quad (2)$$

obtenu en divisant la constante de VERDET par la masse spécifique de la substance.

- le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire

$$[V]_M = [V] \cdot M \quad (3)$$

déduit du pouvoir rotatoire spécifique par multiplication par la masse moléculaire M.

- la rotativité magnétique moléculaire

$$[\Omega]_M = [V]_M \cdot \frac{9 n_o}{(n_o^2 + 2)^2} \quad (4)$$

Comme nous le verrons par la suite, l'expression de la constante de VERDET V contient en facteur le terme $\frac{9 n_o}{(n_o^2 + 2)^2}$, par conséquent, la rotativité magnétique moléculaire $[\Omega]_M$ sera indépendante de l'indice de réfraction moyen n_o . $[\Omega]_M$ possède également l'avantage d'être indépendante de l'état physique de la substance étudiée.

..//..

..//..

- Dans la littérature, on rencontre également la rotation moléculaire, relative à celle de l'eau.

$$P_M = \frac{[V]_M}{[V]_{H_2O}} \quad (5)$$

Propriétés d'additivité, systématiques, expérimentales

Les propriétés additives de l'effet FARADAY ont été mises en évidence dès les premières études du phénomène.

Dans ses travaux fondamentaux, VERDET (2) établit que le pouvoir rotatoire magnétique spécifique d'un mélange de substances sans interactions pouvait être déduit des pouvoirs rotatoires magnétiques spécifiques des constituants par la relation suivante :

$$[V]_{\text{mélange}} = \sum_k [V]_k \cdot p_k \quad (\text{avec } \sum_k p_k = 1 \text{ g})$$

L'existence de propriétés d'additivité, par rapport aux atomes ou aux liaisons constituant une molécule déterminée, pour certaines grandeurs physiques telles que les réfractivités et les susceptibilités diamagnétiques et l'obtention de systématiques a conduit divers chercheurs à étendre ces résultats à l'effet FARADAY. Après les travaux préliminaires de PERKIN (3), BHATNAGAR et MATHUR (4), et de MALLEMANN (5), GALLAIS, LABARRE, LAURENT et VOIGT (6) édifièrent une systématique de la rotation magnétique. A partir des rotations moléculaires d'un ensemble de molécules, ils obtinrent les valeurs des rotations de la plupart des liaisons chimiques.

De même que GUY et TILLIEU (7) justifièrent partiellement la systématique expérimentale des susceptibilités diamagnétiques édiflée par PASCAL, PACAULT et HOAREAU (8), nous établirons les fondements théoriques de l'additivité du pouvoir rotatoire magnétique.

B - Premières interprétations et théories classiques

Les premières tentatives d'interprétation de l'effet FARADAY ont naturellement été guidées par l'analogie avec le pouvoir rotatoire naturel.

..//..

AIRY (9) et VERDET (2) appliquèrent au pouvoir rotatoire magnétique la théorie proposée par FRESNEL pour l'activité optique naturelle, qui consiste à dire que l'onde plane incidente, polarisée rectilignement, se décompose en deux ondes polarisées circulairement en sens inverse, se propageant dans le milieu avec des vitesses différentes.

Cette idée fut confirmée par diverses expériences, réalisées d'abord par RIGHI (10) et H.BECQUEREL (11) en 1878 et surtout par BRACE (12) en 1901.

L'étude de la dispersion rotatoire magnétique, après des comparaisons infructueuses avec la dispersion rotatoire naturelle, a été effectuée par analogie avec la dispersion de l'indice de réfraction; diverses formules très approximatives reliant la constante de VERDET à l'indice de réfraction ont été proposées par VERDET (13) et H.BECQUEREL (14).

La découverte de l'effet ZEEEMAN, apparenté à l'effet FARADAY, inspira à H.BECQUEREL en 1897 (15) une théorie qui le conduisit à la fameuse formule qui porte son nom :

$$V = \frac{e}{2 mc^2} \lambda \frac{dn}{d\lambda} \quad (6)$$

La première théorie électronique, basée sur l'existence de particules chargées dans la molécule, a été proposée par DRUDE (16) en 1900. Il aboutit à diverses formules de l'indice de réfraction et de la constante de VERDET; d'abord :

$$V = n \left(\frac{a'}{\lambda^2} + \frac{b'}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \right) \quad (7)$$

puis ensuite :

$$V = \frac{1}{n} \left[\frac{a'}{\lambda^2} + \frac{b' \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \right] \quad (8)$$

La connaissance des relations de dispersion de l'indice de réfraction (relations de DRUDE et de KETTELER-HELMHOLTZ) permit à RICHARDSON (17) d'utiliser la formule de BECQUEREL pour obtenir l'expression suivante de la constante de VERDET :

$$V = \frac{1}{n} \sum_k \frac{K \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_k^2)^2} \quad (9)$$

(où λ_k $k = 1, 2, \dots$ désignent les longueurs d'onde des vibrations propres de la molécule)

Après l'apparition de la théorie des électrons de LORENTZ, divers auteurs (DORFMAN (18), HERZFELD (19), FRENKEL (20), LADENBURG (21)) ont étudié le mouvement des électrons élastiquement liés, soumis simultanément à une onde lumineuse et à un champ magnétostatique.

Ces calculs, généralisant la théorie classique de la dispersion, ont conduit à l'expression de deux indices de réfraction différents pour des vibrations polarisées circulairement à droite et à gauche.

Citons également les travaux de MALLEMANN (5) qui, dans le cadre de la théorie classique des électrons a exprimé la rotativité moléculaire en fonction des réfractivités des atomes constituant la molécule, par la formule suivante :

$$[\alpha]_M = \frac{\pi}{2 N e \lambda^2} \sum_A \frac{[R]_A^2}{p_A} \quad (10)$$

où $[R]_A$ désigne la réfractivité de l'atome A contenant p_A électrons optiques.

C - Théories quantiques

Avec le mécanisme quantique, apparurent de nouvelles tentatives d'interprétation du pouvoir rotatoire magnétique.

Après les travaux préliminaires de LADENBURG (22), DARWIN et WATSON (23) et KRONIG (24) établirent des expressions de la rotation magnétique à partir de la formule fournie par KRAMERS et HEISENBERG pour le moment électrique induit dans une molécule par une onde électromagnétique.

ROSENFELD (25) en fit la discussion dans le cas d'atomes paramagnétiques ayant une structure normale de multiplet ; il étudia la dépendance de la constante de VERDET par rapport à la température et son comportement par des raies d'absorption et des raies de ZEEMAN.

Dans leur livre fondamental de mécanique quantique, BORN et JORDAN (26) présentèrent un calcul complet de l'expression de la rotation magnétique. Ces auteurs procédèrent en deux étapes : étudiant d'abord la seule action d'un champ magnétique sur un atome, ils en déduisirent les fonctions d'ondes perturbées et les éléments matriciels de l'opérateur moment dipolaire électrique \vec{P} . Puis perturbant le système précédent par le champ électrique d'une onde lumineuse de fréquence angulaire ω , ils calculèrent l'expression du moment dipolaire induit à l'aide de la théorie des perturbations dépendant du temps ; cela leur permit d'obtenir la relation entre les vecteurs champ et excitation électriques et de résoudre les équations de MAXWELL. Ils trouvèrent finalement l'expression suivante de la constante de VERDET pour un atome dans un état singulet :

$$V = - \frac{4\pi r_0^3 e \omega^2}{3 n m c^2 \pi} \sum_l \frac{|\langle \psi_0^{(l)} | \vec{P} | \psi_0^{(0)} \rangle|^2 (\omega_l - \omega_0)}{[(\omega_0 - \omega_l)^2 - \omega^2]^2} \quad (11)$$

SERBER (27) étendit les résultats précédents aux molécules para ou diamagnétiques et proposa la formule suivante :

$$V = \sum_{n'} \left\{ \frac{V^2 A(n, n')}{(V_{nn'}^2 - V^2)^2} + \frac{V^2 B(n, n')}{V_{nn'}^2 - V^2} + \frac{V^2 C(n, n')}{V_{nn'}^2 - V^2} \right\} \quad (12)$$

Citons également les travaux de CARROLL (28) qui étudia particulièrement les molécules diatomiques, et plus récemment de TOBIAS et ^{KAYE} ~~RUN~~ MANN (29) et de GOOSSENS (30).

En 1962, GROENEWEGE (31) a publié un important article dans lequel il reprend la théorie générale de la rotation magnéto-optique des molécules diamagnétiques. Contrairement à ses prédécesseurs, il a étudié simultanément la perturbation par le champ magnétostatique et par l'onde électromagnétique et il tient compte de la présence d'un moment dipolaire magnétique induit. La théorie des perturbations dépendant du temps de DIRAC lui permet d'obtenir les fonctions d'onde de la molécule perturbée en fonction des champs.

..//..

Ensuite, suivant un processus que nous utiliserons dans notre travail, il calcule les moyennes quantiques des opérateurs moments dipolaires, électrique et magnétique \vec{P} et \vec{M} , puis leur moyenne statistique sur toutes les orientations de la molécule. Il obtient finalement les développements suivants des moments électrique et magnétique macroscopiques induits en fonction des champs électrique et magnétique \vec{E} et \vec{B} de l'onde lumineuse et du champ magnétostatique \vec{B}'

$$\vec{P}_M = \gamma \epsilon (\alpha \vec{E} + \beta \vec{B} + \eta \vec{E} \wedge \vec{B}' + \delta \vec{B} \wedge \vec{B}') \quad (I3-1)$$

$$\vec{M}_M = \gamma \epsilon (\chi \omega \vec{B} + \chi^0 \vec{B}' - \beta \vec{E} + \xi \vec{B} \wedge \vec{B}' - \delta \vec{E} \wedge \vec{B}') \quad (I3-2)$$

Etudiant la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu caractérisé par les relations (I3) (voir appendice), GROENEWEGE montre que la constante de VERDET d'une molécule diamagnétique peut être exprimée en fonction des grandeurs γ et ξ par la relation suivante :

$$V = - \frac{2\pi \gamma \epsilon \omega^2}{c} \left[\gamma \frac{(n_0^2 + 2)^2}{9 n_0} + \xi n_0 \right] \quad (I4)$$

(où $\gamma \epsilon$ représente le nombre de molécules par unité de volume et n_0 désigne l'indice de réfraction moyen du milieu).

Les deux coefficients importants γ et ξ sont donnés, en fonction des éléments matriciels des opérateurs moments dipolaires électrique et magnétique \vec{P} et $\vec{M}^{(0)}$ de la molécule non perturbée, par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} \gamma = & \frac{-i}{3 \hbar^2 \omega^2} \sum_a \rho_a \sum_b \sum_d \left[\langle \psi_a^{(0)} | \vec{P} | \psi_b^{(0)} \rangle \cdot \langle \psi_b^{(0)} | \vec{M}^{(0)} | \psi_d^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_d^{(0)} | \vec{P} | \psi_a^{(0)} \rangle \right. \\ & \times \frac{\omega^2 (\omega_{ba} + \omega_{da})}{(\omega_{ba}^2 - \omega^2)(\omega_{da}^2 - \omega^2)} \\ & \left. - \langle \psi_a^{(0)} | \vec{P} | \psi_b^{(0)} \rangle \cdot \langle \psi_b^{(0)} | \vec{P} | \psi_d^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_d^{(0)} | \vec{M}^{(0)} | \psi_a^{(0)} \rangle \right] \frac{2 \omega_{ba}^2}{\omega_{da} (\omega_{ba}^2 - \omega^2)} \end{aligned}$$

..//..

..../..

$$- \left[\langle \psi_a^{(0)} | P | \psi_a^{(0)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_a^{(0)} | P | \psi_b^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_b^{(0)} | M^{(c)} | \psi_a^{(0)} \rangle \right) \frac{\omega_{ba}}{\omega_{ba}^2 - \omega^2} \right] \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \chi = & \frac{-i}{3 h^2} \sum_a P_a \sum_b \sum_d \left\{ \langle \psi_a^{(0)} | M^{(o)} | \psi_b^{(0)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_b^{(0)} | M^{(o)} | \psi_d^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_d^{(o)} | M^{(o)} | \psi_a^{(o)} \rangle \right) \right. \\ & \left. \times \left[\frac{\omega_{ba} + \omega_{da}}{(\omega_{ba}^2 - \omega^2)(\omega_{da}^2 - \omega^2)} - \frac{2}{\omega_{da}(\omega_{ba}^2 - \omega^2)} \right] \right\} \quad (16) \end{aligned}$$

$$(\text{avec } \omega_{ba} = \omega_b - \omega_a, \quad \omega_{da} = \omega_d - \omega_a)$$

En raison de leur complexité et de la mauvaise connaissance des fonctions d'onde des états excités d'une molécule, les formules précédentes se prêtent difficilement à un calcul numérique. Néanmoins, après avoir développé une théorie générale assez semblable à celle de GROENEWEGE, l'HAYA (32) a effectué une application numérique pour la molécule d'hydrogène.

Utilisant des formules analogues à (15) et (16) et en considérant les états excités jusqu'à $n = 4$, cet auteur a obtenu un résultat satisfaisant.

Cependant, pour des molécules plus complexes, il est préférable d'utiliser une autre méthode ; c'est pourquoi, dans notre travail, nous avons généralisé la théorie de variation - perturbation, introduite par GUY et TILLIEU (33) lors des calculs des susceptibilités diamagnétiques statiques χ^0 , et par KARPLUS et KOLKER (34) d'une part et MAVROYANNIS et STEPHEN (35) de l'autre, à propos de l'étude de la polarisabilité électrique dynamique $\chi(\omega)$ et d'autres grandeurs du premier ordre.

Cette méthode a l'avantage de ne réclamer que la connaissance de la seule fonction d'onde de l'état que l'on perturbe.



C H A P I T R E I I

UTILISATION DE LA METHODE DE VARIATION - PERTURBATION

A - Equations générales.

Nous considérons une molécule (ou un atome) diamagnétique, possédant N électrons repérés par l'indice j ($j = 1, 2, \dots, N$), soumise simultanément à l'action d'un champ magnétostatique homogène \vec{B}' et à celle d'une onde lumineuse plane, polarisée rectilignement, de fréquence angulaire ω (différente des fréquences de résonance de la molécule) et de vecteur d'onde \vec{k} parallèle à \vec{B}' .

Le théorème de BORN--OPPENHEIMER nous permet de nous borner uniquement à considérer l'action des champs sur les électrons.

\vec{r}_j étant le rayon-vecteur (défini à partir d'une origine o quelconque) de l'électron j , celui-ci sera soumis au potentiel - vecteur

$$\vec{\mathcal{A}}(\vec{r}_j, t) = \vec{A}(\vec{r}_j, t) + \vec{A}'(\vec{r}_j) \quad (1)$$

où

$$\vec{A}(\vec{r}_j, t) = \vec{A}_0^o \exp [i (\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}_j)] + \vec{A}_0^{o*} \exp [-i (\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}_j)] \quad (2)$$

représente le potentiel - vecteur de l'onde lumineuse, tandis que

$$\vec{A}'(\vec{r}_j) = \frac{1}{2} \hat{B}' \wedge \vec{r}_j \quad (3)$$

désigne celui du champ magnétostatique.

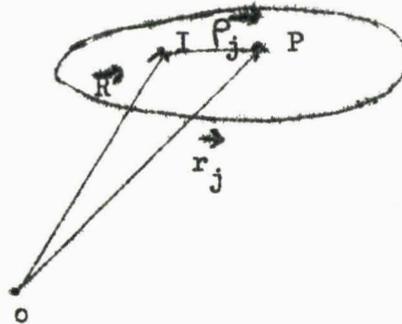
Les champs électromagnétiques sont ici définis à l'aide d'une jauge de COULOMB :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{div } \vec{\mathcal{A}} = 0 \\ \Phi = 0 \end{array} \right.$$

La longueur d'onde λ de la vibration lumineuse est grande par rapport aux dimensions de la molécule, de sorte que nous pouvons, à l'intérieur du volume moléculaire, remplacer l'expression (2) par la formule approchée

$$\vec{A}_M(\vec{r}_j, t) = [\vec{A}(\vec{r}_j, t)]_{(I)} + (\vec{r}_j - \vec{R}) \cdot [\vec{\nabla} \otimes \vec{A}(\vec{r}_j, t)]_{(I)} \quad (4)$$

obtenue en ne gardant que les deux premiers termes de développement de TAYLOR de $\vec{A}(\vec{r}_j, t)$ autour d'un point I, de rayon - vecteur $\vec{R} = \vec{OI}$, situé à l'intérieur de la molécule.



A l'aide de (2), nous obtenons (*) :

$$\vec{A}_M(\vec{r}_j, t) = [\vec{A}_0^o \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + \vec{A}_0^{o*} \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t}] + \vec{p}_j \cdot [-i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0^o) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0^{o*}) \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t}]$$

où $\vec{p}_j = \vec{r}_j - \vec{R}$ représente le rayon - vecteur de l'électron j, (5)

répéré à partir du point I.

(*) Nous utilisons, pour les contractions de vecteurs et de tenseurs, les conventions préconisées par l'Union Internationale de Physique pure et appliquée (36).

1) Hamiltonien de la molécule perturbée

L'opérateur hamiltonien d'un système d'électrons, de spin total nul, est habituellement exprimé à l'aide des potentiels par la formule suivante :

$$H = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{2m} \left[\vec{p}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_j, t) \right]^2 + e \Phi(\vec{r}_j, t) \right\} + V \quad (6)$$

Suivant une idée de M. GÖPPERT-MAYER (37) et de FIUTAK (38), nous allons plutôt utiliser ici un développement du type multipolaire de H, mieux adapté à nos besoins.

Ce changement d'hamiltonien est lié à une transformation de jauge des potentiels.

$$\vec{A}(\vec{r}_j, t) \rightarrow \vec{A}'(\vec{r}_j, t) = \vec{A}(\vec{r}_j, t) + \vec{\nabla}_j f(\vec{r}_j, t) \quad (7-1)$$

$$\Phi(\vec{r}_j, t) \rightarrow \Phi'(\vec{r}_j, t) = \Phi(\vec{r}_j, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial f(\vec{r}_j, t)}{\partial t} \quad (7-2)$$

f qui, dans le cas général, est une fonction arbitraire des coordonnées et du temps sera choisie ici sous la forme :

$$f(\vec{r}_j, t) = -(\vec{r}_j - \vec{R}) \cdot \vec{A}(\vec{r}_j, t) = -\vec{p}_j \cdot \vec{A}(\vec{r}_j, t) \quad (8)$$

Soit, à l'aide des formules (1) et (3) et en remplaçant $\vec{A}(\vec{r}_j, t)$ par sa forme approchée $\vec{A}_M(\vec{r}_j, t)$:

$$f(\vec{r}_j, t) = - \int_j \vec{p}_j \cdot \vec{A}_M(\vec{r}_j, t) + \frac{1}{2} \vec{R} \cdot (\vec{B}' \wedge \vec{r}_j) \quad (9)$$

Le gradient de $f(\vec{r}_j, t)$ sera

$$\vec{\nabla}_j f(\vec{r}_j, t) = -\vec{A}_M(\vec{r}_j, t) + \left[i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} - i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0)^* \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \cdot \vec{p}_j - \frac{1}{2} (\vec{B}' \wedge \vec{R}) \quad (10)$$

Le nouveau potentiel - vecteur pourra donc être écrit sous la forme

suivante :

$$\vec{A}'(\vec{r}_j, t) = \left[i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} - i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0)^* \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \cdot \vec{p}_j + \frac{1}{2} \vec{B}' \wedge \vec{p}_j \quad (11)$$

Compte-tenu de la jauge de Coulomb initialement choisie,

($\Phi = 0$), le potentiel scalaire sera :

$$\hat{\Phi} = \frac{\omega}{c} \vec{p}_j \cdot \left[i \vec{A}_0 \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} - i \vec{A}_0^* \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right]$$

$$+ \frac{\omega}{c} (\vec{p}_j \otimes \vec{p}_j) : \left[(\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \quad (I2)$$

Remarque :

Nous pouvons remarquer que les nouveaux potentiels vérifient la condition de LORENTZ.

En effet, après la transformation de jauge caractérisée par les relations (7) et (8), nous obtenons :

$$\vec{\hat{A}} = -(\vec{\nabla} \otimes \vec{\mathcal{A}}) \cdot \vec{p}$$

$$\hat{\Phi} = \Phi + \frac{1}{c} \vec{p} \cdot \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t}$$

et nous pouvons écrire :

$$\text{div } \vec{\hat{A}} + \frac{1}{c} \frac{\partial \hat{\Phi}}{\partial t} = -\text{div } \vec{\mathcal{A}} - \vec{p} \cdot \Delta \mathcal{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{1}{c^2} \vec{p} \cdot \frac{\partial^2 \mathcal{A}}{\partial t^2}$$

$$= -\text{div } \vec{\mathcal{A}} + \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} - \vec{p} \cdot \left[\Delta \mathcal{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{A}}{\partial t^2} \right]$$

Nous constatons aisément que le terme entre crochets est nul en raison de la forme de l'expression de $\vec{\mathcal{A}}$, et comme nous avons initialement une jauge de Coulomb ($\text{div } \vec{\mathcal{A}} = \Phi = 0$), nous obtenons :

$$\text{div } \vec{\hat{A}} + \frac{1}{c} \frac{\partial \hat{\Phi}}{\partial t} = 0$$

Ainsi la transformation de jauge utilisée, correspond au passage d'une jauge de COULOMB à une jauge de LORENTZ.

En mécanique quantique, l'opérateur moment canoniquement conjugué \vec{p}_j doit être considéré comme invariant dans une transformation de jauge (contrairement au cas de la mécanique classique) ; l'hamiltonien (6) devient alors :

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = \sum_{j=1}^N & \left\{ \frac{1}{2m} \left[\vec{p}_j - \frac{e}{c} \left[i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} - i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0)^* \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \cdot \vec{p}_j \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{e}{2c} \vec{B}' \wedge \vec{p}_j \right]^2 \right. \\
 & + \frac{e\omega}{c} \vec{p}_j \cdot \left[i \vec{A}_0^0 \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} - i \vec{A}_0^0 \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \\
 & \left. + \frac{e\omega}{c} (\vec{p}_j \cdot \otimes \vec{p}_j) : \left[(\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0)^* \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \right\} \\
 & + V
 \end{aligned} \tag{13}$$

Les relations de commutation entre les opérateurs \vec{p}_j et \vec{p}_j et la condition de transversalité de \vec{A}_M ($\text{div } \vec{A}_M = 0$ ou $\vec{k} \cdot \vec{A}_0^0 = 0$) permettent d'écrire :

$$(\vec{p}_j \otimes \vec{p}_j) : (\vec{A}_0^0 \otimes \vec{k}) = (\vec{p}_j \otimes \vec{p}_j) : (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0) \tag{14}$$

$$\vec{p}_j \cdot (\vec{B}' \wedge \vec{p}_j) = (\vec{B}' \wedge \vec{p}_j) \cdot \vec{p}_j \tag{15}$$

et en développant la formule (13), nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \frac{1}{2m} \sum_j \vec{p}_j^2 + V - \frac{e}{2mc} \sum_j \vec{p}_j \wedge \vec{p}_j \cdot \vec{B}' + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j (\vec{B}' \wedge \vec{p}_j)^2 \\
 & + \frac{e}{mc} \sum_j (\vec{p}_j \otimes \vec{p}_j) : \left[-i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0)^* \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \\
 & - \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \left[\vec{p}_j \otimes (\vec{B}' \wedge \vec{p}_j) \right] : \left[-i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0)^* \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \\
 & + \frac{e^2}{mc^2} \sum_j \left[i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0) \cdot \vec{p}_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0)^* \cdot \vec{p}_j \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right]^2 \\
 & + \frac{e\omega}{c} \sum_j \vec{p}_j \cdot \left[i \vec{A}_0^0 \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} - i \vec{A}_0^0 \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \\
 & + \frac{e\omega}{c} \sum_j (\vec{p}_j \otimes \vec{p}_j) : \left[(\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^0)^* \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right]
 \end{aligned} \tag{16}$$

En introduisant les opérateurs suivants, définis à partir de l'origine I :

- le moment dipolaire électrique :

$$\vec{P} = e \sum_j \vec{p}_j \tag{17}$$

- le moment quadrupolaire électrique

$$Q = e \sum_j (\vec{p}_j \otimes \vec{p}_j) \quad (18)$$

- le moment dipolaire magnétique de la molécule non perturbée

$$\vec{M}^{(0)} = \frac{e}{2mc} \sum_j \vec{p}_j \wedge \vec{p}_j \quad (19)$$

et les valeurs des champs électrique et magnétique de l'onde lumineuse

au point I :

$$\begin{aligned} \vec{E}_0 &= \vec{E}_0 e^{i\omega t} + \vec{E}_0^* e^{-i\omega t} = \left[-\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right] \quad (I) \\ &= -\frac{\omega}{c} \left[i \vec{A}_0 \exp(-ik \cdot R) e^{i\omega t} - i \vec{A}_0^* \exp(+ik \cdot R) e^{-i\omega t} \right] \quad (20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{B}_0 &= \vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{B}_0^* e^{-i\omega t} = \left[\vec{\nabla} \wedge \vec{A} \right] \quad (I) \\ &= -i(k \wedge \vec{A}_0) \exp(-ik \cdot R) e^{i\omega t} + i(k \wedge \vec{A}_0^*) \exp(+ik \cdot R) e^{-i\omega t} \quad (21) \end{aligned}$$

ainsi que le gradient du champ électrique au point I :

$$\begin{aligned} (\vec{\nabla} \otimes \vec{E})_0 &= -\frac{1}{c} \left[\vec{\nabla} \otimes \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right] \quad (I) \\ &= -\frac{\omega}{c} \left[(k \otimes \vec{A}_0) \exp(-ik \cdot R) e^{i\omega t} + (k \otimes \vec{A}_0^*) \exp(+ik \cdot R) e^{-i\omega t} \right] \quad (22) \end{aligned}$$

La formule (16) prend la forme suivante, où apparaît clairement le caractère de développement multipolaire introduit par l'usage des potentiels de GÖPPERT-MAYER. (*)

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \sum_j \vec{p}_j^2 + V - \vec{M}^{(0)} \cdot \vec{B}' - \vec{M}^{(0)} \cdot \vec{B}_0 - \vec{P} \cdot \vec{E}_0 \\ &- \frac{1}{Q} : (\vec{\nabla} \otimes \vec{E})_0 + \frac{e}{mc} \sum_j (\vec{p}_j \otimes \vec{p}_j)_s : [\vec{\nabla} \otimes \vec{A}_M]_s \\ &- \frac{e^2}{4mc^2} \sum_j [(\vec{B}' \wedge \vec{p}_j) \wedge \vec{p}_j] \cdot \vec{B}_0 - \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j [\vec{p}_j \otimes (\vec{B}' \wedge \vec{p}_j)]_s : [\vec{\nabla} \otimes \vec{A}_M]_s \\ &+ \frac{e^2}{mc^2} \sum_j [-i(k \otimes \vec{A}_0) \cdot \vec{p}_j \exp(-ik \cdot R) e^{i\omega t} + i(k \otimes \vec{A}_0^*) \cdot \vec{p}_j \exp(+ik \cdot R) e^{-i\omega t}]^2 \\ &+ \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j (\vec{B}' \wedge \vec{p}_j)^2 \quad (23) \end{aligned}$$

(*) $(\vec{A} \otimes \vec{B})_s$ désigne la partie symétrique du tenseur $\vec{A} \otimes \vec{B}$

Le pouvoir rotatoire magnétique est un effet linéaire à la fois par rapport aux champs de l'onde lumineuse et au champ statique, il suffira donc, en négligeant les termes liés au quadrupôle électrique dont l'influence sur les phénomènes optiques est faible, de considérer dans la suite de la présente étude, l'hamiltonien réduit :

$$\hat{H} = H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)} \quad (24)$$

avec

$$H^{(0)} = \frac{1}{2m} \sum_j \vec{p}_j^2 + V \quad (25-1)$$

$$H^{(1)} = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}}_0 - \vec{M}^{(0)} \cdot (\vec{B}_0 + \vec{B}') \quad (25-2)$$

$$H^{(2)} = -\frac{e^2}{4 m c^2} \sum_j [(\vec{B}' \wedge \vec{p}_j) \wedge \vec{p}_j] \cdot \vec{B}_0 \quad (25-3)$$

2) Fonction d'onde de la molécule perturbée

a - Développement de la fonction d'onde

En généralisant une méthode de variation - perturbation utilisée par GUY et TILLIEU (33), (39), lors du calcul des susceptibilités diamagnétiques statiques χ^0 et par MAVROYANNIS et STEPHEN d'une part (35) et M.KARPLUS (34) de l'autre pour le calcul des polarisabilités dynamiques $\chi(\omega)$, nous pouvons écrire la fonction d'onde du système perturbée sous une forme faisant apparaître la contribution des divers paramètres de perturbation.

En supposant que la molécule se trouve dans son état fondamental avant l'introduction des perturbations, nous avons (en prenant l'origine des coordonnées au centre I du développement multipolaire) :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N; t) &= \Psi^{(0)}(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N; t) + \Psi^{(1)}(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N; t) \\ &+ \Psi^{(2)}(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N; t) + \dots \end{aligned} \quad (26)$$

avec (*)

$$\psi^{(0)}(\vec{p}, t) = \psi_0^{(0)} e^{-i\omega_0 t} \tag{27 -1}$$

$$(\hbar \omega_0 \psi_0^{(0)} = H^{(0)} \psi_0^{(0)})$$

$$\begin{aligned} \psi^{(1)}(\vec{p}, t) = & \vec{F}_1^+ (\vec{p}) \cdot \vec{C}_0 e^{i(\omega - \omega_0)t} + \vec{F}_1^- (\vec{p}) \cdot \vec{C}_0^* e^{-i(\omega + \omega_0)t} \\ & + \vec{F}_2^+ (\vec{p}) \cdot \vec{B}_0 e^{i(\omega - \omega_0)t} + \vec{F}_2^- (\vec{p}) \cdot \vec{B}_0^* e^{-i(\omega + \omega_0)t} \\ & + G \cdot \vec{B}' e^{-i\omega_0 t} \end{aligned} \tag{27 -2}$$

$$\begin{aligned} \psi^{(2)}(\vec{p}, t) = & \vec{S}_1^+ (\vec{p}) : (\vec{C}_0 \otimes \vec{C}_0) e^{i(2\omega - \omega_0)t} + \vec{S}_1^- (\vec{p}) : (\vec{C}_0^* \otimes \vec{C}_0^*) e^{-i(2\omega + \omega_0)t} \\ & + \vec{S}_1^0 (\vec{p}) : (\vec{C}_0 \otimes \vec{C}_0^*) e^{-i\omega_0 t} \\ & + \vec{S}_2^+ (\vec{p}) : (\vec{B}_0 \otimes \vec{B}_0) e^{i(2\omega - \omega_0)t} + \vec{S}_2^- (\vec{p}) : (\vec{B}_0^* \otimes \vec{B}_0^*) e^{-i(2\omega + \omega_0)t} \\ & + \vec{S}_2^0 (\vec{p}) : (\vec{B}_0 \otimes \vec{B}_0^*) e^{-i\omega_0 t} \\ & + \vec{F}_1^+ (\vec{p}) : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0) e^{i(\omega - \omega_0)t} + \vec{F}_1^- (\vec{p}) : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0^*) e^{-i(\omega + \omega_0)t} \\ & + \vec{F}_2^+ (\vec{p}) : (\vec{B}' \otimes \vec{B}_0) e^{i(\omega - \omega_0)t} + \vec{F}_2^- (\vec{p}) : (\vec{B}' \otimes \vec{B}_0^*) e^{-i(\omega + \omega_0)t} \\ & + U (\vec{p}) : (\vec{B}' \otimes \vec{B}') e^{-i\omega_0 t} \end{aligned} \tag{27 -3}$$

Les fonctions $\vec{S}_1^+, -, 0$, $\vec{S}_2^+, -, 0$ et U interviennent lors de l'étude d'effets optiques et magnétiques du deuxième ordre qui ne sont pas considérés dans le présent travail ; aussi, nous limiterons nous à une expression de $\psi^{(2)}$ ne contenant que les termes croisés par rapport aux champs dynamiques et au champ statique, c'est-à-dire que nous ne considérons que la forme suivante de $\psi^{(2)}$:

(*) On désigne par \vec{p} , l'ensemble des variables $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N$

..../..

$$\begin{aligned} \psi^{(2)}(\vec{r}, t) &= \vec{T}_1^+ (\vec{r}) : (B' \otimes C_0^0) e^{i(\omega - \omega_0)t} + \vec{T}_1^- (\vec{r}) : (B' \otimes C_0^0)^* e^{-i(\omega + \omega_0)t} \\ &+ \vec{T}_2^+ (\vec{r}) : (B' \otimes B_0^0) e^{i(\omega - \omega_0)t} + \vec{T}_2^- (\vec{r}) : (B' \otimes B_0^0)^* e^{-i(\omega + \omega_0)t} \end{aligned} \quad (27 - 3')$$

b - Conditions de normalisation

Nous allons établir les diverses relations que doivent vérifier les vecteurs et tenseurs précédemment introduits afin que la fonction d'onde de la molécule perturbée soit normalisée à l'unité.

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (28)$$

En développant ψ selon (26), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle + [\langle \psi^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle] \\ + [\langle \psi^{(0)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \psi^{(0)} \rangle] + \dots = 1 \end{aligned} \quad (29)$$

En prenant la fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule non perturbée normalisée selon :

$$\langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle = \langle \psi_0^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle = 1 \quad (30)$$

nous obtenons aux premier et second ordre de perturbation

$$\langle \psi^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (31-1)$$

$$\langle \psi^{(0)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (31-2)$$

A l'aide de l'expression (27-2) et de son imaginaire conjuguée, la formule (31) conduit aux relations suivantes (*):

$$\langle \psi_0^{(0)*} | \vec{F}_1^+ \rangle + \langle \vec{F}_1^- | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \psi_0^{(0)*} | \vec{F}_1^- \rangle + \langle \vec{F}_1^+ | \psi_0^{(0)} \rangle = 0 \quad (32-1)$$

$$\langle \psi_0^{(0)*} | \vec{F}_2^+ \rangle + \langle \vec{F}_2^- | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \psi_0^{(0)*} | \vec{F}_2^- \rangle + \langle \vec{F}_2^+ | \psi_0^{(0)} \rangle = 0 \quad (32-2)$$

$$\langle \psi_0^{(0)*} | \vec{G} \rangle + \langle \vec{G} | \psi_0^{(0)} \rangle = 0 \quad (32-3)$$

(*) Nous désignons par $\langle \alpha | \beta \rangle$, l'intégrale

$$\int \alpha(\vec{r}) \beta(\vec{r}) d\vec{r} = \int \alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \beta(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

..//..

De même, au deuxième ordre, en développant (3I-2) à l'aide de (27-3'), nous obtenons les relations suivantes et leur complexes conjugués :

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_0^{(0)*} \overset{\curvearrowright}{T}_1^+ \rangle &: (\overset{\curvearrowright}{B}' \otimes \overset{\curvearrowright}{C}_0^0) + \langle \overset{\curvearrowright}{T}_1^- \psi_0^{(0)} \rangle : (\overset{\curvearrowright}{B}' \otimes \overset{\curvearrowright}{C}_0^0) \\
 + \langle \overset{\curvearrowright}{F}_1^* \otimes \overset{\curvearrowright}{G} \rangle &: (\overset{\curvearrowright}{B}' \otimes \overset{\curvearrowright}{C}_0^0) + \langle \overset{\curvearrowright}{G} \otimes \overset{\curvearrowright}{F}_1^+ \rangle : (\overset{\curvearrowright}{C}_0^0 \otimes \overset{\curvearrowright}{B}') = 0 \quad (33-1) \\
 \langle \psi_0^{(0)*} \overset{\curvearrowright}{T}_2^+ \rangle &: (\overset{\curvearrowright}{B}' \otimes \overset{\curvearrowright}{B}_0^0) + \langle \overset{\curvearrowright}{T}_2^- \psi_0^{(0)} \rangle : (\overset{\curvearrowright}{B}' \otimes \overset{\curvearrowright}{B}_0^0) \\
 + \langle \overset{\curvearrowright}{F}_2^* \otimes \overset{\curvearrowright}{G} \rangle &: (\overset{\curvearrowright}{B}' \otimes \overset{\curvearrowright}{B}_0^0) + \langle \overset{\curvearrowright}{G} \otimes \overset{\curvearrowright}{F}_2^+ \rangle : (\overset{\curvearrowright}{B}_0^0 \otimes \overset{\curvearrowright}{B}') = 0 \quad (33-2)
 \end{aligned}$$

Or, nous verrons par la suite que seules les parties antisymétriques des tenseurs $\overset{\curvearrowright}{T}_1^\varepsilon$ et $\overset{\curvearrowright}{T}_2^\varepsilon$ ($\varepsilon = \pm 1$) interviennent dans l'expression des grandeurs responsables de l'effet FARADAY. Il est alors intéressant de remplacer ces tenseurs antisymétriques par leurs vecteurs duaux $\overset{\curvearrowright}{T}_1^\varepsilon$ et $\overset{\curvearrowright}{T}_2^\varepsilon$ tels que :

$$\begin{aligned}
 \overset{\curvearrowright}{T}_{J_i}^\varepsilon &= \frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} \text{ (partie antisymétrique de } \overset{\curvearrowright}{T}_J^\varepsilon)_{jk} \\
 &= \frac{1}{4} \varepsilon_{ijk} (\overset{\curvearrowright}{T}_{J_{jk}}^\varepsilon - \overset{\curvearrowright}{T}_{J_{kj}}^\varepsilon) ; (J = 1,2) \quad (34)
 \end{aligned}$$

(ε_{ijk} est le tenseur complètement antisymétrique de LEVI-CIVITA).

Les relations (33) permettent d'écrire les conditions de normalisation pour $\overset{\curvearrowright}{T}_1^\varepsilon$ et $\overset{\curvearrowright}{T}_2^\varepsilon$; nous obtenons :

$$\langle \psi_0^{(0)*} \overset{\curvearrowright}{T}_1^+ \rangle + \langle \overset{\curvearrowright}{T}_1^- \psi_0^{(0)} \rangle + \frac{1}{2} \langle \overset{\curvearrowright}{F}_1^* \wedge \overset{\curvearrowright}{G} \rangle - \frac{1}{2} \langle \overset{\curvearrowright}{G} \wedge \overset{\curvearrowright}{F}_1^+ \rangle = 0 \quad (35-1)$$

$$\langle \psi_0^{(0)*} \overset{\curvearrowright}{T}_2^+ \rangle + \langle \overset{\curvearrowright}{T}_2^- \psi_0^{(0)} \rangle + \frac{1}{2} \langle \overset{\curvearrowright}{F}_2^* \wedge \overset{\curvearrowright}{G} \rangle - \frac{1}{2} \langle \overset{\curvearrowright}{G} \wedge \overset{\curvearrowright}{F}_2^+ \rangle = 0 \quad (35-2)$$

ainsi que les relations complexes conjuguées.

..//..

..//..

3 - Equations d'évolution

La fonction d'onde $\psi(\vec{p}, t)$ est solution de l'équation d'évolution :

$$i \hbar \frac{\partial \psi(\vec{p}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{p}, t) \quad (36)$$

que nous pouvons développer par rapport aux différents ordres de perturbation à l'aide des relations (24) et (26) ; nous obtenons :

$$i \hbar \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial t} = H^{(0)} \psi^{(0)} \quad (37-1)$$

$$i \hbar \frac{\partial \psi^{(1)}}{\partial t} = H^{(0)} \psi^{(1)} + H^{(1)} \psi^{(0)} \quad (37-2)$$

$$i \hbar \frac{\partial \psi^{(2)}}{\partial t} = H^{(0)} \psi^{(2)} + H^{(1)} \psi^{(1)} + H^{(2)} \psi^{(0)} \quad (37-3)$$

Les expressions (25-2) et (27-2) permettent d'écrire l'équation d'évolution du premier ordre (37-2) sous la forme :

$$\left\{ \begin{aligned} & \left[\hbar (\omega - \omega_0) \vec{F}_1 \cdot \vec{\epsilon}_0 - H^{(0)} \vec{F}_1 \cdot \vec{\epsilon}_0 + P \cdot \vec{\epsilon}_0 \psi^{(0)} \right] e^{i(\omega - \omega_0)t} \\ & + \left[\hbar (\omega + \omega_0) \vec{F}_1 \cdot \vec{\epsilon}_0^* - H^{(0)} \vec{F}_1 \cdot \vec{\epsilon}_0^* + P \cdot \vec{\epsilon}_0^* \psi^{(0)} \right] e^{-i(\omega + \omega_0)t} \\ & + \left[\hbar (\omega - \omega_0) \vec{F}_2 \cdot \vec{B}_0 - H^{(0)} \vec{F}_2 \cdot \vec{B}_0 + M^{(0)} \cdot \vec{B}_0 \psi^{(0)} \right] e^{i(\omega - \omega_0)t} \\ & + \left[\hbar (\omega + \omega_0) \vec{F}_2 \cdot \vec{B}_0^* - H^{(0)} \vec{F}_2 \cdot \vec{B}_0^* + M^{(0)} \cdot \vec{B}_0^* \psi^{(0)} \right] e^{-i(\omega + \omega_0)t} \\ & + \left[\hbar \omega_0 \vec{G} \cdot \vec{B}' - H^{(0)} \vec{G} \cdot \vec{B}' + M^{(0)} \cdot \vec{B}' \psi^{(0)} \right] e^{-i\omega_0 t} \end{aligned} \right\} = 0 \quad (38)$$

Pour que cette équation soit vérifiée à chaque instant t , il faut et il suffit que les vecteurs $\vec{F}_1 \vec{\epsilon}$, $\vec{F}_2 \vec{\epsilon}$ et \vec{G} soient respectivement solutions des équations suivantes :

$$-\hbar (\omega - \omega_0) \vec{F}_1 \vec{\epsilon} - H^{(0)} \vec{F}_1 \vec{\epsilon} + P \psi^{(0)} = 0 \quad (39-1)$$

$$-\hbar (\omega - \omega_0) \vec{F}_2 \vec{\epsilon} - H^{(0)} \vec{F}_2 \vec{\epsilon} + M^{(0)} \psi^{(0)} = 0 \quad (39-2)$$

$$\hbar \omega_0 \vec{G} - H^{(0)} \vec{G} + M^{(0)} \psi^{(0)} = 0 \quad (39-3)$$

..//..

..//..

Nous remarquons que le vecteur \vec{G} est lié au vecteur \vec{g} introduit par GUY et TILLIEU (33), (39), lors du calcul des susceptibilités diamagnétiques statiques et que

$$\vec{G} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \vec{F}_2 \vec{\epsilon}(\omega) \quad (40)$$

Au deuxième ordre, les relations (25), (27), et (37-3') permettent d'écrire :

$$\left\{ \begin{aligned} & \left[-\kappa(\omega - \omega_0) \vec{T}_1^+ : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0) - H^{(0)} \vec{T}_1^+ : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0) \right. \\ & \quad \left. + (\vec{P} \otimes \vec{G}) : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0) + (\vec{M}^{(0)} \otimes \vec{F}_1^+) : (\vec{C}_0 \otimes \vec{B}') \right] e^{i(\omega - \omega_0)t} \\ & + \left[\kappa(\omega + \omega_0) \vec{T}_1^- : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0^*) - H^{(0)} \vec{T}_1^- : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0^*) \right. \\ & \quad \left. + (\vec{P} \otimes \vec{G}) : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0^*) + (\vec{M}^{(0)} \otimes \vec{F}_1^-) : (\vec{C}_0^* \otimes \vec{B}') \right] e^{-i(\omega + \omega_0)t} \\ & + \left[-\kappa(\omega - \omega_0) \vec{T}_2^+ : (\vec{B}' \otimes \vec{B}_0) - H^{(0)} \vec{T}_2^+ : (\vec{B}' \otimes \vec{B}_0) \right. \\ & \quad \left. + (\vec{M}^{(0)} \otimes \vec{G}) : (\vec{B}' \otimes \vec{B}_0) + (\vec{M}^{(0)} \otimes \vec{F}_2^+) : (\vec{B}_0 \otimes \vec{B}') \right] e^{i(\omega - \omega_0)t} \\ & + \frac{e^2}{4mc^2} \sum_j \left[(\vec{B}' \wedge \vec{p}_j) \wedge \vec{p}_j \right] \cdot \vec{B}_0 \cdot \psi_0^{(0)} \Big] e^{i(\omega - \omega_0)t} \\ & + \left[\kappa(\omega + \omega_0) \vec{T}_2^- : (\vec{B}' \otimes \vec{B}_0^*) - H^{(0)} \vec{T}_2^- : (\vec{B}' \otimes \vec{B}_0^*) \right. \\ & \quad \left. + (\vec{M}^{(0)} \otimes \vec{G}) : (\vec{B}' \otimes \vec{B}_0^*) + (\vec{M}^{(0)} \otimes \vec{F}_2^-) : (\vec{B}_0^* \otimes \vec{B}') \right] e^{-i(\omega + \omega_0)t} \\ & + \frac{e^2}{4mc^2} \sum_j \left[(\vec{B}' \wedge \vec{p}_j) \wedge \vec{p}_j \right] \cdot \vec{B}_0^* \cdot \psi_0^{(0)} \Big] e^{-i(\omega + \omega_0)t} \Big\} = 0 \quad (41) \end{aligned} \right.$$

Ici encore, nous constatons que la relation (41) est vérifiée, quel que soit t , si $\vec{T}_1 \vec{\epsilon}$ et $\vec{T}_2 \vec{\epsilon}$ ($\epsilon = \pm 1$) sont solutions des équations suivantes :

$$\begin{aligned} & -\kappa(\omega - \omega_0) \vec{T}_1^+ : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0) - H^{(0)} \vec{T}_1^+ : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0) \\ & + (\vec{P} \otimes \vec{G}) : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0) + (\vec{M}^{(0)} \otimes \vec{F}_1^+) : (\vec{C}_0 \otimes \vec{B}') = 0 \quad (42 - 1) \\ & \kappa(\omega + \omega_0) \vec{T}_1^- : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0^*) - H^{(0)} \vec{T}_1^- : (\vec{B}' \otimes \vec{C}_0^*) \end{aligned}$$

..//..

..//..

$$+ (M^{(0)} \otimes G) : (B' \otimes C_0^*) + (M^{(0)} \otimes F_1^-) : (B_0^* \otimes B') = 0 \quad (42-2)$$

$$- \hbar (\omega - \omega_0) T_2^+ : (B' \otimes B_0^*) - H^{(0)} T_2^+ : (B' \otimes B_0^*) + (M^{(0)} \otimes G) : (B' \otimes B_0^*) + (M^{(0)} \otimes F_2^+) : (B_0^* \otimes B') + \frac{e^2}{4mc^2} \sum_j [(B' \wedge \vec{p}_j) \wedge \vec{p}_j] \cdot B_0^* \psi^{(0)} = 0 \quad (42-3)$$

$$\hbar (\omega + \omega_0) T_2^- : (B' \otimes B_0^*) - H^{(0)} T_2^- : (B' \otimes B_0^*) + (M^{(0)} \otimes G) : (B' \otimes B_0^*) + (M^{(0)} \otimes F_2^-) : (B_0^* \otimes B') + \frac{e^2}{4mc^2} \sum_j [(B' \wedge \vec{p}_j) \wedge \vec{p}_j] \cdot B_0^* \psi^{(0)} = 0 \quad (42-4)$$

Or,

$$\sum_j [(B' \wedge \vec{p}_j) \wedge \vec{p}_j] \cdot B_0^* = \sum_j (\vec{p}_j \otimes \vec{p}_j) : (B_0^* \otimes B') - \sum_j \vec{p}_j^2 (B_0^* \cdot B')$$

Sachant que, dans le cas de l'effet FARADAY, le champ magnétostatique B' est perpendiculaire à B_0^* , nous pouvons écrire :

$$\sum [(B' \wedge \vec{p}_j) \wedge \vec{p}_j] \cdot B_0^* = \sum (\vec{p}_j \otimes \vec{p}_j) : (B_0^* \otimes B') \quad (43)$$

Par conséquent, à partir des équations (42) nous obtenons facilement les équations auxquelles doivent satisfaire les vecteurs T_1^ϵ et T_2^ϵ , d'aux des parties antisymétriques de T_1^ϵ et T_2^ϵ , soit :

$$- \hbar (\epsilon \omega - \omega_0) T_1^\epsilon - H^{(0)} T_1^\epsilon + \frac{1}{2} \vec{p} \wedge \vec{G} - \frac{1}{2} M^{(0)} \wedge F_1^\epsilon = 0 \quad (44-1)$$

$$- \hbar (\epsilon \omega - \omega_0) T_2^\epsilon - H^{(0)} T_2^\epsilon + \frac{1}{2} M^{(0)} \wedge \vec{G} - \frac{1}{2} M^{(0)} \wedge F_2^\epsilon = 0 \quad (44-2)$$

4 - Moyennes quantiques des opérateurs moments dipolaires de la molécule.

a - Moment dipolaire électrique

Lorsque la molécule perturbée se trouve dans l'état décrit par la fonction $\psi(\vec{p}, t)$, la valeur observable microscopique du moment dipolaire électrique P sera fournie par la moyenne quantique

$$\langle P \rangle = \langle \psi^*(\vec{p}, t) P \psi(\vec{p}, t) \rangle \quad (45)$$

..//..

..//..

En utilisant la décomposition (26) de $\vec{\psi}$ par rapport aux différents ordres de perturbation, nous pouvons développer (45) selon :

$$\langle \vec{P} \rangle = \langle \vec{P} \rangle^{(0)} + \langle \vec{P} \rangle^{(1)} + \langle \vec{P} \rangle^{(2)} + \dots \quad (46)$$

avec :

$$\langle \vec{P} \rangle^{(0)} = \langle \vec{\psi}^{(0)*} \vec{P} \vec{\psi}^{(0)} \rangle \quad (47-1)$$

$$\langle \vec{P} \rangle^{(1)} = \langle \vec{\psi}^{(0)*} \vec{P} \vec{\psi}^{(1)} \rangle + \langle \vec{\psi}^{(1)*} \vec{P} \vec{\psi}^{(0)} \rangle \quad (47-2)$$

$$\langle \vec{P} \rangle^{(2)} = \langle \vec{\psi}^{(0)*} \vec{P} \vec{\psi}^{(2)} \rangle + \langle \vec{\psi}^{(1)*} \vec{P} \vec{\psi}^{(1)} \rangle + \langle \vec{\psi}^{(2)*} \vec{P} \vec{\psi}^{(0)} \rangle \quad (47-3)$$

Les expressions (27) entraînent :

- A l'ordre zero :

$$\langle \vec{P} \rangle^{(0)} = \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \psi_0^{(0)} \rangle \quad (48)$$

- Au premier ordre :

A l'aide de (27-2), de (20), (21) et de leurs dérivés temporelles, (47-2) devient : (*)

$$\begin{aligned} \langle \vec{P} \rangle^{(1)} &= 2 \operatorname{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \psi^{(1)} \rangle \\ &= \operatorname{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \otimes (\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^-) \rangle \cdot \vec{E}_0 \\ &+ \frac{1}{\omega} \operatorname{Im} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \otimes (\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^-) \rangle \cdot \vec{E}_0 \\ &+ \operatorname{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \otimes (\vec{F}_2^+ + \vec{F}_2^-) \rangle \cdot \vec{B}_0 \\ &+ \frac{1}{\omega} \operatorname{Im} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \otimes (\vec{F}_2^+ - \vec{F}_2^-) \rangle \cdot \vec{B}_0 \\ &+ 2 \operatorname{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \otimes \vec{G} \rangle \cdot \vec{B} \end{aligned} \quad (49)$$

- Au deuxième ordre :

$$\langle \vec{P} \rangle^{(2)} = 2 \operatorname{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(1)*} \vec{P} \psi^{(1)} \rangle \quad (50)$$

(*) $\operatorname{Re} Z$ désigne la partie réelle de Z et $\operatorname{Im} Z$, sa partie imaginaire.

..//..

..//..

En développant cette expression à l'aide (27-3') et en ne tenant compte que des termes croisés par rapport aux champs dynamiques et au champ statique, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{P} \rangle^{(2)} = & \text{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} [(\vec{T}_1^+ + \vec{T}_1^-) : (B' \otimes B_0)] \rangle \\
 & + \frac{1}{\omega} \mathcal{J}_m \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} [(\vec{T}_1^+ - \vec{T}_1^-) : (B' \otimes B_0)] \rangle \\
 & + \text{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} [(\vec{T}_2^+ + \vec{T}_2^-) : (B' \otimes B_0)] \rangle \\
 & + \frac{1}{\omega} \mathcal{J}_m \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} [(\vec{T}_2^+ - \vec{T}_2^-) : (B' \otimes B_0)] \rangle \\
 & + \text{Re} \langle (G \cdot B') \vec{P} [(F_1^+ + F_1^-) \cdot B_0] \rangle \\
 & + \frac{1}{\omega} \mathcal{J}_m \langle (G \cdot B') \vec{P} [(F_1^+ - F_1^-) \cdot B_0] \rangle \\
 & + \text{Re} \langle (G \cdot B') \vec{P} [(F_2^+ + F_2^-) \cdot B_0] \rangle \\
 & + \frac{1}{\omega} \mathcal{J}_m \langle (G \cdot B') \vec{P} [(F_2^+ - F_2^-) \cdot B_0] \rangle \quad (51)
 \end{aligned}$$

b - Moment dipolaire magnétique

En présence d'un champ électromagnétique, l'opérateur moment dipolaire magnétique prend la forme suivante :

$$\vec{M} = \vec{M}^{(0)} + \vec{M}^{(1)} \quad (52)$$

avec l'opérateur moment permanent :

$$\vec{M}^{(0)} = \frac{e}{2mc} \sum_j \vec{p}_j \wedge \vec{p}_j \quad (53)$$

et l'opérateur moment induit :

$$\vec{M}^{(1)} = -\frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \vec{p}_j \wedge \vec{A}(\vec{p}_j, t) \quad (54)$$

A l'aide de l'expression (11), nous obtenons :

$$\vec{M}^{(1)} = -\frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \vec{p}_j \wedge \left\{ \frac{1}{2} B' \wedge \vec{p}_j + \vec{p}_j \cdot \left[i (A_0^0 \otimes k) \exp(-ik \cdot R) e^{-i\omega t} - i (A_0^0 \otimes k) \exp(+ik \cdot R) e^{-i\omega t} \right] \right\} \quad (55)$$

..//..

..//..

c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}
 \vec{M}^{(1)} = & -\frac{e^2}{4mc^2} \sum_J \vec{p}_J \wedge (\vec{B}' \wedge \vec{p}_J) \\
 & + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_J (\vec{p}_J \wedge \vec{k}) \left[-1 \left(\vec{p}_J \cdot \vec{A}_0^{\circ} \right) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} \right. \\
 & \left. + 1 \left(\vec{p}_J \cdot \vec{A}_0^{\circ *} \right) \exp(+i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \quad (56)
 \end{aligned}$$

De même que pour le moment dipolaire électrique, la moyenne quantique sera développée selon :

$$\langle \vec{M} \rangle = \langle \vec{M} \rangle^{(0)} + \langle \vec{M} \rangle^{(1)} + \langle \vec{M} \rangle^{(2)} \quad (57)$$

avec

$$\langle \vec{M} \rangle^{(0)} = \langle \psi^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi^{(0)} \rangle = \langle \psi^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi^{(0)} \rangle \quad (58)$$

Nous n'étudierons pas les molécules paramagnétiques, par conséquent, ce terme caractérisant le moment dipolaire magnétique permanent de la molécule sera ici nul.

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{M} \rangle^{(1)} = & \langle \psi^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)*} \vec{M}^{(0)} \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi^{(0)*} \vec{M}^{(1)} \psi^{(0)} \rangle \quad (59) \\
 \langle \vec{M} \rangle^{(2)} = & \langle \psi^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(1)*} \vec{M}^{(0)} \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(2)*} \vec{M}^{(0)} \psi^{(0)} \rangle \\
 & + \langle \psi^{(0)*} \vec{M}^{(1)} \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)*} \vec{M}^{(1)} \psi^{(0)} \rangle \quad (60)
 \end{aligned}$$

A l'aide des expressions (27) et (56), nous obtenons après un calcul semblable à celui effectué pour le moment dipolaire électrique :

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{M} \rangle^{(1)} = & \text{Re} \langle \psi^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \otimes (\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^-) \rangle \cdot \vec{B}_0 \\
 & + \frac{1}{\omega} \sum_m \langle \psi^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \otimes (\vec{F}_1^+ - \vec{F}_2^-) \rangle \cdot \vec{B}_0 \\
 & + \text{Re} \langle \psi^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \otimes (\vec{F}_2^+ + \vec{F}_2^-) \rangle \cdot \vec{B}_0 \\
 & + \frac{1}{\omega} \sum_m \langle \psi^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \otimes (\vec{F}_2^+ - \vec{F}_2^-) \rangle \cdot \vec{B}_0 \\
 & + 2 \text{Re} \langle \psi^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \otimes \vec{G} \rangle \cdot \vec{B}'
 \end{aligned}$$

..//..

.../...

$$\begin{aligned}
 & - \frac{e^2}{4mc^2} \sum_J \langle \psi_0^{(*)} | \left[\vec{p}_J^2 - (\vec{p}_J \otimes \vec{p}_J) \right] \psi_0^{(0)} \rangle \cdot \vec{B}_J \\
 & + \frac{e^2}{2mc} \sum_J \langle \psi_0^{(*)} | \left(\vec{p}_J \wedge \vec{k} \right) \otimes \vec{p}_J \psi_0^{(0)} \rangle \cdot \vec{B}_0
 \end{aligned} \tag{61}$$

et

$$\begin{aligned}
 \langle M \rangle^{(2)} = & \text{Re} \langle \psi_0^{(*)} | M^{(0)} \left[(T_1^+ + T_1^-) : (B' \otimes \vec{p}_J) \right] \psi_0^{(0)} \rangle \\
 & + \frac{1}{\beta} \gamma_m \langle \psi_0^{(*)} | M^{(0)} \left[(T_1^+ - T_1^-) : (B' \otimes \vec{p}_J) \right] \psi_0^{(0)} \rangle \\
 & + \text{Re} \langle \psi_0^{(*)} | M^{(0)} \left[(T_2^+ + T_2^-) : (B' \otimes B_0) \right] \psi_0^{(0)} \rangle \\
 & + \frac{1}{\beta} \gamma_m \langle \psi_0^{(*)} | M^{(0)} \left[(T_2^+ - T_2^-) : (B' \otimes B_0) \right] \psi_0^{(0)} \rangle \\
 & + \text{Re} \langle (G \cdot B') | M^{(0)} \left[(F_1^+ + F_1^-) \cdot \vec{p}_J \right] \psi_0^{(0)} \rangle \\
 & + \frac{1}{\beta} \gamma_m \langle (G \cdot B') | M^{(0)} \left[(F_1^+ - F_1^-) \cdot \vec{p}_J \right] \psi_0^{(0)} \rangle \\
 & + \text{Re} \langle (G \cdot B') | M^{(0)} \left[(F_2^+ + F_2^-) \cdot B_0 \right] \psi_0^{(0)} \rangle \\
 & + \frac{1}{\beta} \gamma_m \langle (G \cdot B') | M^{(0)} \left[(F_2^+ - F_2^-) \cdot B_0 \right] \psi_0^{(0)} \rangle \\
 & - \frac{e^2}{4mc^2} \sum_J \left\{ \text{Re} \langle \psi_0^{(*)} | \left[B' \vec{p}_J^2 - \vec{p}_J (B' \cdot \vec{p}_J) \right] \left[(F_1^+ + F_1^-) \cdot \vec{p}_J \right] \psi_0^{(0)} \rangle \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{\beta} \gamma_m \langle \psi_0^{(*)} | \left[B' \vec{p}_J^2 - \vec{p}_J (B' \cdot \vec{p}_J) \right] \left[(F_1^+ - F_1^-) \cdot \vec{p}_J \right] \psi_0^{(0)} \rangle \right\} \\
 & + \text{Re} \langle \psi_0^{(*)} | \left[B' \vec{p}_J^2 - \vec{p}_J (B' \cdot \vec{p}_J) \right] \left[(F_2^+ + F_2^-) \cdot B_0 \right] \psi_0^{(0)} \rangle \\
 & + \frac{1}{\beta} \gamma_m \langle \psi_0^{(*)} | \left[B' \vec{p}_J^2 - \vec{p}_J (B' \cdot \vec{p}_J) \right] \left[(F_2^+ - F_2^-) \cdot B_0 \right] \psi_0^{(0)} \rangle \\
 & + \frac{e^2}{2mc} \sum_J \text{Re} \langle \psi_0^{(*)} | \left(\vec{p}_J \wedge \vec{k} \right) \left(\vec{p}_J \cdot \vec{B}_0 \right) (G \cdot B') \rangle \tag{62}
 \end{aligned}$$

.../...

../.

5 - Expressions macroscopiques des moments dipolaires électrique et magnétique

Au paragraphe précédent, nous avons établi les expressions des moments dipolaires électrique et magnétique d'une molécule isolée soumise à l'action d'un champ magnétostatique et d'une onde lumineuse. Nous allons maintenant calculer, à partir de ces moyennes microscopiques et individuelles les moments dipolaires induits d'un système contenant un grand nombre de molécules se trouvant dans l'état fondamental avant l'introduction des perturbations.

Ne considérant que des molécules diamagnétiques, négligeant le faible effet d'orientation du champ électrique de l'onde lumineuse sur le moment électrique permanent dans le cas de molécules polaires, et tenant compte que le moment dipolaire magnétique induit par le champ statique introduit un terme d'orientation proportionnel à B'^2 , nous pouvons dans le calcul des grandeurs responsables de l'effet FARADAY, lesquelles sont proportionnelles à $|B'|$, ignorer les effets orienteurs du champ magnétique et considérer que la molécule peut avoir une orientation quelconque par rapport aux champs.

Pour un milieu suffisamment dilué, nous pouvons également négliger les interactions moléculaires. Les moments dipolaires électrique et magnétique \vec{P}_M et \vec{M}_M seront donc obtenus en effectuant une moyenne statistique des moments individuels $\langle \vec{P} \rangle$ et $\langle \vec{M} \rangle$ par rapport à toutes les orientations de la molécule.

En désignant par $\overline{\langle \vec{P} \rangle}$ et $\overline{\langle \vec{M} \rangle}$ la valeur moyenne des moments dipolaires d'une molécule par rapport aux orientations, les moments macroscopiques induits seront :

$$\vec{P}_M = N \overline{\langle \vec{P} \rangle} \approx N \left[\overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(1)} + \overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(2)} \right] \quad (63)$$

$$\vec{M}_M = N \overline{\langle \vec{M} \rangle} \approx N \left[\overline{\langle \vec{M} \rangle}^{(1)} + \overline{\langle \vec{M} \rangle}^{(2)} \right] \quad (64)$$

(N étant le nombre de molécules par unité de volume).

../.

..../..

Les expressions des moments dipolaires individuels $\langle \vec{P} \rangle$ et $\langle \vec{M} \rangle$ contiennent des termes formés à partir de vecteurs et tenseurs tels que $\vec{P}^{(0)}$, \vec{F}_1^+ , \vec{F}_1^- , \vec{F}_2^+ , \vec{F}_2^- , \vec{T}_1^+ , \vec{T}_1^- , ..., liés à la molécule et des vecteurs fixes tels que \vec{C}_0 , \vec{B}_0 , \vec{B}' , \vec{k} ,, liés à l'observateur.

En désignant respectivement par des lettres grecques et latines, les vecteurs liés à la molécule et les vecteurs fixes, nous avons rassemblé ci-dessous les relations nécessaires au calcul des moyennes statistiques des moments électrique et magnétique.

$$\overline{(\vec{\alpha} \otimes \vec{\beta}) \cdot \vec{A}} = \overline{\vec{\alpha} (\vec{\beta} \cdot \vec{A})} = \frac{1}{3} (\vec{\alpha} \cdot \vec{\beta}) \vec{A} \quad (65)$$

$$\overline{\vec{\alpha} (\vec{\beta} \cdot \vec{A}) (\vec{\gamma} \cdot \vec{B})} = \frac{1}{6} [\vec{\alpha} \cdot (\vec{\beta} \wedge \vec{\gamma})] (\vec{A} \wedge \vec{B}) \quad (66)$$

$$\overline{\vec{\alpha} [\vec{C} : (\vec{B} \otimes \vec{A})]} = \frac{1}{3} (\vec{\alpha} \cdot \vec{C}) (\vec{A} \wedge \vec{B}) \quad (67)$$

(\vec{C} étant le vecteur dual de la partie antisymétrique de \vec{C})

$$\overline{[(\vec{\alpha} \wedge \vec{A}) \otimes \vec{\beta}] \cdot \vec{B}} = \overline{(\vec{\alpha} \wedge \vec{A}) (\vec{\beta} \cdot \vec{B})} = \frac{1}{3} (\vec{\alpha} \cdot \vec{\beta}) (\vec{B} \wedge \vec{A}) \quad (68)$$

$$\overline{(\vec{\alpha} \wedge \vec{A}) (\vec{\alpha} \cdot \vec{B}) (\vec{\gamma} \cdot \vec{C})} = 0 \quad (69)$$

$$\overline{(\vec{\alpha})^2 \vec{A} (\vec{\beta} \cdot \vec{B})} = 0 \quad (70)$$

Les moyennes macroscopiques des expressions (49), (51), (61) et (62) seront donc :

$$\begin{aligned} \langle \vec{P} \rangle^{(1)} &= \frac{1}{3} \text{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \cdot (\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^-) \rangle_{\vec{C}_0} \\ &+ \frac{1}{3\omega} \int_m \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \cdot (\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^-) \rangle_{\vec{C}_0} \\ &+ \frac{1}{3} \text{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \cdot (\vec{F}_2^+ + \vec{F}_2^-) \rangle_{\vec{B}_0} \\ &+ \frac{1}{3\omega} \int_m \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \cdot (\vec{F}_2^+ - \vec{F}_2^-) \rangle_{\vec{B}_0} \\ &+ \frac{2}{3} \text{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \cdot \vec{G} \rangle_{\vec{B}'} \end{aligned} \quad (71)$$

$$\langle \vec{P} \rangle^{(2)} = \frac{1}{3} \text{Re} \left\{ \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \cdot (\vec{T}_1^+ + \vec{T}_1^-) \rangle \right.$$

..../..

..//..

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{P} \wedge (\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^-)] \rangle \} (\vec{E}_0 \wedge \vec{B}') \\
 & + \frac{1}{3\omega} \mathcal{J}_m \left\{ \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{P} \cdot (\vec{T}_1^+ - \vec{T}_1^-) \rangle \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{P} \wedge (\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^-)] \rangle \} (\vec{E}_0 \wedge \vec{B}') \\
 & + \frac{1}{3} \text{Re} \left\{ \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{P} \cdot (\vec{T}_2^+ + \vec{T}_2^-) \rangle \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{P} \wedge (\vec{F}_2^+ + \vec{F}_2^-)] \rangle \} (\vec{B}_0 \wedge \vec{B}') \\
 & + \frac{1}{3\omega} \mathcal{J}_m \left\{ \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{P} \cdot (\vec{T}_2^+ - \vec{T}_2^-) \rangle \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{P} \wedge (\vec{F}_2^+ - \vec{F}_2^-)] \rangle \} (\vec{B}_0 \wedge \vec{B}') \\
 \langle \vec{M} \rangle^{(1)} & = \frac{1}{3} \text{Re} \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{M} \cdot (\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^-) \rangle \vec{B}_0 \quad (72)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{3\omega} \mathcal{J}_m \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{M} \cdot (\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^-) \rangle \vec{B}_0 \\
 & + \left[\frac{1}{3} \text{Re} \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{M} \cdot (\vec{F}_2^+ + \vec{F}_2^-) \rangle - \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{j=1}^N \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{P}_j^2 \cdot \vec{4}_0 \rangle \right] \vec{B}_0 \\
 & + \frac{1}{3\omega} \mathcal{J}_m \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{M} \cdot (\vec{F}_2^+ - \vec{F}_2^-) \rangle \vec{B}_0 \\
 & + \left[\frac{2}{3} \text{Re} \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{M} \cdot \vec{G} \rangle - \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{j=1}^N \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{P}_j^2 \cdot \vec{4}_0 \rangle \right] \vec{B}' \quad (73)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{M} \rangle^{(2)} & = \frac{1}{3} \text{Re} \left\{ \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{M} \cdot (\vec{T}_1^+ + \vec{T}_1^-) \rangle \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{M} \wedge (\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^-)] \rangle \} (\vec{E}_0 \wedge \vec{B}') \\
 & + \frac{1}{3\omega} \mathcal{J}_m \left\{ \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{M} \cdot (\vec{T}_1^+ - \vec{T}_1^-) \rangle \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{M} \wedge (\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^-)] \rangle \} (\vec{E}_0 \wedge \vec{B}') \\
 & + \frac{1}{3} \text{Re} \left\{ \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{M} \cdot (\vec{T}_2^+ + \vec{T}_2^-) \rangle \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{M} \wedge (\vec{F}_2^+ + \vec{F}_2^-)] \rangle \} (\vec{B}_0 \wedge \vec{B}') \\
 & + \frac{1}{3\omega} \mathcal{J}_m \left\{ \langle \vec{4}_0^* \cdot \vec{M} \cdot (\vec{T}_2^+ - \vec{T}_2^-) \rangle \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{M} \wedge (\vec{F}_2^+ - \vec{F}_2^-)] \rangle \} (\vec{B}_0 \wedge \vec{B}') \quad (74)
 \end{aligned}$$

..//..

..//..

Pour les molécules diamagnétiques, la fonction d'onde non perturbée $\psi^{(0)}$ peut être choisie réelle ; les relations (39) et (44) montrent que \vec{E} , dans ces conditions, les vecteurs \vec{F}_1^E et \vec{T}_2^E sont réels, tandis que \vec{F}_2^E , \vec{G} et \vec{T}_1^E sont imaginaires purs.

Certains termes des expressions (71), (72), (73) et (74) sont alors nuls et les moments électrique et magnétique macroscopiques induits peuvent être écrits sous la forme :

$$\vec{P}_M = \mathcal{N} \left[\alpha \vec{E}_0 + \beta \vec{B}_0 + \gamma (\vec{E}_0 \wedge \vec{B}'_1) + \delta (\vec{B}_0 \wedge \vec{B}'_1) \right] \quad (75)$$

$$\vec{M}_M = \mathcal{N} \left[\alpha' \vec{B}_0 + \alpha'' \vec{B}'_1 + \beta' \vec{E}_0 + \delta' (\vec{E}_0 \wedge \vec{B}'_1) + \delta'' (\vec{B}_0 \wedge \vec{B}'_1) \right] \quad (76)$$

Relations entre certains coefficients :

En désignant par $\{\psi_k^{(0)}\}$ ($k = 0, 1, 2, \dots$) l'ensemble orthonormé complet des fonctions propres de l'hamiltonien $H^{(0)}$ de la molécule non perturbée, la relation de fermeture

$$\sum_k \psi_k^{(0)}(\vec{r}) \psi_k^{(0)*}(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (77)$$

permet de développer les coefficients β et β' de la façon suivante :

$$\beta = \frac{1}{3\omega} \sum_k \mathcal{J}_n \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} | \psi_k^{(0)} \rangle \cdot \langle \psi_k^{(0)*} | (\vec{F}_2^+ - \vec{F}_2^-) \rangle \quad (78)$$

$$\beta' = \frac{1}{3\omega} \sum_k \mathcal{J}_n \langle \psi_0^{(0)} | \vec{M} | \psi_k^{(0)} \rangle \cdot \langle \psi_k^{(0)*} | (\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^-) \rangle \quad (79)$$

D'autre part, en multipliant l'équation (39-1) par $\psi_k^{(0)*}$ et en intégrant sur l'espace, nous obtenons :

$$- \hbar (\epsilon \omega - \omega_0) \langle \psi_k^{(0)*} | \vec{F}_1^E | \epsilon \rangle - \langle \psi_k^{(0)*} | H^{(0)} | \vec{F}_1^E \rangle + \langle \psi_k^{(0)*} | \vec{P} | \psi_0^{(0)} \rangle = 0$$

L'hermiticité de $H^{(0)}$ et la relation aux valeurs propres :

$$H^{(0)} \psi_k^{(0)*} = \hbar \omega_k \psi_k^{(0)*}$$

entraînent :

$$\langle \psi_k^{(0)*} | \vec{F}_1^E | \epsilon \rangle = \frac{\langle \psi_k^{(0)*} | \vec{P} | \psi_0^{(0)} \rangle}{\hbar (\epsilon \omega - \omega_{0k})} \quad (80)$$

avec $\omega_{0k} = \omega_0 - \omega_k$

Un calcul semblable, effectué à l'aide des équation (39-2) et (39-3)

aboutit aux formules suivantes :

..//..

..//..

$$\langle \psi_k^{(0)*} \vec{F}_2 \rangle = \frac{\langle \psi_k^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi_0^{(0)} \rangle}{\hbar (\epsilon_{LV} - \omega_{ok})} \quad (81)$$

$$\langle \psi_k^{(0)*} \vec{G} \rangle = - \frac{\langle \psi_k^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi_0^{(0)} \rangle}{\hbar \omega_{ok}} \quad (k \neq 0) \quad (82)$$

En reportant respectivement (80) et (81) dans (78) et (79), nous obtenons finalement :

$$\beta = -\beta' = \frac{2}{3\hbar} \sum_k \gamma_n \langle \psi_0^{(0)} \vec{P} \psi_k^{(0)} \rangle \cdot \langle \psi_k^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi_0^{(0)} \rangle \frac{1}{\omega^2 - \omega_{ok}^2} \quad (83)$$

Compte tenu des formules (80), (81), (82) et des relations suivantes déduites des équations (44) :

$$\begin{aligned} \langle \psi_k^{(0)*} \vec{T}_1^E \rangle &= \frac{1}{2\hbar} \sum_1 \left[\langle \psi_k^{(0)*} \vec{P} \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} \vec{G} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \psi_k^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} \vec{F}_1^E \rangle \right] \frac{1}{\epsilon\omega - \omega_{ok}} \quad (84) \\ \langle \psi_k^{(0)*} \vec{T}_2^E \rangle &= \frac{1}{2\hbar} \sum_1 \left[\langle \psi_k^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} \vec{G} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \psi_k^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} \vec{F}_2^E \rangle \right] \frac{1}{\epsilon\omega - \omega_{ok}} \quad (85) \end{aligned}$$

un développement de δ et δ' effectué à l'aide de la relation de fermeture conduit à :

$$\begin{aligned} \delta = -\delta' &= \frac{1}{3\hbar^2} \sum_{k,1} \text{Re} \left\{ \langle \psi_0^{(0)} \vec{M}^{(0)} \psi_k^{(0)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_k^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} \vec{P} \psi_0^{(0)} \rangle \right) \right. \\ &\quad \times \frac{\omega_{ok}^2 (\omega_{o1} + \omega_{ok})}{\omega_{ok} (\omega^2 - \omega_{ok}^2) (\omega^2 - \omega_{o1}^2)} \\ &\quad \left. + \langle \psi_0^{(0)} \vec{M}^{(0)} \psi_k^{(0)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_k^{(0)*} \vec{P} \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} \vec{M}^{(0)} \psi_0^{(0)} \rangle \right) \frac{\omega_{ok}}{\omega_{o1} (\omega^2 - \omega_{ok}^2)} \right\} \quad (86) \end{aligned}$$

On peut remarquer que sous la forme (84), l'expression du coefficient β responsable de l'activité optique naturelle, est identique à celle qui est fournie par la théorie des perturbations (40). Pour des molécules dépourvues de pouvoir rotatoire naturel, c'est-à-dire ayant soit un centre, soit un plan de symétrie, il est facile de constater, en utilisant les propriétés de symétrie des fonctions d'onde $\psi_k^{(0)}$ non perturbées, que les coefficients β et δ sont nuls.

En tenant compte du fait que les champs agissant effectivement sur la molécule diffèrent des champs extérieurs en raison des propriétés du milieu entourant la molécule, les développements des vecteurs polarisations électrique et magnétique seront donc de la forme suivante (l'indice i caractérisant des champs internes) :

$$\vec{P}_M = \tau_0 \left[\alpha \vec{E}_i + \beta \vec{B}_i + \gamma (\vec{E}_i \wedge \vec{B}'_i) + \delta (\vec{B}_i \wedge \vec{B}'_i) \right] \quad (87)$$

$$\vec{M}_M = \tau_0 \left[\alpha' \vec{B}_i + \alpha^{(0)} \vec{B}'_i - \beta' \vec{E}_i + \xi (\vec{B}_i \wedge \vec{B}'_i) - \delta' (\vec{E}_i \wedge \vec{B}'_i) \right] \quad (88)$$

6 - Expression des grandeurs responsables de l'effet FARADAY.

L'étude de la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu soumis à un champ magnétique parallèle à la direction du vecteur d'onde \vec{k} , montre (voir appendice) l'existence d'un pouvoir rotatoire caractérisé par la constante de VERDET V qui est exprimée en fonction du coefficient γ du terme en $\vec{E}_i \wedge \vec{B}'_i$ du moment dipolaire électrique macroscopique $\langle \vec{P} \rangle$ et du coefficient ξ du terme en $\vec{B}_i \wedge \vec{B}'_i$ du moment dipolaire magnétique macroscopique $\langle \vec{M} \rangle$.

Les formules (72) et (74) fournissent immédiatement les expressions de ces deux coefficients :

$$\gamma = \frac{1}{3\omega} \text{Tr} \left\{ \langle \chi_0^{(0)*} \vec{P} \cdot (\vec{T}_1^+ - \vec{T}_1^-) \rangle + \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{P} \wedge (\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^-)] \rangle \right\} \quad (89)$$

$$\xi = \frac{1}{3\omega} \text{Tr} \left\{ \langle \chi_0^{(0)*} \vec{M} \cdot (\vec{T}_2^+ - \vec{T}_2^-) \rangle + \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{M} \wedge (\vec{F}_2^+ - \vec{F}_2^-)] \rangle \right\} \quad (90)$$

Nous allons montrer maintenant, qu'à l'aide des équations d'évolution (39) et (44), il est possible d'obtenir des formes de γ et ξ respectivement indépendantes de $\vec{T}_1 \vec{\epsilon}$ et $\vec{T}_2 \vec{\epsilon}$.

En multipliant scalairement l'équation (39-1) par le vecteur $\vec{T}_1 \vec{\epsilon}^*$ et en intégrant sur l'espace, nous obtenons la relation suivante :

$$-\hbar(\epsilon\omega - \omega_0) \langle \vec{T}_1^* \cdot \vec{F}_1 \epsilon \rangle - \langle \vec{T}_1^* \cdot H^{(0)} \vec{F}_1 \epsilon \rangle + \langle \vec{T}_1^* \cdot P \psi_0^{(0)} \rangle = 0 \quad (91)$$

L'équation complexe conjuguée sera, compte-tenu de l'hermiticité des opérateurs $H^{(0)}$ et P ,

$$-\hbar(\epsilon\omega - \omega_0) \langle \vec{F}_1^* \cdot \vec{T}_1 \epsilon \rangle - \langle \vec{F}_1^* \cdot H^{(0)} \vec{T}_1 \epsilon \rangle + \langle \psi_0^{(0)*} \cdot P \cdot \vec{T}_1 \epsilon \rangle = 0 \quad (92)$$

De même, en multipliant scalairement l'équation (44-1) par $\vec{F}_1^* \epsilon$, nous obtenons après intégration sur l'espace :

$$-\hbar(\epsilon\omega - \omega_0) \langle \vec{F}_1^* \cdot \vec{T}_1 \rangle - \langle \vec{F}_1^* \cdot H^{(0)} \vec{T}_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \vec{F}_1^* \cdot (\vec{P} \wedge \vec{G}) \rangle - \frac{1}{2} \langle \vec{F}_1^* \cdot (\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{F}_1 \epsilon) \rangle = 0 \quad (93)$$

Les relations (92) et (93) entraînent :

$$\langle \psi_0^{(0)*} \cdot P \cdot \vec{T}_1 \epsilon \rangle = \frac{1}{2} \langle \vec{F}_1^* \cdot (\vec{P} \wedge \vec{G}) \rangle - \frac{1}{2} \langle \vec{F}_1^* \cdot (\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{F}_1 \epsilon) \rangle \quad (94)$$

En reportant cette relation dans l'expression (89), nous obtenons finalement la forme suivante de η , indépendante de $\vec{T}_1 \epsilon$

$$\eta = \frac{1}{3\omega} \int_{\Omega} \left\{ \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{P} \wedge (\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^-)] \rangle - \frac{1}{2} \left[\langle \vec{F}_1^+ \cdot (\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{F}_1^+) \rangle - \langle \vec{F}_1^- \cdot (\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{F}_1^-) \rangle \right] \right\} \quad (95)$$

Un calcul semblable peut être effectué pour le coefficient ξ ; l'utilisation des équations (39-2) et (44-2) conduit à l'expression simplifiée suivante de

$$\xi = \frac{1}{3\omega} \int_{\Omega} \left\{ \langle \vec{G}^* \cdot [\vec{M}^{(0)} \wedge (\vec{F}_2^+ - \vec{F}_2^-)] \rangle - \frac{1}{2} \left[\langle \vec{F}_2^+ \cdot (\vec{M} \wedge \vec{F}_2^+) \rangle - \langle \vec{F}_2^- \cdot (\vec{M} \wedge \vec{F}_2^-) \rangle \right] \right\} \quad (96)$$

Cette élimination des grandeurs liées à la fonction d'onde $\psi^{(2)}$ est à rapprocher d'un résultat général, valable pour les perturbations indépendantes du temps (4I).

..//..

Comparaison avec les formules fournies par la théorie des perturbations

L'utilisation de la relation de fermeture (77) ainsi que des formules (80), (81) et (82) permet d'écrire γ et ξ de la façon suivante dans le cas d'une fonction d'onde $\psi_0^{(0)}$ réelle.

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{i}{3\hbar^2} \left\{ \sum_k \sum_{l \neq 0} \left[\langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} | \psi_k^{(0)} \rangle \cdot (\langle \psi_k^{(0)*} | \vec{P} | \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} | \vec{M}^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle) \frac{2}{\omega_1(\omega^2 - \omega_{dk}^2)} \right] \right. \\ &\quad \left. + \sum_k \sum_l \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} | \psi_k^{(0)} \rangle \cdot (\langle \psi_k^{(0)*} | \vec{M}^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} | \vec{P} | \psi_0^{(0)} \rangle) \frac{(\omega_{01} + \omega_{ok})}{(\omega^2 - \omega_{dk}^2)(\omega^2 - \omega_{01}^2)} \right] \\ \xi &= \frac{i}{3\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \sum_{l \neq 0} \left\{ \langle \psi_0^{(0)} | \vec{M}^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle \cdot (\langle \psi_k^{(0)*} | \vec{M}^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} | \vec{M}^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle) \right. \\ &\quad \left. \times \left[\frac{2}{\omega_1(\omega^2 - \omega_{dk}^2)} + \frac{\omega_{01} + \omega_{ok}}{(\omega^2 - \omega_{dk}^2)(\omega^2 - \omega_{01}^2)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (97)$$

Ces formules sont comparables aux expressions (38) de GROENEWEGE (31) dans le cas où on se limite à un système perturbé à partir de l'état fondamental.

L'accord est évident pour ξ . En séparant les termes pour lesquels les états k ou l sont égaux à l'état fondamental, γ peut être encore écrit :

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{i}{3\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \sum_{l \neq 0} \left\{ \langle \psi_0^{(0)*} | \vec{P} | \psi_k^{(0)} \rangle \cdot (\langle \psi_k^{(0)*} | \vec{P} | \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} | \vec{M}^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle) \frac{2}{\omega_1(\omega^2 - \omega_{dk}^2)} \right. \\ &\quad + \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} | \psi_k^{(0)} \rangle \cdot (\langle \psi_k^{(0)*} | \vec{M}^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} | \vec{P} | \psi_0^{(0)} \rangle) \frac{(\omega_{01} + \omega_{ok})}{(\omega^2 - \omega_{dk}^2)(\omega^2 - \omega_{01}^2)} \\ &\quad \left. + \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} | \psi_0^{(0)} \rangle \cdot (\langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} | \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} | \vec{M}^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle) \left[\frac{2}{\omega^2 \omega_{01}} + \frac{2\omega_{01}}{\omega^2(\omega^2 - \omega_{01}^2)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (99)$$

En retranchant le terme nul suivant :

$$\begin{aligned} &\frac{i}{3\hbar^2} \sum_{l \neq 0} \langle \psi_0^{(0)} | (\vec{P} \wedge \vec{P}) | \psi_l^{(0)} \rangle \cdot \langle \psi_l^{(0)*} | \vec{M}^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle \frac{2}{\omega^2 \omega_{01}} \\ &= \frac{i}{3\hbar^2} \sum_k \sum_{l \neq 0} \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} | \psi_k^{(0)} \rangle \cdot (\langle \psi_k^{(0)*} | \vec{P} | \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} | \vec{M}^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle) \frac{2}{\omega^2 \omega_{01}} \end{aligned}$$

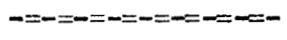
La Formule (100) devient :

$$\gamma = \frac{i}{3\hbar^2} \sum_{k \neq 0} \sum_{l \neq 0} \left\{ \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} | \psi_k^{(0)} \rangle \cdot (\langle \psi_k^{(0)*} | \vec{M}^{(0)} | \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} | \vec{P} | \psi_0^{(0)} \rangle) \frac{(\omega_{01} + \omega_{dk})}{(\omega^2 - \omega_{01}^2)(\omega^2 - \omega_{dk}^2)} \right\}$$

.../...

$$\begin{aligned}
 & + \langle \psi_0^{(0)} | \hat{P} | \psi_k^{(0)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_k^{(0)*} | \hat{P} | \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} | \hat{M}^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle \right) \frac{2\omega_{0k}^2}{\omega^2 \omega_{0k} (\omega^2 - \omega_{0k}^2)} \\
 & + \langle \psi_0^{(0)} | \hat{P} | \psi_0^{(0)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_0^{(0)} | \hat{P} | \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} | \hat{M}^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle \right) \frac{2\omega_{01}}{\omega^2 (\omega^2 - \omega_{01}^2)} \Bigg\} \\
 & \hspace{15em} (100)
 \end{aligned}$$

Cette expression est directement comparable à la formule fournie par GROENEWEGE. La seule différence réside en un facteur deux, dans le troisième terme, dont l'absence chez GROENEWEGE, est due à un développement incomplet de la fonction d'onde perturbée. (En effet, dans sa formule (11), cet auteur a exclu le cas a = b).

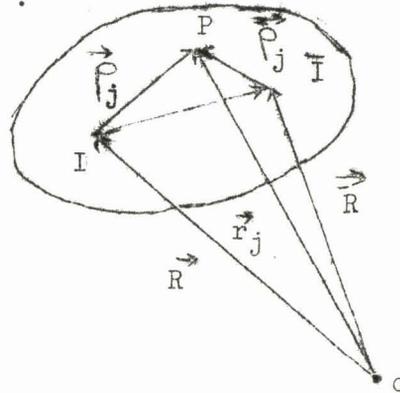


B - Invariance des formules dans un changement d'origine

Dans le formalisme général, établi précédemment, toutes les formules sont écrites à l'aide de grandeurs définies par rapport à une origine située au centre I du développement multipolaire. Il nous faut maintenant montrer que toutes nos relations demeurent invariantes lorsqu'on effectue le développement multipolaire autour d'un autre point \bar{I} situé encore à l'intérieur de la molécule.

1 - Variation des potentiels électromagnétiques

En nous reportant au paragraphe A-1, nous pouvons d'abord constater qu'un changement de l'origine O, initialement choisie pour les potentiels - vecteurs, n'entraîne qu'une modification du facteur de phase des champs électrique et magnétique de l'onde lumineuse, laquelle n'affectera pas les formules ultérieures :



En choisissant un autre centre de développement multipolaire \bar{I} défini par $\vec{O I} = \vec{R}$ ($\vec{I I} = \vec{R} - \vec{R} = \vec{\delta}$), le potentiel vecteur de l'onde lumineuse peut être remplacé par les deux premiers termes de son développement de TAYLOR autour du point \bar{I} .

$$\vec{A}_M(\vec{p}_j, t) = \vec{A}_0 \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i \omega t} + \vec{A}_0^* \exp(+i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i \omega t}$$

$$+ \int_j \left[-i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i \omega t} + i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(+i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i \omega t} \right] \quad (101)$$

avec $\vec{p}_j = \vec{r}_j - \vec{R} = \vec{p}_j - \vec{\delta}$

..//..

En effectuant une transformation de jauge à l'aide de

$$\vec{r} = -\vec{\rho}_j \cdot \left[\vec{A}_M(\vec{\rho}_j, t) + \vec{\Lambda}'(\vec{r}_j) \right] \quad (I02)$$

les nouveaux potentiels seront :

$$\vec{A}(\vec{\rho}_j, t) = \left[i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} - i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \cdot \vec{\rho}_j + \frac{1}{2} \vec{B}' \wedge \vec{\rho}_j \quad (I03)$$

$$\vec{\Phi}(\vec{\rho}_j, t) = \frac{3}{c} \vec{\rho}_j \cdot \left[i \vec{A}_0 \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} - i \vec{A}_0^* \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] + \frac{3}{c} (\vec{\rho}_j \otimes \vec{\rho}_j) : \left[(\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \quad (I04)$$

Or, $\vec{R} = \vec{R} + \vec{\delta}$ et comme la distance $|\vec{\delta}|$, de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires, est petite devant la longueur λ de la radiation incidente, nous pouvons écrire :

$$\exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) = (1 + i\vec{k} \cdot \vec{\delta}) \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) \quad (I05)$$

Cette relation permet de développer les expressions (I03) et (I04), et, en les comparant avec (11) et (12), nous constatons que le changement du centre de développement multipolaire se ramène à une transformation de jauge :

$$\vec{A}(\vec{\rho}_j, t) \rightarrow \vec{A}'(\vec{\rho}_j, t) = \vec{A}(\vec{\rho}_j, t) + \vec{\nabla}_j \wedge \Lambda_j \quad (I06-1)$$

$$\vec{\Phi}(\vec{\rho}_j, t) \rightarrow \vec{\Phi}'(\vec{\rho}_j, t) = \vec{\Phi}(\vec{\rho}_j, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \Lambda_j}{\partial t} \quad (I06-2)$$

avec

$$\Lambda_j = \vec{\delta} \cdot \left[\vec{A}_0 \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + \vec{A}_0^* \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} - i(\vec{A}_0 \otimes \vec{k}) \cdot \vec{\rho}_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + i(\vec{A}_0^* \otimes \vec{k}) \cdot \vec{\rho}_j \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] - \frac{1}{2} (\vec{B}' \wedge \vec{\delta}) \cdot \vec{\rho}_j \quad (I07)$$

Ou encore, en utilisant les relations (20) et (21) et en négligeant les termes liés à la partie symétrique du tenseur $(\vec{k} \otimes \vec{A})$, c'est-à-dire au gradient de \vec{E} :

..//..

.../...

$$\begin{aligned}
 \vec{A}_j &= \frac{ic}{E} \int \left(\vec{E}_0 e^{i\omega t} - \vec{E}_0^* e^{-i\omega t} \right) \\
 &- \frac{1}{2} \left(\vec{\sigma} \wedge \vec{p}_j \right) \cdot \left(\vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{B}_0^* e^{-i\omega t} \right) \\
 &- \frac{1}{2} \left(\vec{\sigma} \wedge \vec{p}_j \right) \cdot \vec{B}_0
 \end{aligned} \tag{I08}$$

En calculant l'hamiltonien à l'aide des relations (6), (I03) et (I04), nous trouvons ;

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \frac{1}{2m} \sum_j \vec{p}_j^2 + V - \vec{p} \cdot \vec{E}_0 - \vec{M}^{(0)} \cdot \vec{B}_0 - \vec{M}^{(0)} \cdot \vec{B}' \\
 &- \frac{e^2}{4mc^2} \sum_{j=1}^N \left[\left(\vec{B}' \wedge \vec{p}_j \right) \wedge \vec{p}_j \right] \cdot \vec{B}_0
 \end{aligned} \tag{I09}$$

Dans cette expressions, les opérateurs moments dipolaires électrique et magnétique \vec{P} et $\vec{M}^{(0)}$ sont définis par rapport à l'origine \vec{I} :

$$\vec{P} = e \sum_{j=1}^N \vec{p}_j = \vec{P} - eN \vec{I} \tag{II0}$$

$$\vec{M}^{(0)} = \frac{e}{2mc} \sum_j \vec{p}_j \wedge \vec{p}_j = \vec{M}^{(0)} - \frac{e}{2mc} \sum_j \vec{\sigma} \wedge \vec{p}_j \tag{III}$$

\vec{E}_0 et \vec{B}_0 désignent les valeurs des champs électrique et magnétique de l'onde lumineuse au point \vec{I}

$$\begin{aligned}
 \vec{E}_0 &= \vec{E}_0 e^{i\omega t} + \vec{E}_0^* e^{-i\omega t} = \left[-\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right] \\
 &= -\frac{1}{c} \left[i \vec{A}_0 \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} - i \vec{A}_0^* \exp(+i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right]
 \end{aligned} \tag{II2}$$

$$\begin{aligned}
 \vec{B}_0 &= \vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{B}_0^* e^{-i\omega t} = \left[\vec{\nabla} \wedge \vec{A} \right]_{(\vec{I})} \\
 &= -i \left(\vec{k} \wedge \vec{A}_0 \right) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + i \left(\vec{k} \wedge \vec{A}_0^* \right) \exp(+i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t}
 \end{aligned} \tag{II3}$$

En utilisant la relation (I05) et en nous limitant au premier degré en \vec{k} , nous trouvons après comparaison avec les formules (20) et (2I) :

$$\vec{E}_0 = \vec{E}_0 - \frac{1}{c} \int \left[(\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i\omega t} + (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(+i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i\omega t} \right] \tag{II4-1}$$

$$\vec{B}_0 = \vec{B}_0 \tag{II4-2}$$

.../...

../..

2 - Transformation de la fonction d'onde

Nous savons qu'en mécanique quantique, lorsque les potentiels électromagnétiques subissent une transformation de jauge de deuxième espèce, caractérisée par les relations (I07), l'équation d'évolution du système demeure invariante si la fonction d'onde est elle-même modifiée par une transformation de jauge de première espèce de la forme :

$$\Psi \rightarrow \bar{\Psi} = \Psi \exp \left[\frac{ie}{\hbar c} \sum_{j=1}^N \Lambda_j \right] \quad (II5)$$

Lors d'un développement par rapport aux paramètres de perturbation, nous pouvons écrire la relation précédente ^{sous} la forme suivante :

$$\Psi^{(0)} + \Psi^{(1)} + \Psi^{(2)} + \dots = \left[\bar{\Psi}^{(0)} + \bar{\Psi}^{(1)} + \bar{\Psi}^{(2)} + \dots \right] \left[1 - \frac{ie}{\hbar c} \sum_j \Lambda_j - \frac{e^2}{2\hbar^2 c^2} (\sum_j \Lambda_j)^2 + \dots \right]$$

Λ_j étant du premier ordre par rapport aux paramètres de perturbation, nous obtenons en séparant les différents ordres :

$$\Psi^{(0)} = \bar{\Psi}^{(0)} \quad (II6-1)$$

$$\Psi^{(1)} = \bar{\Psi}^{(1)} + \frac{ie}{\hbar c} \sum_j \Lambda_j \bar{\Psi}^{(0)} \quad (II6-2)$$

$$\Psi^{(2)} = \bar{\Psi}^{(2)} - \frac{ie}{\hbar c} \sum_j \Lambda_j \bar{\Psi}^{(1)} - \frac{e^2}{2\hbar^2 c^2} (\sum_j \Lambda_j)^2 \bar{\Psi}^{(0)} \quad (II6-3)$$

Les fonctions $\bar{\Psi}^{(1)}$ et $\bar{\Psi}^{(2)}$ peuvent être développées en fonction de vecteurs et tenseurs $\vec{F}_1, \vec{F}_2, G, \vec{T}_1$ et \vec{T}_2 et des paramètres de champs \vec{E}_0, B_0 et B' par des formules analogues à (27-2) et (27-3').

En utilisant les relations (I08) et (II4), en négligeant ici encore, les termes liés à la partie symétrique de $(\vec{k} \otimes \vec{\Lambda})$ et en séparant les termes correspondant au même paramètre de perturbation, nous obtenons, à partir de (II6-2) :

$$\vec{F}_1 \vec{E} = \vec{F}_1 \vec{E} + \frac{eE}{\hbar \omega} N \vec{\delta} \psi_0^{(0)} \quad (II7-1)$$

$$\vec{F}_2 \vec{E} = \vec{F}_2 \vec{E} + \frac{ie}{2\hbar c} \sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{P}_j \psi_0^{(0)} + \frac{iE\omega}{2c} \vec{F}_1 \vec{E} \wedge \vec{\delta} \quad (II7-2)$$

$$G = G + \frac{ie}{2\hbar c} \sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{P}_j \psi_0^{(0)} \quad (II7-3)$$

../..

../..

Au deuxième ordre, en introduisant le tenseur $\overleftrightarrow{\mathcal{G}}$ par la relation :

$$\overleftrightarrow{\mathcal{G}}_{il} = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \overleftrightarrow{T}_{1jl} \delta_k \quad (II8)$$

et en négligeant les termes liés à la partie symétrique de $(\vec{k} \otimes \vec{A})$, la relation (II6-3) entraîne :

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{T}_1 \vec{\mathcal{E}} = & \overleftrightarrow{T}_1 \vec{\mathcal{E}} + \frac{e \mathcal{E} N}{\hbar \omega} \vec{\mathcal{S}} \otimes \vec{\mathcal{G}} + \frac{i e}{2 \hbar c} \overleftrightarrow{F}_1 \vec{\mathcal{E}} \otimes \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) \\ & + \frac{i \mathcal{E} e^2 N}{2 \hbar^2 c \omega} \vec{\mathcal{S}} \otimes \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) \psi_0^{(0)} \quad (II9-1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{T}_2 \vec{\mathcal{E}} = & \overleftrightarrow{T}_2 \vec{\mathcal{E}} + \frac{i \mathcal{E} \omega}{c} \overleftrightarrow{\mathcal{G}} \vec{\mathcal{E}} + \frac{i e}{2 \hbar c} \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) \otimes \overleftrightarrow{G} \\ & - \frac{e \mathcal{E} \omega}{4 \hbar c^2} \left(\overleftrightarrow{F}_1 \vec{\mathcal{E}} \wedge \vec{\mathcal{S}} \right) \otimes \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) \\ & + \frac{i e}{2 \hbar c} \overleftrightarrow{F}_2 \vec{\mathcal{E}} \otimes \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) - \frac{e^2}{4 \hbar^2 c^2} \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) \otimes \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) \psi_0^{(2)} \quad (II9-2) \end{aligned}$$

Nous intéressant aux vecteurs duaux des parties antisymétriques des tenseurs $\overleftrightarrow{T}_1 \vec{\mathcal{E}}$ et $\overleftrightarrow{T}_2 \vec{\mathcal{E}}$, nous obtenons, en introduisant le pseudo-vecteur $\overleftrightarrow{\mathcal{G}}$ tel que

$$\overleftrightarrow{\mathcal{G}}_i = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \overleftrightarrow{\mathcal{G}}_{jk} = \frac{1}{4} \epsilon_{ijk} \epsilon_{jlm} \overleftrightarrow{T}_{1lk} \delta_n \quad (I20)$$

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{T}_1 \vec{\mathcal{E}} = & \overleftrightarrow{T}_1 \vec{\mathcal{E}} + \frac{e \mathcal{E} N}{2 \hbar \omega} \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{\mathcal{G}} + \frac{i e}{4 \hbar c} \overleftrightarrow{F}_1 \vec{\mathcal{E}} \wedge \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) \\ & + \frac{i \mathcal{E} e^2 N}{4 \hbar^2 c \omega} \vec{\mathcal{S}} \wedge \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) \psi_0^{(0)} \quad (I2I-1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{T}_2 \vec{\mathcal{E}} = & \overleftrightarrow{T}_2 \vec{\mathcal{E}} + \frac{i \mathcal{E} \omega}{c} \overleftrightarrow{\mathcal{G}} \vec{\mathcal{E}} + \frac{i e}{4 \hbar c} \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) \wedge \overleftrightarrow{G} \\ & - \frac{e \mathcal{E} \omega}{8 \hbar c^2} \left(\overleftrightarrow{F}_1 \vec{\mathcal{E}} \wedge \vec{\mathcal{S}} \right) \wedge \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) + \frac{i e}{4 \hbar c} \overleftrightarrow{F}_2 \vec{\mathcal{E}} \wedge \left(\sum_j \vec{\mathcal{S}} \wedge \vec{P}_j \right) \quad (I2I-2) \end{aligned}$$

3 - Invariance des équations d'évolution

a - Equations du premier ordre

En portant les formules (II0) et (II7-1) dans l'équation (39-1) nous obtenons :

../..

$$-\hbar (\varepsilon \omega - \omega_0) \left(\vec{F}_1 \vec{\varepsilon} + \frac{e\varepsilon N}{\hbar \omega} \vec{\delta} \psi_0^{(0)} \right) - H^{(0)} \left(\vec{F}_1 \vec{\varepsilon} + \frac{e\varepsilon N}{\hbar \omega} \vec{\delta} \psi_0^{(0)} \right) + (\vec{P} + eN \vec{\delta}) \psi_0^{(0)} = 0$$

c'est-à-dire, compte-tenu de l'équation aux valeurs propres :

$$\hbar \omega_0 \psi_0^{(0)} = H^{(0)} \psi_0^{(0)} \tag{I22}$$

$$-\hbar (\varepsilon \omega - \omega_0) \vec{F}_1 \vec{\varepsilon} - H^{(0)} \vec{F}_1 \vec{\varepsilon} + \vec{P} \psi_0^{(0)} = 0 \tag{I23}$$

L'équation (39-1) demeure donc invariante dans un changement d'origine.

A l'aide des relations (111) et (117-2), nous pouvons de même écrire l'équation (39-2) sous la forme :

$$-\hbar (\varepsilon \omega - \omega_0) \left(\vec{F}_2 \vec{\varepsilon} + \frac{ie}{2\hbar c} \sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \psi_0^{(0)} + \frac{i\omega\varepsilon}{2c} \vec{F}_1 \varepsilon \wedge \vec{\delta} \right) - H^{(0)} \left(\vec{F}_2 \vec{\varepsilon} + \frac{ie}{2\hbar c} \sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \psi_0^{(0)} + \frac{i\omega\varepsilon}{2c} \vec{F}_1 \varepsilon \wedge \vec{\delta} \right) + \left(\vec{M}^{(0)} + \frac{e}{2\hbar c} \sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \psi_0^{(0)} = 0 \tag{I24}$$

En utilisant la relation de commutation suivante :

$$\left[\left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right), H^{(0)} \right] = \frac{i\hbar}{\hbar} \sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \tag{I25}$$

l'équation (I24) devient :

$$-\hbar (\varepsilon \omega - \omega_0) \vec{F}_2 \vec{\varepsilon} - H^{(0)} \vec{F}_2 \vec{\varepsilon} + \vec{M}^{(0)} \psi_0^{(0)} + \frac{ie}{2\hbar c} \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) (\hbar \omega_0 \psi_0^{(0)} - H^{(0)} \psi_0^{(0)}) + \frac{i\varepsilon\omega}{2c} \left[-\hbar (\varepsilon \omega - \omega_0) \vec{F}_1 \vec{\varepsilon} - H^{(0)} \vec{F}_1 \vec{\varepsilon} + \vec{P} \psi_0^{(0)} \right] \wedge \vec{\delta} = 0$$

Les deux derniers termes étant nuls en raison de (I22) et (I23), nous constatons l'invariance de (39-2).

Nous pouvons, de manière identique, montrer l'invariance de l'équation (39-3) en G .

b - Equations du deuxième ordre

Les formules (II0), (111), (117-1,3) et (I21-1) permettent d'écrire l'équation (44-1) sous la forme suivante :

$$-\hbar (\varepsilon \omega - \omega_0) \left[\vec{T}_1 \vec{\varepsilon} + \frac{e\varepsilon N}{2\hbar \omega} \vec{\delta} \wedge \vec{G} - \frac{ie}{4\hbar c} \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \wedge \vec{F}_1 \vec{\varepsilon} + \frac{i\varepsilon e^2}{4 \hbar^2 c \omega} \vec{\delta} \wedge \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \psi_0^{(0)} \right]$$

..//..

$$\begin{aligned}
& -H^{(0)} \left[\vec{T}_1 \vec{\varepsilon} + \frac{e\mathcal{E}N}{2\hbar\omega} \vec{\delta} \wedge \vec{G} - \frac{ie}{4\hbar c} \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \wedge \vec{F}_1 \vec{\varepsilon} + \frac{ie^2}{4\hbar^2 c^2 \omega} \vec{\delta} \wedge \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \psi_0^{(0)} \right] \\
& + \frac{1}{2} \left(\vec{P} + eN\vec{\delta} \right) \wedge \left[\vec{G} + \frac{ie}{2\hbar c} \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \psi_0^{(0)} \right] \\
& + \frac{1}{2} \left[\vec{M}^{(0)} + \frac{e}{2\hbar c} \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \right] \wedge \left[\vec{F}_1 \vec{\varepsilon} + \frac{e\mathcal{E}N}{\hbar\omega} \vec{\delta} \psi_0^{(0)} \right] = 0
\end{aligned}$$

En tenant compte de la relation de commutation (I25), cette équation peut être développée selon

$$\begin{aligned}
& \left[-\hbar(\mathcal{E}\omega - \omega_0) \vec{T}_1 \vec{\varepsilon} - H^{(0)} \vec{T}_1 \vec{\varepsilon} + \frac{1}{2} \vec{P} \wedge \vec{G} - \frac{1}{2} \vec{M}^{(0)} \wedge \vec{F}_1 \vec{\varepsilon} \right] \\
& + \frac{e\mathcal{E}N}{2\hbar\omega} \vec{\delta} \wedge \left[\hbar\omega_0 \vec{G} - H^{(0)} \vec{G} + \vec{M}^{(0)} \psi_0^{(0)} \right] \\
& - \frac{ie}{4\hbar c} \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \wedge \left[-\hbar(\mathcal{E}\omega - \omega_0) \vec{F}_1 \vec{\varepsilon} - H^{(0)} \vec{F}_1 \vec{\varepsilon} + \vec{P} \psi_0^{(0)} \right] \\
& + \frac{ie^2 \mathcal{E} N}{4\hbar^2 c^2 \omega} \vec{\delta} \wedge \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \left[\hbar\omega_0 \psi_0^{(0)} - H^{(0)} \psi_0^{(0)} \right] = 0
\end{aligned}$$

Et nous constatons que l'invariance des équations (39-1) et (39-3) entraîne celle de (44-1).

Nous pouvons montrer de manière analogue, l'invariance de l'équation (44-2) en $\vec{T}_2 \vec{\varepsilon}$.

4 - Invariance du coefficient γ

L'expression (89) de γ peut être écrite :

$$\begin{aligned}
\gamma &= \frac{1}{3\omega} \mathcal{Y}_n \left\{ \langle \psi_0^{(0)*} \left(\vec{P} + eN\vec{\delta} \right) \cdot \left[\vec{T}_1^+ - \vec{T}_1^- + \frac{eN}{\hbar\omega} \vec{\delta} \wedge \vec{G} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{ie^2 N}{2\hbar^2 c^2 \omega} \vec{\delta} \wedge \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \psi_0^{(0)} + \frac{ie}{4\hbar c} \left(\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^- \right) \wedge \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \right] \right\rangle \\
& - \frac{1}{2} \left\langle \left[\vec{G}^* + \frac{ie}{2\hbar c} \sum_j \left(\vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \psi_0^{(0)*} \right] \cdot \left[\left(\vec{P} + eN\vec{\delta} \right) \wedge \left(\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^- + \frac{2eN}{\hbar\omega} \vec{\delta} \psi_0^{(0)} \right) \right] \right\rangle \\
& = \frac{1}{3\omega} \mathcal{Y}_n \left\{ \langle \psi_0^{(0)*} \vec{P} \cdot \left(\vec{T}_1^+ - \vec{T}_1^- \right) \right\rangle \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{2} \left\langle \vec{G}^* \cdot \left[\vec{P} \wedge \left(\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^- \right) \right] \right\rangle \right\}
\end{aligned}$$

..//..

..//..

$$+ \frac{\epsilon N}{6i\omega} \delta \cdot \left\{ \left[\langle \psi_0^{(o)*} \vec{T}_1^+ \rangle + \langle \vec{T}_1^- \psi_0^{(o)} \rangle - \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \wedge \vec{F}_1^+ \rangle + \frac{1}{2} \langle \vec{F}_1^+ \wedge \vec{G} \rangle \right] \right. \\ \left. - \left[\langle \psi_0^{(o)*} \vec{T}_1^- \rangle + \langle \vec{T}_1^+ \psi_0^{(o)} \rangle - \frac{1}{2} \langle \vec{G}^* \wedge \vec{F}_1^- \rangle + \frac{1}{2} \langle \vec{F}_1^- \wedge \vec{G} \rangle \right] \right\}$$

Or, il est facile de constater l'invariance de la condition de normalisation (35-1), par conséquent le deuxième terme de la précédente formule est nul et il s'ensuit que χ demeure invariant dans un changement d'origine.

5 - Cas du coefficient ξ

Certains coefficients du développement du moment dipolaire magnétique macroscopique M_M ne sont pas invariants dans le changement d'origine. C'est le cas de la susceptibilité diamagnétique dynamique χ et du coefficient ξ intervenant dans l'expression de la constante de VERDET.

Néanmoins, nous pouvons constater que le passage de l'expression de χ à celle de ξ s'effectue en remplaçant respectivement l'opérateur P et le vecteur $F_1 \vec{\epsilon}$ (lié à P) par l'opérateur $M^{(o)}$ et le vecteur $F_2 \vec{\epsilon}$ (lié à $M^{(o)}$), ce qui entraîne l'introduction du facteur très faible $\frac{1}{2}$. Nous pouvons donc présumer et cela sera vérifié lors du calcul numérique (*), que ξ sera très petit devant χ .

D'autre part, à partir de l'expression de ξ sous sa forme (98), nous obtenons, à l'aide de la relation (111), la formule suivante pour la variation $\Delta \xi = \xi - \xi_0$ lors d'un changement d'origine.

$$\Delta \xi = \frac{i}{3n^2} \sum_{\substack{k \neq 0 \\ l \neq 0}} \left\{ \left[+ \frac{e}{2nc} \left[\langle \psi_0^{(o)} \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \psi_k^{(o)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_k^{(o)*} M^{(o)} \psi_1^{(o)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(o)*} M^{(o)} \psi_0^{(o)} \rangle \right) \right. \right. \right. \\ \left. \left. + \langle \psi_0^{(o)*} M^{(o)} \psi_k^{(o)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_k^{(o)*} \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \psi_1^{(o)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(o)*} M^{(o)} \psi_0^{(o)} \rangle \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \langle \psi_0^{(o)*} M^{(o)} \psi_k^{(o)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_k^{(o)*} M^{(o)} \psi_1^{(o)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(o)*} \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \psi_0^{(o)} \rangle \right) \right] \right. \\ \left. - \frac{e^2}{4n^2 c^2} \left[\langle \psi_0^{(o)} \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \psi_k^{(o)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_k^{(o)*} \left(\sum_j \vec{\delta} \wedge \vec{p}_j \right) \psi_1^{(o)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(o)*} M^{(o)} \psi_0^{(o)} \rangle \right) \right] \right\}$$

(*) Pour toutes les molécules étudiées, nous avons $\frac{\xi}{\chi} \approx 10^{-9}$

..//..

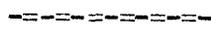
$$\begin{aligned}
 & \dots + \langle \psi_0^{(0)} (\sum_j \delta \wedge \vec{p}_j) \psi_k^{(0)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_k^{(0)*} \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} (\sum_j \delta \wedge \vec{p}_j) \psi_0^{(0)} \rangle \right) \\
 & + \langle \psi_0^{(0)} \psi_k^{(0)} \psi_1^{(0)} \rangle \cdot \left(\langle \psi_k^{(0)*} (\sum_j \delta \wedge \vec{p}_j) \psi_1^{(0)} \rangle \wedge \langle \psi_1^{(0)*} (\sum_j \delta \wedge \vec{p}_j) \psi_0^{(0)} \rangle \right) \Bigg\} \\
 & \times \left[\frac{2}{\omega_{ok}(\omega^2 - \omega_{ok}^2)} + \frac{\omega_{o1} + \omega_{ok}}{(\omega^2 - \omega_{ok}^2)(\omega^2 - \omega_{o1}^2)} \right] \quad (I26)
 \end{aligned}$$

En comparant chacun des termes de cette expression avec la formule (98) nous constatons qu'ils peuvent être déduits de l'expression de ξ , en remplaçant les vecteurs \vec{p}_j dans un ou deux opérateurs $M^{(0)} = \frac{e}{2mc} \sum_j \vec{p}_j \wedge \vec{p}_j$ de (98) par le vecteur de translation $\vec{\delta}$.

Or, $|\vec{\delta}|$ est de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires, c'est-à-dire comparable à $|\vec{p}_j|$; les divers termes de (I26) seront donc de l'ordre de grandeur de $\frac{\xi}{\gamma}$, c'est-à-dire très petit devant γ .

Par conséquent, si la non-invariance de ξ est gênante d'un point de vue purement théorique, elle n'affectera nullement la valeur numérique de la constante de VERDET d'une molécule.

L'invariance du terme dominant γ , dans un changement d'origine, est d'un grand intérêt pratique lors du calcul effectif du pouvoir rotatoire magnétique d'une molécule, car elle permet de choisir l'origine de façon à simplifier les calculs au maximum. Par exemple, lors du calcul numérique du coefficient γ d'une liaison, il sera très utile de fixer l'origine au centre de gravité électronique.



..//..

C - Détermination variationnelle des fonctions du premier ordre.

Nous avons établi des formules fournissant γ et ξ à partir des fonctions vectorielles du premier ordre $\vec{F}_1 \epsilon$, $\vec{F}_2 \xi$ et \vec{G} .

Ces vecteurs sont respectivement solution des équations (39-1) (39-2) et (39-3) qu'il suffirait de résoudre pour obtenir les expressions analytiques de γ et ξ , puis leurs valeurs numériques. Malheureusement, une telle résolution n'est possible que dans le cas de systèmes très simples (l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, l'oscillateur harmonique) et, dans le cas général, pour déterminer des fonctions approchées, il faut utiliser une méthode variationnelle analogue à celle bien connue dans l'étude des propriétés statiques(39).

1 - Etude Générale

Nous savons que la fonction d'onde ψ du système et la fonction complexe conjuguée ψ^* peuvent être considérées comme des grandeurs caractérisant un champ défini sur l'espace de configuration (\mathcal{E}_c) et obéissant aux équations d'évolution

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi \quad (\text{I27-1})$$

et

$$-i \hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = H \psi^* \quad (\text{I27-2})$$

A partir de ψ , ψ^* et de leurs dérivées spatiales et temporelles, nous pouvons construire une densité lagrangienne $\mathcal{L}(\psi, \psi^*, \nabla \psi, \nabla \psi^*, \dot{\psi}, \dot{\psi}^*)$ et obtenir les équations (I27) en postulant que la fonctionnelle

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_{(\mathcal{E}_c)} \mathcal{L} dt d\tau$$

est extrémale lors de l'évolution du système entre les temps t_1 et t_2 (42).

Ce principe variationnel indique que l'on doit avoir ;

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \int_{(\mathcal{E}_c)} \mathcal{L} dt d\tau = 0 \quad (\text{I28})$$

..//..

..//..

lors d'une variation arbitraire $\delta \psi$ ou $\delta \psi^*$ des fonctions ψ et ψ^* , qui, bien qu'elles soient liées, peuvent néanmoins être variées de façon indépendante. Leurs variations sont seulement soumises aux conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \delta \psi(\vec{r}, t_1) &= \delta \psi(\vec{r}, t_2) = 0 \\ \delta \psi^*(\vec{r}, t_1) &= \delta \psi^*(\vec{r}, t_2) = 0 \end{aligned}$$

On montre, en calcul des variations, que la condition (I28) équivaut, aux équations d'EULER-LAGRANGE :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi} - \sum_{u=x,y,z} \frac{\partial}{\partial u} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\frac{\partial \psi}{\partial u})} \right] - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}} = 0 \quad \text{(I29-1)}$$

et

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi^*} - \sum_{u=x,y,z} \frac{\partial}{\partial u} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\frac{\partial \psi^*}{\partial u})} \right] - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}^*} = 0 \quad \text{(I29-2)}$$

Ces équations déterminent l'évolution du champ et doivent être respectivement identiques à (I27-2) et (I27-1). Nous écrirons \mathcal{L} sous la forme suivante (42), (43) :

$$\mathcal{L} = -\frac{i\hbar}{2} (\psi^* \dot{\psi} - \dot{\psi}^* \psi) + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \psi^* \cdot \vec{\nabla} \psi + \psi^* V \psi \quad \text{(I30)}$$

avec

$$V = H + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad \text{(I31)}$$

Cette expression est comparable aux formes variationnelles proposées par FRENKEL (44) et par KARPLUS et KOLKER (34). MAC LACHLAN (45) suggère également la densité lagrangienne suivante :

$$\mathcal{L} = \left| H \psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \right|^2 \quad \text{(I32)}$$

qui présente l'avantage d'être toujours minimale lors d'une variation de ψ , mais aussi l'inconvénient de mal se prêter à des calculs numériques en raison de la présence du carré de l'hamiltonien.

Pour un système perturbé :

$$V = V^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots \quad \text{(I33)}$$

avec
$$V^{(0)} = H^{(0)} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

..//..

../..

En utilisant les développements habituels :

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots \tag{I34-1}$$

$$\psi^* = \psi^{(0)*} + \lambda \psi^{(1)*} + \lambda^2 \psi^{(2)*} + \dots \tag{I34-2}$$

nous obtenons un développement analogue de \mathcal{L} .

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^{(0)} + \lambda \mathcal{L}^{(1)} + \lambda^2 \mathcal{L}^{(2)} + \dots \tag{I35}$$

avec :

$$\mathcal{L}^{(0)} = -\frac{i\hbar}{2} (\psi^{(0)*} \dot{\psi}^{(0)} - \dot{\psi}^{(0)*} \psi^{(0)}) + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \psi^{(0)*} \cdot \nabla \psi^{(0)} + \psi^{(0)*} V^{(0)} \psi^{(0)} \tag{I36-1}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{(1)} = & -\frac{i\hbar}{2} (\psi^{(0)*} \dot{\psi}^{(1)} + \psi^{(1)*} \dot{\psi}^{(0)} - \dot{\psi}^{(0)*} \psi^{(1)} - \dot{\psi}^{(1)*} \psi^{(0)}) \\ & + \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \psi^{(0)*} \cdot \nabla \psi^{(1)} + \nabla \psi^{(1)*} \cdot \nabla \psi^{(0)}) \\ & + (\psi^{(0)*} V^{(0)} \psi^{(1)} + \psi^{(1)*} V^{(0)} \psi^{(0)} + \psi^{(0)*} V^{(1)} \psi^{(0)}) \\ & \dots \text{ etc } \dots \end{aligned} \tag{I36-2}$$

Une variation $\delta_i \psi = \lambda^i \delta \psi^{(i)}$ de ψ est obtenue à partir d'une variation indépendante de l'une quelconque des fonctions $\psi^{(i)}$ ($i = 0, 1, 2, \dots$) et entraîne une variation $\delta_i \mathcal{L}$ de \mathcal{L} .

Compte-tenu du développement (I35), le principe variationnel fournit lors d'une variation $\delta_i \psi$:

$$\begin{aligned} 0 = \delta_1 \int_{t_1}^{t_2} \int_{(\mathcal{C}_0)} \mathcal{L} d\mathcal{C} dt = & \int_{t_1}^{t_2} \int_{(\mathcal{C}_0)} \delta_1 \mathcal{L}^{(0)} d\mathcal{C} dt + \lambda \int_{t_1}^{t_2} \int_{(\mathcal{C}_0)} \delta_1 \mathcal{L}^{(1)} d\mathcal{C} dt \\ & + \dots + \lambda^i \int_{t_1}^{t_2} \int_{(\mathcal{C}_0)} \delta_1 \mathcal{L}^{(i)} d\mathcal{C} dt + \dots + \lambda^j \int_{t_1}^{t_2} \int_{(\mathcal{C}_0)} \delta_1 \mathcal{L}^{(j)} d\mathcal{C} dt \\ & + \dots \end{aligned} \tag{I37}$$

../..

.../...

Les relations (I30) et (I34) montrent que $\mathcal{L}^{(j)}$ n'est fonction que de $\psi^{(k)}$ et $\psi^{(k)*}$ et de leurs dérivées, avec $k = 0, 1, 2, \dots, j$; par conséquent, $\int \delta_i \mathcal{L}^{(j)}$ est nul pour $j < i$ et après division par λ^i , l'expression (I37) se réduit à :

$$0 = \int_{t_1}^{t_2} \int_{(\xi_c)} \delta_i \mathcal{L}^{(i)} d\tau dt + \lambda \int_{t_1}^{t_2} \int_{(\xi_c)} \delta_i \mathcal{L}^{(i+1)} d\tau dt + \dots + \lambda^{j-i} \int_{t_1}^{t_2} \int_{(\xi_c)} \delta_i \mathcal{L}^{(j)} d\tau dt + \dots \quad (I38)$$

En séparant les divers ordres de perturbation, nous obtenons l'ensemble d'égalités

$$\int_{t_1}^{t_2} \int \delta_i \mathcal{L}^{(j)} d\tau dt = 0, \quad (j = i, i + 1, \dots) \quad (I39)$$

équivalent au système d'équations d'EULER-LAGRANGE

$$\frac{\partial \mathcal{L}^{(j)}}{\partial \psi^{(i)}} - \sum_{u=x,y,z} \frac{\partial}{\partial u} \left[\frac{\partial \mathcal{L}^{(j)}}{\partial (\frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial u})} \right] - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}^{(j)}}{\partial \dot{\psi}^{(i)}} = 0$$

Ces équations sont semblables à celles que l'on obtient en développant (I27-2) aux différents ordres, à l'aide de (I33) et (I34-2).

De même; lors de la variation $\delta \psi^{(i)*}$ du terme d'ordre i du développement de ψ^* , nous aboutissons à une série d'équations d'EULER-LAGRANGE identiques à celles que l'on trouve lors du développement de (I27-1) à l'aide de (I33) et (I34-1).

Par conséquent, en fixant j , il suffit d'effectuer respectivement des variations de $\psi^{(j)*}, \psi^{(j-1)*}, \psi^{(j-2)*}, \dots, \psi^{(0)*}$ dans $\mathcal{L}^{(j)}$ pour obtenir les équations d'évolution d'ordre $0, 1, 2, \dots, j$.

Ainsi à partir de :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{(2)} = & \frac{i\hbar}{2} (\psi^{(0)*} \ddot{\psi}^{(2)} + \dot{\psi}^{(1)*} \dot{\psi}^{(1)} + \psi^{(2)*} \ddot{\psi}^{(0)} - \dot{\psi}^{(0)*} \dot{\psi}^{(2)} - \dot{\psi}^{(1)*} \dot{\psi}^{(1)} - \dot{\psi}^{(2)*} \dot{\psi}^{(0)}) \\ & + \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \vec{\psi}^{(2)*} \cdot \nabla \vec{\psi}^{(0)} + \nabla \vec{\psi}^{(1)*} \cdot \nabla \vec{\psi}^{(1)} + \nabla \vec{\psi}^{(0)*} \cdot \nabla \vec{\psi}^{(2)}) \\ & + (\psi^{(2)*} \nabla^2 \psi^{(0)} + \psi^{(1)*} \nabla^2 \psi^{(1)} + \psi^{(0)*} \nabla^2 \psi^{(2)}) \\ & + \psi^{(1)*} H \psi^{(0)} + \psi^{(0)*} H \psi^{(1)} + \psi^{(0)*} H \psi^{(2)} \end{aligned} \quad (I41)$$

.../...

..//..

une variation de $\psi^{(2)*}$ entraîne

$$i \hbar \dot{\psi}^{(0)} = H^{(0)} \psi^{(0)}$$

et lors de variations de $\psi^{(1)*}$ et $\psi^{(0)}$ nous obtenons respectivement

$$i \hbar \dot{\psi}^{(1)} = H^{(0)} \psi^{(1)} + H^{(1)} \psi^{(0)}$$

$$i \hbar \dot{\psi}^{(2)} = H^{(0)} \psi^{(2)} + H^{(1)} \psi^{(1)} + H^{(2)} \psi^{(0)}$$

2 - Expressions variationnelles fournissant les vecteurs du premier ordre

L'étude précédente a montré que l'équation d'évolution en $\psi^{(1)}$ peut être déduite de l'équation d'EULER-LAGRANGE obtenue lors d'une variation de $\psi^{(1)*}$ dans l'expression de $\mathcal{L}^{(2)}$; puisque nous n'avons besoin, pour calculer η et ξ , que des fonctions vectorielles \vec{F}_1, \vec{F}_2 et \vec{G} contenues dans $\psi^{(1)}$, il nous est loisible de ne considérer qu'une forme de $\mathcal{L}^{(2)}$ limitée aux termes en $\psi^{(1)}, \psi^{(1)*}$.

A l'aide de l'expression (27-2), nous obtenons :



$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{(2)} = & \hbar \omega \operatorname{Re} \left\{ \left[\vec{F}_1^+ \cdot \vec{c}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_1^- \cdot \vec{c}_0 e^{-i\omega t} + \vec{F}_2^+ \cdot \vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_2^- \cdot \vec{B}_0 e^{-i\omega t} + \vec{G} \cdot \vec{B}' \right] \right. \\ & \left. \left[\vec{F}_1^+ \cdot \vec{c}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_1^- \cdot \vec{c}_0 e^{-i\omega t} + \vec{F}_2^+ \cdot \vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_2^- \cdot \vec{B}_0 e^{-i\omega t} + \vec{G} \cdot \vec{B}' \right]^* \right\} \\ & - \hbar \omega \left\{ \left[\vec{F}_1^+ \cdot \vec{c}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_1^- \cdot \vec{c}_0 e^{-i\omega t} + \vec{F}_2^+ \cdot \vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_2^- \cdot \vec{B}_0 e^{-i\omega t} + \vec{G} \cdot \vec{B}' \right] \right. \\ & \times \left. \left[\vec{F}_1^+ \cdot \vec{c}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_1^- \cdot \vec{c}_0 e^{-i\omega t} + \vec{F}_2^+ \cdot \vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_2^- \cdot \vec{B}_0 e^{-i\omega t} + \vec{G} \cdot \vec{B}' \right]^* \right\} \\ & + \frac{\hbar}{2m} \left\{ \left[\vec{F}_1^+ \cdot \vec{c}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_1^- \cdot \vec{c}_0 e^{-i\omega t} + \vec{F}_2^+ \cdot \vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_2^- \cdot \vec{B}_0 e^{-i\omega t} + \vec{G} \cdot \vec{B}' \right] \right. \\ & \cdot \left. \left[\vec{F}_1^+ \cdot \vec{c}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_1^- \cdot \vec{c}_0 e^{-i\omega t} + \vec{F}_2^+ \cdot \vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_2^- \cdot \vec{B}_0 e^{-i\omega t} + \vec{G} \cdot \vec{B}' \right]^* \right\} \\ & + \left[\vec{F}_1^+ \cdot \vec{c}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_1^- \cdot \vec{c}_0 e^{-i\omega t} + \vec{F}_2^+ \cdot \vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_2^- \cdot \vec{B}_0 e^{-i\omega t} + \vec{G} \cdot \vec{B}' \right] \\ & \times \left[\vec{F}_1^+ \cdot \vec{c}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_1^- \cdot \vec{c}_0 e^{-i\omega t} + \vec{F}_2^+ \cdot \vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_2^- \cdot \vec{B}_0 e^{-i\omega t} + \vec{G} \cdot \vec{B}' \right]^* \end{aligned}$$

..//..

..../..

$$\rightarrow 2\text{Re} \left\{ f_0^{(*)} \left[P \cdot \left(\vec{C}_0 e^{i\omega t} + \vec{C}_0^* e^{-i\omega t} \right) + M^{(0)} \cdot \left(\vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{B}_0^* e^{-i\omega t} + B' \right) \right] \right. \\ \left. \times \left[\vec{F}_1 \cdot \vec{C}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_1 \cdot \vec{C}_0^* e^{-i\omega t} + \vec{F}_2 \cdot \vec{B}_0 e^{i\omega t} + \vec{F}_2 \cdot \vec{B}_0^* e^{-i\omega t} + G \cdot B' \right] \right\}$$

Au lieu de varier globalement $\mathcal{V}^{(1)}$ (ou $\mathcal{V}^{(1)*}$) il est possible (I42) de varier de manière indépendante chacune des composantes des divers vecteurs $\vec{F}_1 \mathcal{E}$, $\vec{F}_2 \mathcal{E}$, G (ou de $\vec{F}_1 \mathcal{E}^*$, $\vec{F}_2 \mathcal{E}^*$, G^*).

Pour cela, il est commode de développer les produits figurant dans l'expression de $\mathcal{L}^{(2)}$ et de mettre celle-ci sous la forme d'une somme de termes $\mathcal{L}(A^*, B)$ tels qu'une variation de A^* entraîne l'équation d'EULER-LAGRANGE en B (A et B désignent deux composantes quelconques des vecteurs $\vec{F}_1 \mathcal{E}$, $\vec{F}_2 \mathcal{E}$, G).

Il est en particulier intéressant de considérer les expressions suivantes, extraites de (I42) :

$$\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(F_1 \mathcal{E})}^{(2)} : \left(\vec{C}_0 \otimes \vec{C}_0^* \right) = \left[\hbar \omega \left(\vec{F}_1^+ \otimes \vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^- \otimes \vec{F}_1^- \right) \right. \\ \left. - \hbar \omega_0 \left(\vec{F}_1^+ \otimes \vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^- \otimes \vec{F}_1^- \right) \right. \\ \left. + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{u=x,y,z} \left(\frac{\partial \vec{F}_1^+}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{F}_1^+}{\partial u} + \frac{\partial \vec{F}_1^-}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{F}_1^-}{\partial u} \right) \right. \\ \left. + V^{(0)} \left(\vec{F}_1^+ \otimes \vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^- \otimes \vec{F}_1^- \right) \right. \\ \left. - f_0^{(*)} \vec{P} \otimes \left(\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^- \right) \right. \\ \left. - \left(\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^- \right) \otimes \vec{P} \cdot f_0^{(0)} \right] : \left(\vec{C}_0 \otimes \vec{C}_0^* \right) \quad (I43)$$

$$\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(F_2 \mathcal{E})}^{(2)} : \left(\vec{B}_0 \otimes \vec{B}_0^* \right) = \left[\hbar \omega \left(\vec{F}_2^+ \otimes \vec{F}_2^+ - \vec{F}_2^- \otimes \vec{F}_2^- \right) \right. \\ \left. - \hbar \omega_0 \left(\vec{F}_2^+ \otimes \vec{F}_2^+ + \vec{F}_2^- \otimes \vec{F}_2^- \right) \right. \\ \left. + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{u=x,y,z} \left(\frac{\partial \vec{F}_2^+}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{F}_2^+}{\partial u} + \frac{\partial \vec{F}_2^-}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{F}_2^-}{\partial u} \right) \right. \\ \left. + V^{(0)} \left(\vec{F}_2^+ \otimes \vec{F}_2^+ + \vec{F}_2^- \otimes \vec{F}_2^- \right) \right]$$

..../..

..//..

$$\begin{aligned}
 & - \left(\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(G)}^{(2)} \right) : \left(\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(B')} \otimes \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(B')} \right) = \left[-\hbar \omega_0 \left(\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(G)}^* \otimes \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(G)} \right) + \frac{\hbar^2}{2n} \sum_{u=x,y,z} \frac{\partial \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(G)}^*}{\partial u} \otimes \frac{\partial \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(G)}}{\partial u} \right. \\
 & \left. - \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(0)}^* \overset{\rightarrow}{\mathcal{M}}_{(0)} \otimes \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(G)} - \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(0)} \otimes \overset{\rightarrow}{\mathcal{M}}_{(0)} \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(0)}^* \right] : \left(\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(B')} \otimes \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(B')} \right) \quad (I44)
 \end{aligned}$$

Les composantes du tenseur $\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(F_1 \xi)}^{(2)}$ permettent la détermination variationnelle de F_{1u}^{ξ} . On constate en effet, que lors d'une variation de F_{1u}^{ξ} dans $\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(F_1 \xi)}^{(2)}$, l'équation d'EULER-LAGRANGE correspondante conduit à :

$$-\hbar (\xi u \omega_0) F_{1u}^{\xi} - H^0 F_{1u}^{\xi} + P_v \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(0)}^{(0)} = 0$$

c'est-à-dire fournit la composante v de l'équation (39-1)

L'expression $\int (\xi_c) \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(F_1 \xi)}^{(2)} d\tau$ sera extrémum lors d'une variation de F_{1u}^{ξ} ou de $F_{1u}^{\xi*}$; par conséquent, si nous écrivons F_{1u}^{ξ} sous la forme d'un développement par rapport à un ensemble de fonction φ_i connues

$$F_{1u}^{\xi} = \sum_i a_i \varphi_i \quad (I46)$$

les paramètres a_i seront déterminés par la résolution du système d'équations algébriques

$$\frac{\partial \int (\xi_c) \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(F_1 \xi)}^{(2)} d\tau}{\partial a_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots \quad (I47)$$

Les composantes de $\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(F_2 \xi)}^{(2)}$ et $\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(G)}^{(2)}$ permettent, de façon identique, la détermination des paramètres intervenant dans des développements de F_{2u}^{ξ} et $G_{..u}$ analogues à (I46).

Caractère de l'extrémum

$$\left\langle \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(F_1 \xi)}^{(2)} \right\rangle = \int (\xi_c) \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(F_1 \xi)}^{(2)} d\tau \text{ peut être décomposé selon}$$

..//..

$$\langle \vec{\mathcal{L}}_{(F_1 E)}^{(2)} \rangle = \langle \vec{\mathcal{L}}_{(F_1^+)}^{(2)+} \rangle + \langle \vec{\mathcal{L}}_{(F_1^-)}^{(2)-} \rangle \quad (I47)$$

où, compte-tenu d'une intégration par parties :

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mathcal{L}}_{(F_1 E)}^{(2)E} \rangle = & \hbar (\epsilon \omega - \omega_0) \langle \vec{F}_1 E^* \otimes \vec{F}_1 E \rangle \\ & + \langle \vec{F}_1 E^* \otimes_{H^{(0)}} \vec{F}_1 E \rangle \\ & - \langle \psi_{10}^{(0)*} \vec{P} \otimes \vec{F}_1 E \rangle - \langle \vec{F}_1 E^* \otimes \vec{P} \psi_{10}^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (I48)$$

Lors d'une variation $\delta \vec{F}_1 E$ de $\vec{F}_1 E$, les variations première et seconde de $\langle \vec{\mathcal{L}}_{(F_1 E)}^{(2)E} \rangle$ sont respectivement :

$$\begin{aligned} \delta \langle \vec{\mathcal{L}}_{(F_1 E)}^{(2)E} \rangle = & \hbar (\epsilon \omega - \omega_0) \left[\langle \delta \vec{F}_1 E^* \otimes \vec{F}_1 E \rangle + \langle \vec{F}_1 E^* \otimes \delta \vec{F}_1 E \rangle \right] \\ & + \langle \delta \vec{F}_1 E^* \otimes_{H^{(0)}} \vec{F}_1 E \rangle + \langle \vec{F}_1 E^* \otimes_{H^{(0)}} \delta \vec{F}_1 E \rangle \\ & - \langle \psi_{10}^{(0)*} \vec{P} \otimes \delta \vec{F}_1 E^* \rangle \\ & - \langle \delta \vec{F}_1 E^* \otimes \vec{P} \psi_{10}^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (I49)$$

$$\begin{aligned} \delta^2 \langle \vec{\mathcal{L}}_{(F_1 E)}^{(2)E} \rangle = & \hbar (\epsilon \omega - \omega_0) \left[2 \langle \delta \vec{F}_1 E^* \otimes \delta \vec{F}_1 E \rangle \right. \\ & \left. + \langle \delta^2 \vec{F}_1 E^* \otimes \vec{F}_1 E \rangle + \langle \vec{F}_1 E^* \otimes \delta^2 \vec{F}_1 E \rangle \right] \\ & + 2 \langle \delta \vec{F}_1 E^* \otimes_{H^{(0)}} \delta \vec{F}_1 E \rangle \\ & + \langle \delta^2 \vec{F}_1 E^* \otimes_{H^{(0)}} \vec{F}_1 E \rangle + \langle \vec{F}_1 E^* \otimes_{H^{(0)}} \delta^2 \vec{F}_1 E \rangle \\ & - \langle \psi_{10}^{(0)*} \vec{P} \otimes \delta^2 \vec{F}_1 E \rangle \\ & - \langle \delta^2 \vec{F}_1 E^* \otimes \vec{P} \psi_{10}^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (I50)$$

..//..

A l'aide de l'équation (39-1), cette dernière relation devient :

$$\delta^2 \langle \mathcal{L}_{(F_1 \epsilon)}^{(2)} \epsilon \rangle = 2\pi (\epsilon \omega - \omega_0) \langle \delta \vec{F}_1 \epsilon^* \otimes \delta \vec{F}_1 \epsilon \rangle + 2 \langle \delta \vec{F}_1 \epsilon^* \otimes H^{(0)} \delta \vec{F}_1 \epsilon \rangle$$

En développant $\delta \vec{F}_1 \epsilon$ en série par rapport au système orthonomé complet des fonctions propres $\{\psi_k^{(0)}\}$ de la molécule non perturbée

$$\delta \vec{F}_1 \epsilon = \sum_k \vec{c}_k \psi_k^{(0)}$$

nous obtenons

$$\delta^2 \langle \mathcal{L}_{(F_1 \epsilon)}^{(2)} \epsilon \rangle = 2\pi \sum_k (\vec{c}_k^* \otimes \vec{c}_k) (\omega_{k_0} + \epsilon \omega) \quad (I51)$$

Pour les composantes diagonales du tenseur, $\langle \mathcal{L}_{(F_1 \epsilon)}^{(2)} \epsilon \rangle$, que nous utiliserons préférentiellement pour déterminer les composants de $\vec{F}_1 \epsilon$, nous avons :

$$\delta^2 \langle \mathcal{L}_{(F_1^+) uu}^{(2)+} \rangle = 2\pi \sum_k |c_{k_u}|^2 (\omega_{k_0} + \omega) \quad (I52-1)$$

$$\delta^2 \langle \mathcal{L}_{(F_1^-) uu}^{(2)-} \rangle = 2\pi \sum_k |c_{k_u}|^2 (\omega_{k_0} - \omega) \quad (I52-2)$$

Nous remarquons que $\delta^2 \langle \mathcal{L}_{(F_1^+) uu}^{(2)+} \rangle$ est toujours positif, quel que soit ω , donc $\langle \mathcal{L}_{(F_1^+) uu}^{(2)+} \rangle$ est toujours minimum, lors d'une variation de $F_1 \epsilon$

Par contre, $\langle \mathcal{L}_{(F_1^-) uu}^{(2)-} \rangle$ ne sera minimum que si

$$\omega < \omega_{k_0} \quad (k = 1, 2, \dots)$$

c'est-à-dire : $\omega < \omega_{10}$ ou $\lambda > \lambda_{10}$

Cette condition sera toutefois réalisée lors de nos calculs numériques car nous considérons des molécules (H_2, H_2O , hydrocarbures saturés) pour lesquelles λ_{10} se trouve dans l'ultra-violet, tandis que la longueur d'onde de la variation incidente sera de l'ordre de 5000 Å.

.../...

Nous aboutissons à des conclusions semblables pour $\langle \vec{L}_{(F_2 E)}^{(2)} \rangle$ est comparable à l'expression variationnelle trouvée par TILLIEU (39) lors du calcul des susceptibilités diamagnétiques statiques et sera toujours minimum lors d'une variation de \vec{G} .

3 - Signification physique des grandeurs $\langle \vec{L}_{(F_1 E)}^{(2)} \rangle$, $\langle \vec{L}_{(F_2 E)}^{(2)} \rangle$, $\langle \vec{L}_{(G)}^{(2)} \rangle$

L'équation (39-1) multipliée tensoriellement par $\vec{F}_1 E^*$ fournit après intégration sur l'espace

$$-\hbar(\epsilon \omega - \omega_0) \langle \vec{F}_1 E^* \otimes \vec{F}_1 E \rangle - \langle \vec{F}_1 E^* \otimes H^{(0)} \vec{F}_1 E \rangle + \langle \vec{F}_1 E^* \otimes \vec{P} \chi_0^{(0)} \rangle =$$

Compte-tenu de l'expression

$$H^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v^{(0)}$$

cette relation devient après une intégration par parties

$$-\hbar(\epsilon \omega - \omega_0) \langle \vec{F}_1 E^* \otimes \vec{F}_1 E \rangle - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{u=x,y,z} \langle \frac{\partial \vec{F}_1 E^*}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{F}_1 E}{\partial u} \rangle - \langle \vec{F}_1 E^* \otimes v^{(0)} \vec{F}_1 E \rangle + \langle \vec{F}_1 E^* \otimes \vec{P} \chi_0^{(0)} \rangle = 0 \quad (I53)$$

En portant l'équation (I53) et sa complexe conjuguée dans l'expression

$$\langle \vec{L}_{(F_1 E)}^{(2)} \rangle = \int_{(\mathcal{E}_c)} \vec{L}_{(F_1 E)}^{(2)} d\tau$$

nous obtenons

$$\langle \vec{L}_{(F_1 E)}^{(2)} \rangle = -\text{Re} \langle \chi_0^{(0)*} \vec{P} \otimes (\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^-) \rangle \quad (I54)$$

Une comparaison avec la formule (49) montre que cette expression (au signe près), n'est autre que celle du tenseur de polarisabilité électrique dynamique de la molécule

$$\langle \vec{L}_{(F_1 E)}^{(2)} \rangle = -\vec{\alpha}(\omega) \quad (I55)$$

Par un raisonnement identique, nous pouvons montrer que $\langle \vec{L}_{(F_2 E)}^{(2)} \rangle$ et $\langle \vec{L}_{(G)}^{(2)} \rangle$ sont respectivement liés aux termes de correction paramagnétique de des tenseurs de susceptibilité diamagnétique dynamique et statique

.../...

$$\langle \vec{L}_{(F_2 E)}^{(2)} \rangle = - \vec{\chi}_P \omega \quad (I56)$$

$$\langle \vec{L}_{(G)}^{(2)} \rangle = - \frac{1}{2} \vec{\chi}_P^o \quad (I57)$$



C H A P I T R E III

A P P L I C A T I O N S

Dans le chapitre II, nous avons établi les expressions générales des grandeurs caractérisant le pouvoir rotatoire magnétique. Nous allons maintenant appliquer ce formalisme au calcul effectif de la constante de VERDET de quelques molécules simples.

A - Relations d'additivité

Toutes les formules données précédemment, et en particulier les expressions de γ et ξ , sont applicables à la molécule entière et sont définies à partir de la fonction d'onde $\psi_0^{(0)}$ de l'état fondamental de la molécule non perturbée. Cette fonction n'est jamais connue de façon rigoureuse, mais est toujours exprimée à l'aide de fonctions plus simples caractérisant certains groupes d'électrons. De plus, les systématiques expérimentales (6) montrent l'existence d'un caractère additif de l'effet FARADAY ; la rotativité magnétique d'une molécule peut, en effet, être calculée en effectuant la somme des rotativités des différentes liaisons. C'est pourquoi, notre but est maintenant de montrer que, si l'on peut décomposer une molécule en un certain nombre de sous-systèmes indépendants, tout le formalisme établi pour la molécule entière est applicable à l'un de ces sous-systèmes, et qu'il existe alors des relations d'additivité entre les grandeurs définies sur toute la molécule et leurs correspondantes pour les sous-systèmes.

Ces groupes d'électrons, peuvent être soit les électrons eux-mêmes lorsqu'on décrit la fonction d'onde $\psi_0^{(0)}$ par la méthode des orbitales moléculaires, soit des paires d'électrons dans le cadre de la théorie de HEITLER-LONDON, soit les loges introduites par DAUDEL (46)

..//..

1) Décomposition de la fonction d'onde

Nous considérons ici le cas général d'un découpage de la molécule en L sous-systèmes, repérés par l'indice n ($n = 1, 2, \dots, L$), contenant chacun N_m électrons et décrits par l'ensemble de fonctions d'onde normées $\left\{ \varphi_m^{(0)} \left(\vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_{i+N_m} \right) \right\}$

En supposant que la fonction d'onde totale $\Psi_0^{(0)}$ puisse être exprimée par un produit simple de fonctions partielles

$$\Psi_0^{(0)} = \prod_{m=1}^L \varphi_m^{(0)} \quad (1)$$

et que l'hamiltonien de la molécule non perturbée puisse être écrit sous la forme approchée suivante :

$$H^{(0)} = \sum_{m=1}^L H_m^{(0)} \quad (2)$$

nous aurons :

$$H_m^{(0)} \varphi_m^{(0)} = \epsilon_{0,m} \varphi_m^{(0)} \quad (m = 1, 2, \dots, L) \quad (3)$$

et $\epsilon_0 = \sum_{m=1}^L \epsilon_{0,m}$ (4)

Par conséquent, introduisant la fonction d'onde dépendant du temps du sous-système m par

$$\Phi_m^{(0)} = \varphi_m^{(0)} e^{-i\epsilon_{0,m} t} \quad (5)$$

nous obtenons

$$\Psi^{(0)} = \prod_{m=1}^L \Phi_m^{(0)} \quad (6)$$

En désignant par $\left\{ \Phi_m \right\}$ ($m = 1, 2, \dots, L$) l'ensemble des fonctions perturbées des divers sous-systèmes introduits, nous pouvons utiliser le développement habituel et écrire :

$$\Phi_m = \Phi_m^{(0)} + \Phi_m^{(1)} + \Phi_m^{(2)} \quad (7)$$

..//..

.../...

Par des formules analogues à (II-27), il est possible d'exprimer $\Phi^{(1)}$ et $\Phi^{(2)}$ en fonctions de vecteurs $\vec{F}_{1,m}, \vec{F}_{2,m}, \vec{G}_m$ et de tenseurs $\vec{T}_{1,m}, \vec{T}_{2,m}$ dont les parties antisymétriques admettent respectivement $\vec{T}_{1,m}$ et $\vec{T}_{2,m}$ comme vecteurs duaux.

En écrivant également la fonction d'onde perturbée totale sous la forme

$$\Psi = \sum_{m=1}^L \Phi_m \tag{8}$$

nous pouvons relier les fonctions vectorielles $\vec{F}_{1,m}, \vec{F}_{2,m}, \dots$ etc. aux fonctions globales $\vec{F}_1, \vec{F}_2, \dots$ et nous obtenons finalement les relations d'additivité suivantes :

$$\vec{F}_J = \sum_{m=1}^L \vec{F}_{J,m} \prod_{L(q \neq m)=1} \varphi_q^{(o)} \quad (J = 1, 2) \tag{9-1}$$

$$\vec{G}_m = \sum_{m=1}^L \vec{G}_m \prod_{(q \neq m)=1} \varphi_q^{(o)} \tag{9-2}$$

$$\vec{T}_J = \sum_{m=1}^L \vec{T}_{J,m} \prod_{(q \neq m)=1} \varphi_q^{(o)} \sum_{p \neq m} \vec{F}_{J,p} \prod_{p \neq (m,p)} \varphi_p^{(o)} \quad (J = 1, 2) \tag{9-3}$$

D'autre part, nous pouvons écrire :

$$\vec{P} = \sum_{m=1}^L \vec{P}_m \tag{10}$$

$$\vec{M}^{(o)} = \sum_{m=1}^L \vec{M}_m^{(o)} \tag{11}$$

2) Décomposition des équations d'évolution

Les précédentes relations permettent de séparer les équations (II-39) et (II-44) en équations dont les solutions sont les vecteurs $\vec{F}_{1,m}, \vec{F}_{2,m}, \vec{G}_m, \vec{T}_{1,m}$ et $\vec{T}_{2,m}$.

Ainsi, à l'aide des relations (1), (4), (9-1) et (10), l'équation (II-39-1) devient :

$$\sum_{m=1}^L \left\{ -\kappa (\epsilon \omega - \omega_{0,m}) \vec{F}_{1,m} - \vec{H}_m^{(o)} \vec{F}_{1,m} + \vec{P}_m \varphi_m^{(o)} \right\} \prod_{q \neq m} \varphi_q^{(o)}$$

.../...

$$+ \sum_{m,p \neq m} \vec{F}_{1,m} \varepsilon \left(\kappa \omega_{0,p} \varphi_p^{(0)} - H_p^{(0)} \varphi_p^{(0)} \right) \prod_{q \neq (m,p)} \varphi_q^{(0)} = 0 \quad (I2)$$

où les relations aux valeurs propres (3) annulent le deuxième terme.

Nous remarquons que la formule (I2) est vérifiée en égalant à zéro chacun des termes de la somme sur m, ce qui conduit au système d'équations

$$- \kappa (\varepsilon \omega - \omega_{0,m}) \vec{F}_{1,m} - H_m^{(0)} \vec{F}_{1,m} + P_m \varphi_m^{(0)} = 0 ; \quad (m = 1, 2, \dots, L) \quad (I3)$$

De façon analogue, nous trouvons que les équations (II-39-2) et (II-39-3) peuvent être décomposées respectivement selon les systèmes d'équations suivantes :

$$- \kappa (\varepsilon \omega - \omega_{0,m}) \vec{F}_{2,m} - H_m^{(0)} \vec{F}_{2,m} + M_m^{(0)} \varphi_m^{(0)} = 0 ; \quad (m = 1, 2, \dots, L) \quad (I4)$$

$$+ \kappa \omega_{0,m} \vec{G}_m - H_m^{(0)} \vec{G}_m + M_m^{(0)} \varphi_m^{(0)} = 0 ; \quad (m = 1, 2, \dots, L) \quad (I5)$$

Compte-tenu des résultats précédents, une semblable décomposition peut être obtenue au deuxième ordre ; les vecteurs $\vec{T}_{1,m} \varepsilon$ et $\vec{T}_{2,m} \varepsilon$ sont ainsi respectivement solution des équations suivantes :

$$- \kappa (\varepsilon \omega - \omega_{0,m}) \vec{T}_{1,m} \varepsilon - H_m^{(0)} \vec{T}_{1,m} \varepsilon + \frac{1}{2} \vec{P}_m \wedge \vec{G}_m - \frac{1}{2} M_m^{(0)} \wedge \vec{F}_{1,m} \varepsilon = 0 \quad (I6)$$

$$- \kappa (\varepsilon \omega - \omega_{0,m}) \vec{T}_{2,m} \varepsilon - H_m^{(0)} \vec{T}_{2,m} \varepsilon + \frac{1}{2} M_m^{(0)} \wedge \vec{G}_m - \frac{1}{2} M_m^{(0)} \wedge \vec{F}_{2,m} \varepsilon = 0 \quad (I7)$$

3) Additivité des grandeurs physiques

Voyons maintenant comment se comportent les grandeurs γ et ξ dans le découpage de la molécule en sous-systèmes.

A l'aide des relations (1) (9) et (10), l'expression (II-89) peut être développée selon :

$$\gamma = \frac{1}{3\omega} \left\{ \left(\prod_{l=1}^L \varphi_l^{(0)*} \right) \sum_{m=1}^L \vec{P}_m \cdot \left[\sum_{p=1}^L (\vec{T}_{1,p} + \vec{T}_{1,p}^-) \prod_{q=1}^L \varphi_q^{(0)} \right] \right.$$

..//..

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \sum_{(p,r \neq p)=1}^L \left(\vec{F}_{1,p}^+ - \vec{F}_{1,p}^- \right) \wedge \vec{G}_r \left[\prod_{(q \neq (p,r))=1}^L \varphi_q^{(0)} \right] \rangle \\
 & + \frac{1}{2} \left\langle \sum_{n=1}^L \vec{G}_n^* \prod_{(l \neq n)=1}^L \varphi_l^{(0)} \left[\prod_{p=1}^L \vec{P}_p \wedge \prod_{r=1}^L \left(\vec{F}_{1,r}^+ - \vec{F}_{1,r}^- \right) \prod_{(q \neq r)=1}^L \varphi_q^{(0)} \right] \right\rangle \Bigg\} \\
 & = \frac{1}{3\omega} \sum_n \left\{ \left\langle \varphi_n^{(0)*} \vec{P}_n \cdot \left(\vec{T}_{1,n}^+ - \vec{T}_{1,n}^- \right) \right\rangle \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2} \left\langle \vec{G}_n^* \cdot \left[\vec{P}_n \wedge \left(\vec{F}_{1,n}^+ - \vec{F}_{1,n}^- \right) \right] \right\rangle \right\} \\
 & + \frac{1}{6i\omega} \left\{ \sum_{n,p \neq n} \left\langle \varphi_p^{(0)*} \vec{P}_p \varphi_p^{(0)} \right\rangle \cdot \left[\left\langle \varphi_n^{(0)} \vec{T}_{1,n}^+ \right\rangle + \left\langle \vec{T}_{1,n}^- \varphi_n^{(0)} \right\rangle \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - \frac{1}{2} \left\langle \vec{G}_n^* \wedge \vec{F}_{1,n}^+ \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \vec{F}_{1,n}^- \wedge \vec{G}_n \right\rangle \right] \right. \\
 & \quad \left. - \left(\left\langle \varphi_n^{(0)*} \vec{T}_{1,n}^- \right\rangle + \left\langle \vec{T}_{1,n}^+ \varphi_n^{(0)} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \vec{G}_n^* \wedge \vec{F}_{1,n}^- \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \vec{F}_{1,n}^+ \wedge \vec{G}_n \right\rangle \right) \right\} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,p \\ n \neq p}} \left[\left\langle \varphi_p^{(0)*} \vec{P}_p \wedge \left(\vec{F}_{1,p}^+ - \vec{F}_{1,p}^- \right) \right\rangle + \left\langle \left(\vec{F}_{1,p}^+ - \vec{F}_{1,p}^- \right) \wedge \vec{P}_p \varphi_p^{(0)} \right\rangle \cdot \left[\left\langle \varphi_n^{(0)*} \vec{G}_n \right\rangle + \left\langle \vec{G}_n^* \varphi_n^{(0)} \right\rangle \right] \right] \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,p \\ n \neq p}} \left[\left\langle \varphi_p^{(0)*} \vec{P}_p \wedge \vec{G}_p \right\rangle + \left\langle \vec{G}_p \wedge \vec{P}_p \varphi_p^{(0)} \right\rangle \cdot \left[\left\langle \varphi_n^{(0)*} \vec{F}_{1,n}^+ \right\rangle + \left\langle \vec{F}_{1,n}^- \varphi_n^{(0)} \right\rangle \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + \left(\left\langle \varphi_n^{(0)*} \vec{F}_{1,n}^- \right\rangle + \left\langle \vec{F}_{1,n}^+ \varphi_n^{(0)} \right\rangle \right) \right] \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n \\ p \neq n \\ r \neq p}} \left\langle \varphi_p^{(0)*} \vec{P}_p \varphi_p^{(0)} \right\rangle \cdot \left[\left[\left(\left\langle \varphi_n^{(0)*} \vec{F}_{1,n}^+ \right\rangle + \left\langle \vec{F}_{1,n}^- \varphi_n^{(0)} \right\rangle \right) - \left(\left\langle \varphi_n^{(0)*} \vec{F}_{1,n}^- \right\rangle + \left\langle \vec{F}_{1,n}^+ \varphi_n^{(0)} \right\rangle \right) \right] \right. \\
 & \quad \left. \wedge \left(\left\langle \varphi_r^{(0)*} \vec{G}_r \right\rangle + \left\langle \vec{G}_r^* \varphi_r^{(0)} \right\rangle \right) \right] \Bigg\} \tag{I8}
 \end{aligned}$$

Or, les conditions de normalisation fournissent, pour chacun des sous-systèmes, les relations suivantes analogues à (II-32) et (II-35)

$$\left\langle \varphi_n^{(0)*} \vec{F}_{1,n}^+ \right\rangle + \left\langle \vec{F}_{1,n}^- \varphi_n^{(0)} \right\rangle = 0 \tag{I9-1}$$

$$\left\langle \varphi_n^{(0)*} \vec{G}_n \right\rangle + \left\langle \vec{G}_n^* \varphi_n^{(0)} \right\rangle = 0 \tag{I9-2}$$

$$\left\langle \varphi_n^{(0)*} \vec{T}_{1,n}^+ \right\rangle + \left\langle \vec{T}_{1,n}^- \varphi_n^{(0)} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \vec{F}_{1,n}^- \wedge \vec{G}_n \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \vec{G}_n^* \wedge \vec{F}_{1,n}^+ \right\rangle \tag{I9-3}$$

..//..

..//..

qui, avec leurs complexes conjuguées, permettent d'annuler la seconde parenthèse de l'expression (I8).

Nous pouvons donc écrire :

$$\gamma = \sum_{n=1}^L \gamma_n \quad (20)$$

Pour un calcul tout à fait identique, nous pouvons montrer que :

$$\xi = \sum_{n=1}^L \xi_n \quad (21)$$

A l'aide des relations (I3), (I4), (I6) et (I7), il est également possible d'obtenir des expressions de γ_n et ξ_n , indépendantes de $\vec{T}_{1,n} \epsilon$ et $\vec{T}_{2,n} \epsilon$, analogues aux formules (II-95) et (II-96).

Nous avons donc montré l'existence de relations d'additivité pour les grandeurs γ et ξ lorsque la fonction d'onde totale de la molécule peut être prise sous la forme d'un produit non-antisymétrisé de fonctions partielles caractérisant certains groupes d'électrons. Cette dernière approximation ne vérifie malheureusement pas le principe de PAULI ; néanmoins cette difficulté disparaît dans le cadre de la théorie des loges, où DAUDEL (46) a montré que, lors du calcul de la valeur moyenne d'un opérateur somme d'opérateurs mono-électroniques, il est possible, compte-tenu d'un bon découpage de la molécule en loges, de remplacer un produit antisymétrisé de fonctions de loges par un produit simple de telles fonctions ; une démonstration du caractère additif de l'effet FARADAY, utilisant ce résultat a été présentée ailleurs (47).

D'autre part, on sait, que dans une molécule, les électrons peuvent être répartis en diverses régions caractéristiques telles les liaisons interatomiques, les paires libres et les coeurs atomiques. Par conséquent, dans un tel découpage, γ pourra être calculé selon la formule suivante :

$$\gamma(\text{molécule}) = \sum_{\text{liaisons}} \gamma_{\text{liaisons}} + \sum_{\substack{\text{paires} \\ \text{libres}}} \gamma_{\text{paires}} + \sum_{\substack{\text{coeurs} \\ \text{atomiques}}} \gamma_{\text{coeurs}} \quad (22)$$

..//..

..//..

Il est possible d'obtenir une expression analogue pour ξ , néanmoins, comme ce terme est très petit devant γ , nous pouvons le négliger dans l'expression (I-14) de la constante de VERDET et écrire :

$$V = - \frac{2 \pi \tau \omega^2}{c} \frac{(n_o^2 + 2)}{9 n_o} \gamma \quad (23)$$

Au lieu de V, il est parfois intéressant de considérer la rotativité magnétique moléculaire :

$$[\Omega]_M = - \frac{2 \pi \mathcal{N} \omega^2}{c} \gamma \quad (24)$$

(où \mathcal{N} désigne le nombre d'Avogadro).

pour laquelle la relation (22) entraîne :

$$[\Omega]_M = \sum_{\text{liaisons}} [\Omega]_{\text{liaisons}} + \sum_{\substack{\text{paires} \\ \text{libres}}} [\Omega]_{\text{paires libres}} + \sum_{\substack{\text{Coeurs} \\ \text{atomiques}}} [\Omega]_{\text{coeurs atomiques}} \quad (25)$$

Cette expression apporte un fondement théorique, au moins partiel, aux systématiques expérimentales (6) qui procèdent parfois à un découpage différent et, en particulier, ne considèrent pas la contribution des coeurs atomiques (d'ailleurs très faible) qu'elles répartissent donc implicitement entre les termes de liaisons et ceux de paires libres.

..//..

B - Systèmes à symétrie sphérique1) Cas particulier des atomes dans l'état S¹ -Formule de BECQUEREL

Pour un atome dans un état 1S , la fonction d'onde $\psi^{(0)}$, qui peut être choisie réelle, possède la symétrie sphérique et vérifie la relation suivante :

$$\vec{M}^{(0)} \psi^{(0)} = 0 \quad (26)$$

qui entraîne, d'après les équations (II-39-2), (II-39-3) et (II-44-2) la nullité des vecteurs \vec{F}_2 , \vec{G} et \vec{T}_2 . On sait qu'alors l'atome est diamagnétique.

Les expressions (II-89) et (II-90) se réduisent à :

$$\gamma = \frac{-i}{3\omega} \langle \psi^{(0)} | \vec{P} \cdot (\vec{T}_1^+ - \vec{T}_1^-) \rangle \quad (27)$$

$$\vec{G} = 0 \quad (28)$$

Le vecteur $\vec{T}_1 \vec{\varepsilon}$ est maintenant solution de l'équation

$$-k(\varepsilon\omega - \omega_0) \vec{T}_1 \vec{\varepsilon} - H^{(0)} \vec{T}_1 \vec{\varepsilon} - \frac{1}{2} \vec{M}^{(0)} \wedge \vec{F}_1 \vec{\varepsilon} = 0 \quad (29)$$

Or, en multipliant l'équation (II-39-1) extérieurement par $\vec{M}^{(0)}$, nous obtenons :

$$-k(\varepsilon\omega - \omega_0) \vec{M}^{(0)} \wedge \vec{F}_1 \vec{\varepsilon} - \vec{M}^{(0)} \wedge (H^{(0)} \vec{F}_1 \vec{\varepsilon}) + \vec{M}^{(0)} \wedge \vec{P} \psi^{(0)} = 0 \quad (30)$$

Compte-tenu de la commutativité de $H^{(0)}$ et $\vec{M}^{(0)}$ dans le cas d'un système à symétrie sphérique et de la relation usuelle :

$$\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{P} + \vec{P} \wedge \vec{M}^{(0)} = \frac{ie\hbar}{mc} \vec{P}$$

l'équation (30) devient

$$-k(\varepsilon\omega - \omega_0) (\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{F}_1 \vec{\varepsilon}) - H^{(0)} (\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{F}_1 \vec{\varepsilon}) + \frac{ie\hbar}{mc} \vec{P} \psi^{(0)} = 0$$

..//..

../..

Une comparaison avec (II-39-1) montre que :

$$\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{F}_1 \vec{E} = \frac{i e \hbar}{mc} \vec{F}_1 \vec{E} \quad (31)$$

Par conséquent, $\vec{T}_1 \vec{E}$ sera maintenant solution de

$$-\hbar (\epsilon \omega - \omega_0) \vec{T}_1 \vec{E} - H^{(0)} \vec{T}_1 \vec{E} - \frac{i e \hbar}{2mc} \vec{F}_1 \vec{E} = 0 \quad (32)$$

D'autre part, l'équation (II-39-1) dérivée par rapport à ω fournit :

$$-\hbar (\epsilon \omega - \omega_0) \frac{\partial \vec{F}_1 \vec{E}}{\partial \omega} - H^{(0)} \left(\frac{\partial \vec{F}_1 \vec{E}}{\partial \omega} \right) - \hbar \epsilon \vec{F}_1 \vec{E} = 0 \quad (33)$$

Et en comparant (32) à (33) nous constatons que :

$$\vec{T}_1 \vec{E} = \frac{i e \epsilon}{2mc} \frac{\partial \vec{F}_1 \vec{E}}{\partial \omega} \quad (34)$$

En portant (34) dans (27) et en rapprochant l'expression ainsi obtenue pour γ de celle de la polarisabilité électrique dynamique :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{3\omega} \langle \psi_0^{(0)} | \vec{P} \cdot (\vec{F}_+ + \vec{F}_-) \rangle \quad (35)$$

nous obtenons la relation suivante :

$$\gamma = \frac{e}{2mc \omega} \frac{d \alpha}{d \omega} \quad (36)$$

En introduisant les expressions de la constante de VERDET et de l'indice de réfraction moyen n_0 , c'est-à-dire :

$$\left\{ \begin{aligned} V_{\mp} &= - \frac{2 \pi \tau_0 \omega^2}{c n_0} \gamma \\ n_0 &= \sqrt{1 + 4 \pi \tau_0 \alpha} \end{aligned} \right. \quad (37-1)$$

$$n_0 = \sqrt{1 + 4 \pi \tau_0 \alpha} \quad (37-2)$$

lorsque le champ électrique local agissant sur l'atome est confondu avec celui de l'onde lumineuse.

../..

..//..

ou
$$\left\{ \begin{aligned} V &= - \frac{2 \pi \tau \beta \omega^2}{c n_0} \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^2 \gamma \end{aligned} \right. \quad (38-1)$$

$$n_0 = \sqrt{1 + \frac{12 \pi \tau \beta \alpha}{3 - 4 \pi \tau \beta \alpha}} \quad (38-2)$$

lorsque le champ local est différent du champ extérieur et déduit de la théorie de LORENTZ-LORENZ, l'application de la relation (36) conduit à la formule, bien connue, de BECQUEREL. (15).

$$V = \frac{e}{2 mc^2} \lambda \frac{dn}{d\lambda} \quad (39)$$

- Nous pouvons également remarquer que l'utilisation de la relation de fermeture (II-77) dans la formule (27) conduit, à l'aide des relations (32) et (II-39-1), à l'expression (I-11) de la constante de VERDET trouvée par BORN et JORDAN (26).

2) Calcul de γ pour les électrons 1s d'un atome

Les relations d'additivité établies au paragraphe précédent montrent que l'on peut calculer séparément la contribution à l'effet FARADAY des électrons internes des atomes constituant une molécule.

Désirant calculer ultérieurement la constante de VERDET des hydrocarbures saturés et de la molécule d'eau, nous devons connaître la valeur de γ pour les électrons 1s du carbone et de l'oxygène.

De façon générale, les électrons 1s d'un atome sont décrits par une fonction d'onde réelle $\varphi_{1s}^{(0)}$ possédant la symétrie sphérique ; par conséquent :

$$\overset{\curvearrowright}{M}_{1s}^{(0)} \varphi_{1s}^{(0)} = 0 \quad (40)$$

et les fonctions vectorielles $\overset{\curvearrowright}{G}_{1s}$ et $\overset{\curvearrowright}{F}_{2,1s}$ sont nulles.

La fonction d'onde $\varphi_{1s}^{(0)}$ ne présente pas de surface nodale et il est commode d'écrire le vecteur $\overset{\curvearrowright}{F}_{1,1s}$ maintenant réel sous la forme

$$\overset{\curvearrowright}{F}_{1,1s} = f_{1,1s} \varphi_{1s}^{(0)} \quad (41)$$

..//..

.../...

Les deux électrons 1 s jouent le même rôle et donnent une contribution égale à la valeur de γ_{1s} ; nous avons :

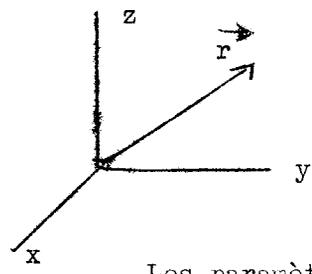
$$\sum_{1s} \gamma_{1s} = 0 \tag{42}$$

$$\gamma_{1,s} = \frac{1}{3\omega} \left[\langle \varphi_{1,s}^{(0)} \vec{f}_{1,1s}^+ (M_{1s}^{(0)} \wedge \vec{f}_{1,1s}^+) \varphi_{1s}^{(0)} \rangle - \langle \varphi_{1s}^{(0)} \vec{f}_{1,1s}^- (M_{1s}^{(0)} \wedge \vec{f}_{1,1s}^-) \varphi_{1s}^{(0)} \rangle \right] \tag{43}$$

La relation (3I) permet encore d'écrire :

$$\gamma_{1s} = - \frac{e \hbar}{3mc\omega} \langle \varphi_{1s}^{(0)} (\vec{f}_{1,1s}^+{}^2 - \vec{f}_{1,1s}^-{}^2) \varphi_{1s}^{(0)} \rangle \tag{44}$$

En prenant l'origine des coordonnées au noyau de l'atome, la symétrie sphérique du système nous incite à prendre pour le vecteur $\vec{f}_{1,1s}^\pm$, la forme approchée à un paramètre



$$\vec{f}_{1,1s}^\pm = a_1^\pm \vec{r} \tag{45}$$

Les paramètres a_1^\pm ($\pm = \pm 1$) sont déterminés par un calcul variationnel sur $\langle \vec{L}_{(f,\pm)}^{(2)} \rangle$ qui, en raison de la relation (4I) et du caractère réel des fonctions, devient après une intégration par parties et l'utilisation de la relation aux valeurs propres $\hbar\omega_{0,s} \varphi_{1s}^{(2)} = H_{1s}^{(0)} \varphi_{1s}^{(0)}$

$$\begin{aligned} \langle \vec{L}_{(f,\pm)}^{(2)} \rangle &= \hbar\omega \langle \varphi_{1s}^{(0)} (\vec{f}_{1,1s}^+ \otimes \vec{f}_{1,1s}^+ - \vec{f}_{1,1s}^- \otimes \vec{f}_{1,1s}^-) \varphi_{1s}^{(0)} \rangle \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{u=x,y,z} \langle \varphi_{1s}^{(0)} (\frac{\partial \vec{f}_{1,1s}^+}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{f}_{1,1s}^+}{\partial u} + \frac{\partial \vec{f}_{1,1s}^-}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{f}_{1,1s}^-}{\partial u}) \varphi_{1s}^{(0)} \rangle \\ &- 2 \langle \varphi_{1s}^{(0)} \vec{P}_{1s} \otimes (\vec{f}_{1,1s}^+ + \vec{f}_{1,1s}^-) \varphi_{1s}^{(0)} \rangle \end{aligned} \tag{46}$$

.../...

..//..

De façon pratique, la détermination de a_1^ξ peut être effectuée sur la composante $x x$ de $\langle \mathcal{L}_{(f,\xi)}^{(2)} \rangle$ qui, compte-tenu des relations

$$f \mathcal{E}_{1,1s_x} = a_1^\xi x$$

$$P_{1s_x} = e x$$

devient :

$$\langle \mathcal{L}_{(f,\xi)}^{(2)} \rangle_{xx} = \hbar \omega \langle \varphi_{1s}^{(0)} x^2 \varphi_{1s}^{(0)} \rangle (a_1^{+2} - a_1^{-2})$$

$$+ \frac{\hbar^2}{2m} \langle \varphi_{1s}^{(0)} \varphi_{1s}^{(0)} \rangle (a_1^{+2} + a_1^{-2})$$

$$- 2e \langle \varphi_{1s}^{(0)} x^2 \varphi_{1s}^{(0)} \rangle (a_1^+ + a_1^-) \quad (47)$$

Comme nous l'avons montré précédemment, les paramètres a_1^ξ , sont solutions des équations

$$\frac{\partial \langle \mathcal{L}_{(f,\xi)}^{(2)} \rangle_{xx}}{\partial a_1^\xi} = 0, \quad \xi = \pm 1$$

soit :

$$2 a_1^\xi \left[\frac{\hbar^2}{2m} \langle \varphi_{1s}^{(0)} \varphi_{1s}^{(0)} \rangle + \xi \hbar \omega \langle \varphi_{1s}^{(0)} x^2 \varphi_{1s}^{(0)} \rangle \right] - 2e \langle \varphi_{1s}^{(0)} x^2 \varphi_{1s}^{(0)} \rangle = 0 \quad (48)$$

En supposant la fonction $\varphi_{1s}^{(0)}$ normalisée, et en posant :

$$\langle \varphi_{1s}^{(0)} x^2 \varphi_{1s}^{(0)} \rangle = \langle \varphi_{1s}^{(0)} y^2 \varphi_{1s}^{(0)} \rangle = \langle \varphi_{1s}^{(0)} z^2 \varphi_{1s}^{(0)} \rangle = \frac{1}{3} \langle \varphi_{1s}^{(0)} r^2 \varphi_{1s}^{(0)} \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{3}$$

nous trouvons, en unités atomiques, c'est-à-dire avec :

$$e = -1, \quad m = \hbar = 1 \quad \text{et} \quad c = 137$$

$$a_1^\xi = - \frac{2 \langle r^2 \rangle}{3 + 2 \xi \omega \langle r^2 \rangle} \quad (49)$$

Nous obtenons donc une expression approchée de γ_{1s} à l'aide d'un seul paramètre, soit :

$$\gamma_{1s} = - \frac{32 \langle r^2 \rangle^4}{c [9 - 4 \omega^2 \langle r^2 \rangle^2]^2} \quad (50)$$

..//..

..//..

Remarque :

Les simplifications apportées aux équations par la symétrie sphérique du système constitué par les électrons $1s$ d'un atome permettent d'éviter un calcul variationnel approché car la résolution rigoureuse de l'équation en \vec{r}_1^E est alors possible. KARPLUS et KOLKER (34) ont ainsi obtenu, après des calculs assez longs, l'expression de la polarisabilité électrique dynamique de l'atome d'hydrogène, laquelle permet l'utilisation de la formule (36) en vue de l'obtention de γ .

Une telle méthode peut être facilement étendue à la détermination de γ pour les électrons $1s$ d'un atome quelconque.

Toutefois, le calcul numérique approché, à l'aide de la formule (50), conduit à des valeurs négligeables de γ_{1s} pour le carbone et l'oxygène ; il n'est donc pas utile d'effectuer un calcul rigoureux pour les électrons internes de ces éléments.

../. ..

C - Systèmes à symétrie cylindrique

Nous allons établir maintenant les formules permettant le calcul effectif de la contribution d'une liaison σ et d'une paire libre d'un atome dans l'hybridation sp^3 à la constante de VERDET d'une molécule.

De tels systèmes sont décrits par une fonction d'onde à deux électrons $\Psi^{(0)}(1,2)$ réelle, possédant la symétrie cylindrique et qui, dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, peut être écrite sous la forme d'un produit simple de deux orbitales moléculaires identiques φ_0 .

$$\Psi_0^{(0)}(1,2) = \varphi_0(1) \varphi_0(2) \quad (51)$$

Dans ces conditions, et par un raisonnement analogue à celui qui a été utilisé pour montrer l'additivité des grandeurs γ et ξ lors d'un découpage de la molécule en L sous-systèmes, nous constatons que les coefficients γ et ξ d'une liaison σ ou d'une paire libre, se décomposent chacun en deux termes monoélectroniques égaux.

De plus, la fonction d'onde φ_0 n'a pas de surface nodales et en considérant maintenant des fonctions \vec{F}_1^E , \vec{F}_2^E , \vec{G} monoélectroniques, nous pouvons poser :

$$\vec{F}_1^E = \vec{f}_1^E \varphi_0 \quad (52-1)$$

$$\vec{F}_2^E = \vec{f}_2^E \varphi_0 \quad (52-2)$$

$$\vec{G} = \vec{g} \varphi_0 \quad (52-3)$$

A l'aide des équations (II-39-1,2,3), nous constatons que, pour une fonction φ_0 réelle, le vecteur \vec{f}_1^E est réel tandis que \vec{f}_2^E et \vec{g} sont imaginaires purs. \vec{P} et $\vec{M}^{(0)}$ représentant maintenant des opérateurs monoélectroniques, les expressions de γ et ξ pour une liaison σ ou une paire libre (d'un atome dans l'hybridation sp^3) seront donc :

../. ..

..../..

$$\gamma = \frac{2i}{3\omega} \left\{ \langle \varphi_0 \vec{P} \cdot [(\vec{f}_1^+ - \vec{f}_1^-) \wedge \vec{g}] \varphi_0 \rangle + \frac{1}{2} [\langle \varphi_0 \vec{f}_1^+ \cdot (\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{f}_1^+ \varphi_0) \rangle - \langle \varphi_0 \vec{f}_1^- \cdot (\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{f}_1^- \varphi_0) \rangle] \right\} \quad (53)$$

$$\xi = \frac{2i}{3\omega} \left\{ \langle \varphi_0 (\vec{f}_2^+ - \vec{f}_2^-) \cdot (\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{g} \varphi_0) \rangle - \frac{1}{2} [\langle \varphi_0 \vec{f}_2^+ \cdot (\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{f}_2^+ \varphi_0) \rangle - \langle \varphi_0 \vec{f}_2^- \cdot (\vec{M}^{(0)} \wedge \vec{f}_2^- \varphi_0) \rangle] \right\} \quad (54)$$

1 - Détermination des fonctions $\vec{f}_1 \vec{\epsilon}$

A l'aide de l'équation (II-39-1) qui, dans ce cas particulier, devient :

$$-\hbar \epsilon \omega \vec{f}_1 \vec{\epsilon} \varphi_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \varphi_0 \Delta_{\vec{f}_1 \vec{\epsilon}} + \frac{\hbar^2}{m} \nabla \varphi_0 \cdot (\vec{\nabla} \otimes \vec{f}_1 \vec{\epsilon}) + \vec{P} \varphi_0 = 0 \quad (55)$$

Les propriétés de symétrie de la fonction φ_0 permettent de déduire la parité des composantes de $\vec{f}_1 \vec{\epsilon}$ par rapport aux variables x,y,z et incitent à prendre les développements approchés suivants :

$$f_{1x} \vec{\epsilon} = a \vec{\epsilon}_x + a^1 \epsilon_{xz} z^2 + a^2 \epsilon_x (x^2 + y^2) + a^3 \epsilon_x (x^2 + y^2) z^2 + \dots \quad (56-1)$$

$$f_{1y} \vec{\epsilon} = a \vec{\epsilon}_y + a^1 \epsilon_{yz} z^2 + a^2 \epsilon_y (x^2 + y^2) + a^3 \epsilon_y (x^2 + y^2) z^2 + \dots \quad (56-2)$$

$$f_{1z} \vec{\epsilon} = d \vec{\epsilon}_z + d^1 \epsilon (x^2 + y^2) z + d^2 \epsilon_z z^3 + d^3 \epsilon (x^2 + y^2) z^3 + \dots \quad (56-3)$$

La détermination de ces fonctions avec un nombre plus ou moins grand de paramètres est effectuée sur les composantes x x et z z de la forme variationnelle.

$$-\vec{\alpha}(\omega) = \langle \vec{L}^{(2)}_{(f_1 \vec{\epsilon})} \rangle = \hbar \omega \langle \varphi_0 (\vec{f}_1^+ \otimes \vec{f}_1^+ - \vec{f}_1^- \otimes \vec{f}_1^-) \varphi_0 \rangle + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{u=x,y,z} \langle \varphi_0 (\frac{\partial \vec{f}_1^+}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{f}_1^+}{\partial u} + \frac{\partial \vec{f}_1^-}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{f}_1^-}{\partial u}) \varphi_0 \rangle - 2 \langle \varphi_0 \vec{P} \otimes (\vec{f}_1^+ + \vec{f}_1^-) \varphi_0 \rangle \quad (57)$$

..../..

..//..

a) Fonction $f_1^{\vec{\epsilon}}$ à un seul paramètre
1.....

En limitant les développements (56) à un seul paramètre, c'est-à-dire en posant :

$$f_{1x}^{\epsilon} = a \epsilon_x \quad (58-1)$$

$$f_{1y}^{\epsilon} = a \epsilon_y \quad (58-2)$$

$$f_{1z}^{\epsilon} = d \epsilon_z \quad (58-3)$$

les paramètres a^{ϵ} et d^{ϵ} sont déterminés par la résolution des équations :

$$\frac{\partial \langle \mathcal{L}^{(2)}(f, \epsilon) \rangle_{xx}}{\partial a^{\epsilon}} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \langle \mathcal{L}^{(2)}(f, \epsilon) \rangle_{zz}}{\partial d^{\epsilon}} = 0$$

En posant :

$$\langle \varphi_0 x^2 \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_0 y^2 \varphi_0 \rangle = I_1 \quad (59)$$

$$\langle \varphi_0 z^2 \varphi_0 \rangle = I_2 \quad (60)$$

nous obtenons (en unités atomiques) :

$$a^{\epsilon} = - \frac{2 I_1}{1 + 2 \epsilon \omega I_1} \quad (61)$$

$$d^{\epsilon} = - \frac{2 I_2}{1 + 2 \epsilon \omega I_2} \quad (62)$$

b) Fonction $f_1^{\vec{\epsilon}}$ à deux paramètres
1.....

À partir des développements à deux paramètres :

$$f_{1x}^{\epsilon} = a \epsilon_x + a' \epsilon_x z^2 \quad (63-1)$$

$$f_{1y}^{\epsilon} = a \epsilon_y + a' \epsilon_y z^2 \quad (63-2)$$

$$f_{1z}^{\epsilon} = d \epsilon_z + d' \epsilon (x^2 + \frac{2}{y}) z \quad (63-3)$$

..//..

et en posant :

$$\langle \varphi_0 x^2 z^2 \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_0 y^2 z^2 \varphi_0 \rangle = I_3 \quad (64)$$

$$\langle \varphi_0 x^2 z^4 \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_0 y^2 z^4 \varphi_0 \rangle = I_4 \quad (65)$$

$$\langle \varphi_0 z^4 \varphi_0 \rangle = I_5 \quad (66)$$

$$\langle \varphi_0 (x^2 + y^2)^2 \varphi_0 \rangle = I_6 \quad (67)$$

$$\langle \varphi_0 (x^2 + y^2)^2 z^2 \varphi_0 \rangle = I_7 \quad (68)$$

nous obtenons par un calcul de minimisation de $\langle \mathcal{L}^{(2)}(f, \varepsilon) \rangle$ par rapport aux divers paramètres :

$$a \varepsilon = \frac{2 I_3 (I_2 + 2 \varepsilon \omega I_3) - 2 I_1 (I_5 + 4 I_3 + 2 \varepsilon \omega I_4)}{(1 + 2 \varepsilon \omega I_1) (I_5 + 4 I_3 + 2 \varepsilon \omega I_4) - (I_2 + \varepsilon \omega I_3)^2} \quad (69)$$

$$a' \varepsilon = \frac{2 (I_1 I_2 - I_3)}{(1 + 2 \varepsilon \omega I_1) (I_5 + 4 I_3 + 2 \varepsilon \omega I_4) - (I_2 + 2 \varepsilon \omega I_3)^2} \quad (70)$$

$$d \varepsilon = \frac{8 I_3 (I_1 + 2 \varepsilon \omega I_3) - 2 I_2 (I_6 + 8 I_3 + 2 \varepsilon \omega I_7)}{(1 + 2 \varepsilon \omega I_2) (I_6 + 8 I_3 + 2 \varepsilon \omega I_7) - 4 (I_1 + 2 \varepsilon \omega I_3)^2} \quad (71)$$

$$d' \varepsilon = \frac{4 (I_1 I_2 - I_3)}{(1 + 2 \varepsilon \omega I_2) (I_6 + 8 I_3 + 2 \varepsilon \omega I_7) - 4 (I_1 + 2 \varepsilon \omega I_3)^2} \quad (72)$$

../..

2 - Détermination des fonctions \vec{g} et f_2^ε

La fonction \vec{g} est déterminée par un calcul variationnel effectué sur l'expression de la susceptibilité diamagnétique statique déduite de la formule (II-145) en tenant compte de la relation (52-3) et du caractère imaginaire pur de \vec{g} , soit

$$\chi_P^{(0)} = \frac{\hbar^2}{n} \sum_{u=x,y,z} \langle \varphi_0 \left(\frac{\partial \vec{g}}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{g}}{\partial u} \right) \varphi_0 \rangle + 4 \langle \varphi_0 \vec{M}^{(0)} \otimes \vec{g} \varphi_0 \rangle \quad (73)$$

Cette expression est identique à celle obtenue par TILLIEU (39) par l'intermédiaire du calcul de la moyenne quantique de l'énergie d'une molécule perturbée par un champ magnétique statique. L'étude des propriétés de symétrie des composantes de \vec{g} dans le cas d'une liaison σ a conduit cet auteur à utiliser les développements suivants :

$$g_x = -i b y z - i b' y (x^2 + y^2)^{1/2} z + \dots \quad (74-1)$$

$$g_y = i b x z + i b' x (x^2 + y^2)^{1/2} z + \dots \quad (74-2)$$

$$g_z = 0 \quad (74-3)$$

Les expressions à un seul paramètre, avec :

$$b = \frac{1}{2c} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad (75)$$

ayant entraîné de bonnes valeurs numériques de la susceptibilité diamagnétique statique de quelques molécules, nous utiliserons donc ici, ce résultat.

La fonction f_2^ε possède la même symétrie que \vec{g} ; nous pouvons donc prendre les formes approchées suivantes :

$$f_{2x}^\varepsilon = -i h^\varepsilon y z - i h'^\varepsilon y (x^2 + y^2)^{1/2} z + \dots \quad (76-1)$$

$$f_{2y}^\varepsilon = i h^\varepsilon x z + i h'^\varepsilon x (x^2 + y^2)^{1/2} z + \dots \quad (76-2)$$

$$f_{2z}^\varepsilon = 0$$

../..

..//..

La détermination des paramètres ($h, \epsilon, h', \epsilon', \dots$) doit être effectuée à partir de la forme variationnelle suivante, déduite de (II-I44)

$$\begin{aligned} \langle \vec{L} \overset{(2)}{(f_2^\epsilon)} \rangle &= -\hbar \omega \langle \psi_0 (\vec{f}_2^+ \otimes \vec{f}_2^+ - \vec{f}_2^- \otimes \vec{f}_2^-) \psi_0 \rangle \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{u=x,y,z} \langle \psi_0 (\frac{\partial \vec{f}_2^+}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{f}_2^+}{\partial u} + \frac{\partial \vec{f}_2^-}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{f}_2^-}{\partial u}) \psi_0 \rangle \\ &\quad + 2 \langle \psi_0 (\vec{f}_2^+ + \vec{f}_2^-) \otimes \vec{M} \psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (77)$$

Le vecteur \vec{f}_2^ϵ n'intervient que dans l'expression de $\overset{\rightarrow}{\xi}$ que nous présumons être très faible ; aussi nous nous limiterons à un développement à un seul paramètre h^ϵ , lequel sera déterminé par la condition d'extremum :

$$\frac{\partial \langle \overset{(2)}{L} \overset{(f_2^\epsilon)} \rangle_{xx}}{\partial h^\epsilon} = 0$$

Nous obtenons ainsi :

$$\hbar \epsilon(\omega) = \frac{1}{2c} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2 + 2\epsilon \omega I_3} \quad (78)$$

Nous pouvons remarquer qu'à la limite $\omega \rightarrow 0$, nous retrouvons bien :

$$\begin{aligned} \hbar \epsilon(0) &= b \\ \text{c'est-à-dire : } \vec{f}_2^\epsilon(\omega=0) &= \vec{g} \end{aligned}$$

2 - Expression de γ et $\overset{\rightarrow}{\xi}$

Les différents vecteurs \vec{f}_1^ϵ , \vec{f}_2^ϵ et \vec{g} ont été exprimés en fonction d'intégrales moléculaires I_1, I_2, I_3, \dots dont il est possible de calculer la valeur numérique ; en introduisant ces résultats dans les expressions de γ et $\overset{\rightarrow}{\xi}$, nous pouvons maintenant obtenir des formules permettant la détermination numérique de ces deux grandeurs.

Nous trouvons ainsi, en utilisant une fonction $f_1^{\rightarrow \epsilon}$ à un seul paramètre

$$\gamma = -\frac{16}{3c} \left\{ \frac{I_3 (I_2 - I_1)}{(I_1 + I_2)} \left[\frac{I_1^2}{1 - 4\omega^2 I_1^2} - \frac{I_2^2}{1 - 4\omega^2 I_2^2} \right] \right\}$$

..//..

../..

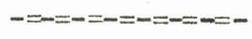
$$+ \left. \begin{aligned} & \frac{2 I_1^4}{(1 - 4 \omega^2 I_1^2)^2} + \frac{I_1 I_2 (I_1 + I_2)^2}{(1 - 4 \omega^2 I_1^2) (1 - 4 \omega^2 I_2^2)} \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

Lors d'un développement de f_1^{ϵ} à deux paramètres, η est exprimé de la façon suivante, en fonction de a^{\pm} , a'^{\pm} , d^{\pm} , d'^{\pm} , et b :

$$\eta = - \frac{1}{3\omega} \left\{ \begin{aligned} & 2 b \left[2 I_3 (d^+ - d^- - a^+ + a^-) + (d'^+ - d'^-) I_7 \right. \\ & \quad \left. - 2 (a'^+ - a'^-) I_4 \right] \\ & - \frac{1}{c} \left[(a^{+2} - a^{-2}) I_1 + 2 (a^+ a'^+ - a^- a'^-) I_3 \right. \\ & \quad + (a'^+{}^2 - a'^-{}^2) I_4 + (a^+ d^+ - a^- d^-) (I_1 + I_2) \\ & \quad + (a'^+ d'^+ - a'^- d'^-) (I_5 - I_3) \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} (a^+ d'^+ - a^- d'^-) I_6 - \frac{1}{2} (a'^+ d'^+ - a'^- d'^-) I_7 \right] \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

Quant à ξ , les formules (54), (75) et (78) fournissent l'expression suivante :

$$\xi = - \frac{8\omega^2}{3 c^3} \frac{I_3^4 (I_2 - I_1)^2}{(I_1 + I_2) \left[(I_1 + I_2)^2 - 4 \omega^2 I_3^2 \right]^2} \quad (81)$$



..//..

D - Calcul de la constante de VERDET de quelques molécules

Nous sommes maintenant en mesure de calculer numériquement la constante de VERDET de quelques molécules :

$$V = - \frac{2\pi^2 e^2 \omega^2}{c} \left[\gamma \frac{(n_0^2 + 2)^2}{9n_0} + \xi n_0 \right] \quad (82)$$

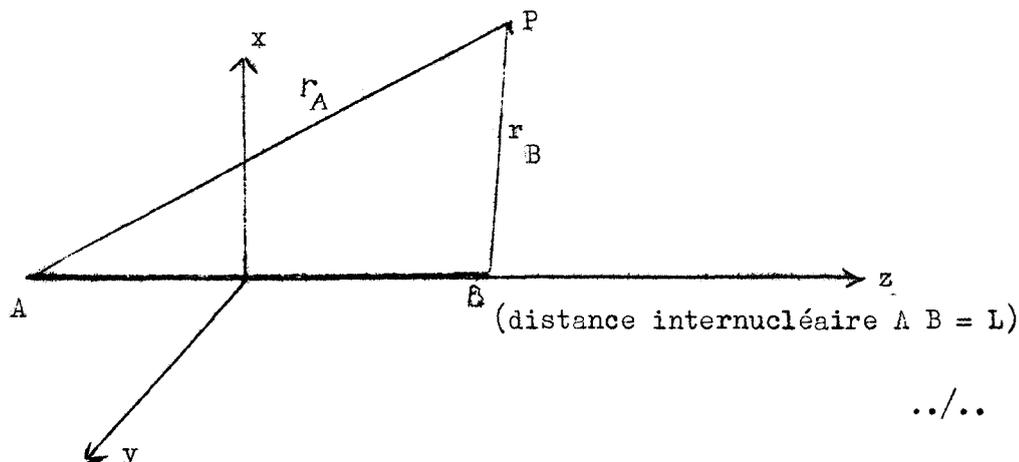
Les relations d'additivité permettent de calculer séparément les grandeurs γ et ξ des électrons de coeurs, des paires libres et des liaisons σ d'une molécule. Les formules établies aux deux paragraphes précédents réduisent le problème à la détermination des intégrales moléculaires $\langle r^2 \rangle$, I_1, I_2, \dots, I_7 . La fonction ψ_0 , intervenant dans ces intégrales est une orbitale moléculaire prise sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques pour lesquelles nous choisissons des fonctions de SLATER (48). Les intégrales moléculaires sont calculées en prenant l'origine au centre du noyau atomique pour les électrons de coeurs et les paires libres et au centre de gravité électronique pour les liaisons.

Nous avons effectué de tels calculs pour la molécule d'hydrogène (49), la molécule d'eau et les premiers hydrocarbures saturés (50).

1 - Molécule d'hydrogène

La fonction d'onde $\psi_0^{(0)}$ a été prise sous la forme d'un produit de deux orbitales moléculaires L. C. A. O. ψ_0 identiques, avec :

$$\psi_0 = N (e^{-\alpha r_A} + e^{-\alpha r_B}) \quad (83)$$



..//..

../.

Le calcul numérique a été effectué, avec un développement de la fonction f_1^{ξ} , à un et deux paramètres, pour diverses valeurs du coefficient α et de la distance internucléaire L.

Nous avons utilisé les valeurs indiquées par PAULING et WILSON (51) :

$$\alpha = 1,193 / \text{Å}^0 \quad , \quad L = 0,73 \text{ Å}$$

$$\alpha = 1,166 / \text{Å}^0 \quad , \quad L = 0,76 \text{ Å}$$

et par COULSON (52) :

$$\alpha = 1,197 / \text{Å}^0 \quad , \quad L = 0,732 \text{ Å}$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I, où les grandeurs γ et ξ sont données en unités atomiques. La constante de VERDET V, exprimée en minutes. Gauss⁻¹. cm⁻¹, est calculée pour les conditions normales de température et de pression.

Le coefficient ξ étant négligeable devant γ , nous avons également indiqué la valeur de la rotativité moléculaire exprimée en radians . Gauss⁻¹. cm² et définie par :

$$[\Omega]_M = - \frac{2 \pi N \omega^2}{c} \gamma \quad (84)$$

../.

T A B L E A U I

	Calcul Théorique				Calcul	Calcul	Résultats
	Coefficients de PAULING et WILSON		Coeffic. de COULSON	de L'HAYA (32)	par la théorie classique (56)	expéri- mentaux	
L (Å)	0,73	0,76	0,732	0,74			
$\alpha \cdot a_0$	1,193	1,166	1,197				
λ (Å)	5460	5780	5780	5780	5780	5780	5780
ξ	$\approx 10^{-10}$	$\approx 10^{-10}$	$\approx 10^{-10}$	$\approx 10^{-10}$			
2 paramètres	$-\eta$	0,124	0,124	0,153	0,121		
	$V \cdot 10^6$	5,99	5,32 (15%)	6,56 (4%)	5,21 (17%)	7,86 (25%)	6,29(54) 6,269(55)
	$[\Omega]_M \cdot 10^5$	3,90	3,47	4,28	3,40		3,05 (26%) 4,1
2 paramètres	$-\eta$	—	0,137	0,169	—		
	$V \cdot 10^6$	—	5,87 (7%)	7,24 (15%)	—		
	$[\Omega]_M \cdot 10^5$	—	3,83	4,72	—		

Le chiffre entre parenthèses indique l'erreur relative par rapport à la valeur expérimentale 6,29.

BUS
MILE

Le rapport des constantes de VERDET, calculées pour les longueurs d'onde $\lambda = 5780 \text{ \AA}$ et 5460 \AA , soit :

$$\frac{V_{5460}}{V_{5780}} = 1,126 \quad \text{est proche de la valeur expérimentale } 1,12,$$

mesurée par GABIANO (53).

En comparant nos résultats à la valeur expérimentale indiquée par R. de MALLEMANN (54) et par INGERSOLL et LIEBENBERG (55), nous constatons que l'accord est assez bon et varie avec la valeur des paramètres α et L intervenant dans Ψ_0 .

A titre indicatif, nous avons mentionné quelques résultats théoriques fournis, par la théorie classique (55) et par un calcul quantique, utilisant la théorie des perturbations, effectué récemment par Y. L'HAYA (32).

2 - Molécule d'eau

La molécule H_2O peut être décomposée en deux liaisons $O - H$, deux paires libres et deux électrons $1s$ de l'atome d'oxygène ; les deux coefficients γ_{H_2O} et ξ_{H_2O} seront donc calculés selon les expressions suivantes :

$$\gamma_{H_2O} = 2\gamma_{O-H} + 2\gamma_{\text{paire libre de l'oxygène}} + \gamma_{1s} \quad (85)$$

$$\xi_{H_2O} = 2\xi_{O-H} + 2\xi_{\text{paire libre}} + \xi_{1s} \quad (86)$$

- La contribution des électrons de coeur $1s$ est obtenue à partir de la formule (50) en prenant pour la fonction $\psi_{1s}^{(0)}$ une fonction de SLATER.

$$\psi_{1s}^{(0)} = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r} \quad (87)$$

avec $\alpha = 1,70 / a_0$ (48).

..//..

Nous trouvons la valeur négligeable :

$$\psi_{1s} = -1,9 \cdot 10^{-8} \text{ unités atomiques}$$

- Les électrons des paires libres de l'oxygène sont décrits par l'orbitale atomique correspondant à l'hybridation tétraédrique $s p^3$

$$\psi_0 = \frac{1}{2} (s, 0) + \frac{\sqrt{3}}{2} (p_z, 0) \quad (88)$$

avec

$$(s, 0) = \left(\frac{\alpha^3}{3\pi} \right)^{1/2} r_0 e^{-\alpha r_0} \quad (89)$$

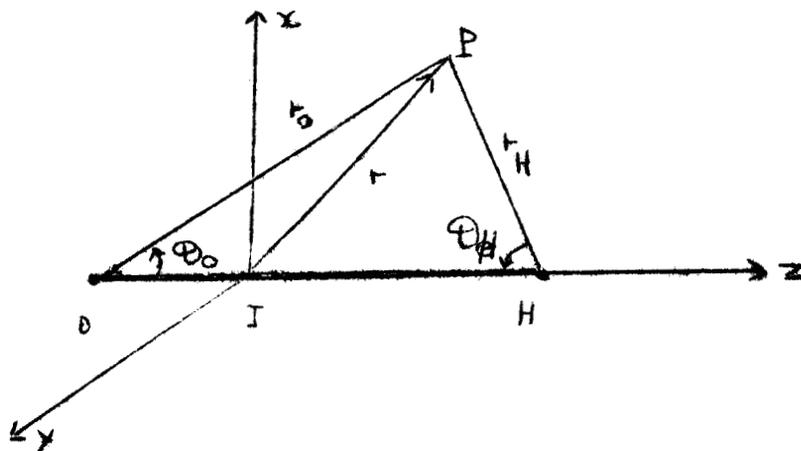
$$(p_z, 0) = \left(\frac{\beta^5}{\pi} \right)^{1/2} r_0 \cos \theta_0 e^{-\beta r_0} \quad (90)$$

- La fonction d'onde de la liaison O - H est prise sous la forme d'un produit d'orbitales moléculaires L.C.A.O. de type :

$$\psi_{O-H} = N (\psi_0 + \psi_H) \quad (91)$$

où ψ_0 est la fonction (88) et

$$\psi_H = \left(\frac{\xi^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\xi r_H} \quad (92)$$



Nous prenons l'origine au centre de gravité électronique I de la liaison,

$$\text{défini par } \langle \psi_{O-H} | \vec{r} | \psi_{O-H} \rangle = 0$$

Le calcul a été effectué, pour plusieurs longueurs d'onde, avec les valeurs suivantes des coefficients (48) :

$$\alpha = \beta = 2,275 / a_0, \quad \xi = 1 / a_0$$

T A B L E A U II

λ (Å)	5893	5780	5460	4360	
un paramètre	$-\eta_{O-H}$	0,02481	0,02504	0,02510	0,02538
	$-\eta$ paire libre	0,01142	0,01143	0,01145	0,01157
	oxygène:				
	$[\Omega]_M \cdot 10^5$	1,95	2,04	2,29	3,64
	Ecart relatif: par rapport à: la valeur exp:	66 %	66 %	66 %	67 %
deux paramètres	$-\eta_{O-H}$	0,03488	0,03493	0,03504	0,03568
	$-\eta$ paire libre	0,01158	0,01159	0,01161	0,01174
	oxygène:				
	$[\Omega]_M \cdot 10^5$	2,50	2,61	2,93	4,67
	Ecart relatif: par rapport à: la valeur exp:	57 %	57 %	57 %	58 %
Valeur expérimentale de $[\Omega]_M \cdot 10^5$ (54)	5,78	6,01	6,79	11,10	

../.

distance internucléaire $L_{O-H} = 0,96 \text{ \AA}$ (57)

Le coefficient ξ étant, ici encore, négligeable (de l'ordre de 10^{-10} u.a), nous avons préféré indiquer, au lieu de V , la rotativité moléculaire $[\alpha]_M$ qui possède l'avantage d'être indépendante de l'indice de réfraction et de l'état physique de la substance étudiée.

Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau II.

../.

..//..

3 - Hydrocarbures saturés

Afin d'obtenir la rotativité moléculaire des hydrocarbures saturés, il est nécessaire de calculer la valeur de γ pour les électrons 1s du carbone, et pour les liaisons C - H et C - C.

Le calcul de la contribution des électrons 1s du carbone est tout à fait identique à celui qui a été effectué pour l'oxygène ; avec la fonction d'onde $\psi_{1s}^{(0)}$ donnée par la formule (87) et pour $\alpha = 5,70 / a_0$, nous trouvons la valeur très faible

$$\gamma_{1s} = - 2 \cdot 10^{-7} \text{ unités atomiques}$$

que nous négligeons.

Les modules de γ et ξ pour les liaisons C - H et C - C sont calculés à partir des formules du paragraphe (C), à l'aide des fonctions d'onde L.C.A.O. :

$$\psi_{C-H} = N (\psi_C + k \psi_H) \quad (93)$$

$$\psi_{C-C} = N (\psi_{C_1} + \psi_{C_2}) \quad (94)$$

Dans les alcanes, le carbone se trouvant dans un état d'hybridation tétraédrique sp^3 , l'orbitale ψ_C sera :

$$\psi_C = \frac{1}{2} (s, C) + \frac{\sqrt{3}}{2} (p_z, C) \quad (95)$$

avec

$$(s, C) = \left(\frac{\alpha^3}{3\pi} \right)^{1/2} r_c e^{-\alpha r_c} \quad (96)$$

$$(p_z, C) = \left(\frac{\beta^5}{\pi} \right)^{1/2} r_c \cos \theta_c e^{-\beta r_c} \quad (97)$$

L'orbitale ψ_H est donnée par la formule (92) avec $\xi = 1/a_0$

En prenant, pour les distances internucléaires, les valeurs suivantes, indiquées par WHELAND (57)

$$L_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$$

$$L_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$$

..//..

Le calcul numérique a été effectué, avec un et deux paramètres, pour la longueur d'onde $\lambda = 5780 \text{ \AA}$ et pour diverses valeurs des coefficients α, β, k .

Nous avons utilisé les chiffres fournis par SLATER (48)

$$\alpha = \beta = 1,625 / a_0, \quad k = 1$$

et par COULSON (58) :

$$\alpha = 2,98 / a_0, \quad \beta = 1,62 / a_0, \quad k = 0,943.$$

Le tableau III indique les modules de rotativité magnétique des liaisons C - H et C - C, nécessaires au calcul des rotativités moléculaires des hydrocarbures saturés.

Nous pouvons, ici encore, remarquer la très faible valeur de ξ .

La rotativité des carbures saturés acycliques de formule générale $C_n H_{2n+2}$ est donnée, en fonction des modules $[\omega]_{C-H}$ et $[\omega]_{C-C}$ par la relation suivante :

$$[\omega]_{C_n H_{2n+2}} = (n-1) [\omega]_{C-C} + (2n+2) [\omega]_{C-H} \quad (98)$$

Pour les carbures saturés cycliques $C_n H_{2n}$, il faut utiliser l'expression :

$$[\omega]_{C_n H_{2n}} = n [\omega]_{C-C} + 2n [\omega]_{C-H} \quad (99)$$

Les valeurs de la rotativité magnétique moléculaire de quelques hydrocarbures sont rassemblées dans le tableau IV.

T A B L E A U III

	COEFFICIENTS de SLATER		COEFFICIENTS de COULSON		
	C - H	C - C	C - H	C - H	
$\alpha \cdot a_0$	1,625	1,625	2,98	2,98	
$\beta \cdot a_0$	1,625	1,625	1,62	1,62	
k	1	—	0,943	—	
$-\xi$ (u . a)	$< 10^{-10}$	$< 10^{-10}$	$< 10^{-10}$	$< 10^{-10}$	
un paramètre	$-\eta$ (u . a)	0,16212	0,09295	0,14780	0,10305
	$[\Omega] \cdot 10^5$	4,54	2,60	4,14	2,89
deux paramètres	$-\eta$ (u . a)	0,16898	0,09290	0,15970	0,12369
	$[\Omega] \cdot 10^5$	4,73	2,60	4,47	3,46

BUS
LILL

	COEFFICIENTS DE SLATER				COEFFICIENTS DE COULSON				Valeur expéri- mentale [Ω] M. 10^5 (54)
	Un paramètre		Deux paramètres		Un paramètre		Deux paramètres		
	[Ω] M. 10^5	Ecart relatif	[Ω] M. 10^5	Ecart relatif	[Ω] M. 10^5	Ecart relatif	[Ω] M. 10^5	Ecart relatif	
C ₄ H ₄	18,2	59 %	18,9	66 %	16,6	45 %	17,9	57 %	11,4
C ₂ H ₆	29,8	96 %	31,0	104 %	27,7	82 %	30,3	99 %	15,2
C ₅ H ₁₂	64,9	95 %	67,2	102 %	61,2	84 %	67,5	103 %	33,2
C ₉ H ₂₀	111,6	101 %	115,4	108 %	105,9	91 %	117,1	111 %	55,5
C ₁₀ H ₂₂	125,9	106, %	127,5	109 %	117,1	92 %	129,5	112 %	61,0
Cyclopentane C ₅ H ₁₀	58,4	109 %	60,3	116 %	55,8	100 %	62,0	122 %	27,9
Cyclohexane C ₆ H ₁₂	70,1	120 %	72,4	117 %	67,0	110 %	74,4	133 %	31,9

TABLEAU IV

1111111111

CONCLUSION

La méthode de variation - perturbation que nous avons appliquée à l'étude du pouvoir rotatoire magnétique des molécules diamagnétiques permet le calcul effectif de la constante de VERDET à partir de la seule connaissance de la fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule non perturbée.

Elle se réduit à la détermination des coefficients ξ et surtout η obtenus respectivement à partir des développements des moments dipolaires magnétique et électrique macroscopiques de la substance étudiée.

Ces coefficients, indépendants du terme du deuxième ordre de la fonction d'onde perturbée, sont exprimés en fonction des vecteurs du premier ordre \vec{F}_1^ε , \vec{F}_2^ε et \vec{G} , définis par des équations aux dérivées partielles qu'il n'est pas possible de résoudre rigoureusement.

Les propriétés de symétrie du système permettent d'obtenir pour ces différents vecteurs, des formes approchées exprimées en fonction d'un certain nombre de paramètres ajustables.

Les paramètres intervenant dans le développement des vecteurs \vec{F}_1^ε et \vec{F}_2^ε , liés à une perturbation dépendant du temps, sont déterminés par un calcul variationnel portant sur des expressions, dérivées d'une densité lagrangienne dont le choix comporte un certain arbitraire, mais qui peuvent néanmoins être rattachées à des grandeurs physiques telles que la polarisabilité électrique dynamique et la susceptibilité magnétique dynamique, apparentées à certains termes de l'énergie de la molécule.

A l'opposé du cas de l'obtention du vecteur \vec{G} intervenant dans le calcul des susceptibilités diamagnétiques statiques, un processus de minimisation direct de l'énergie totale de la molécule perturbée ne peut pas être appliqué, car cette grandeur n'est plus clairement définissable. De plus, le fait de déterminer η et ξ par un calcul variationnel ne portant directement ni sur ces grandeurs, ni sur l'énergie totale, empêche de préciser si les valeurs numériques approchées obtenues sont supérieures ou inférieures aux valeurs exactes et quelle est leur évolution en fonction du nombre de paramètres utilisés.

..//..

Notre formalisme a permis d'établir des propriétés d'additivité et de justifier, au moins partiellement, les systématiques expérimentales de l'effet FARADAY. Ces propriétés ont le grand intérêt pratique, lors du calcul de la constante de VERDET d'une substance quelconque, de permettre la décomposition des molécules en sous-systèmes ayant une symétrie sphérique ou cylindrique (électrons de coeurs, paires libres, liaisons) pour lesquels le calcul numérique est plus aisé.

L'invariance du coefficient η dans un changement de repère entraîne la possibilité de choisir l'origine de façon à introduire également le maximum de simplification lors du calcul numérique. La difficulté de principe introduite par la non-invariance de ξ a heureusement peu de conséquences pratiques en raison du caractère négligeable, de la variation de ξ dans un changement d'origine, et du coefficient ξ lui-même.

Par l'intermédiaire de vecteurs, \vec{F}_1^ϵ développés avec un ou deux paramètres, \vec{F}_2^ϵ et \vec{G} à un seul paramètre, les coefficients η et ξ ont été exprimés en fonction d'une série d'intégrales moléculaires dont le calcul numérique est très long, bien qu'obtenu à partir de fonctions d'onde très simples, il a été effectué sur un ordinateur I.B.M. 1620, à la limite de saturation de la machine et a permis l'obtention de la valeur numérique de la constante de VERDET ou de la rotativité magnétique moléculaire de quelques molécules simples.

Ces résultats numériques, les premiers à notre connaissance, obtenus par voie purement théorique (le calcul quantique de Y.L'HAYA (32) est postérieur au notre), sont de l'ordre de grandeur convenable et sont même, pour l'hydrogène, assez proches de la valeur expérimentale ; ils rendent compte du sens de rotation attendu pour les molécules diamagnétiques.

Ils sont néanmoins plus éloignés des valeurs expérimentales que dans le cas du calcul de propriétés plus simples telles que les susceptibilités diamagnétiques statiques. Cet écart est dû vraisemblablement, d'une part à l'imperfection des fonctions d'onde non perturbées utilisées, et d'autre part, au plus grand nombre de fonctions à déterminer.

..//..

../..

On peut remarquer en outre que la détermination de la rotativité magnétique est faite par l'intermédiaire de celle de la polarisabilité électrique dont le calcul, effectué à l'aide de fonctions d'onde simples, conduit souvent à des résultats moins exacts que ceux obtenus pour la susceptibilité diamagnétique.

Il est probable que l'emploi de fonctions d'onde plus élaborées conduirait à de meilleurs résultats, mais cela entraînerait des calculs numériques beaucoup plus longs et nécessiterait l'usage de moyens de calcul beaucoup plus puissants que ceux dont nous disposons.

Malgré le caractère approché des résultats numériques, le présent travail montre déjà l'intérêt de l'application de la méthode de variation - perturbation à l'étude de l'effet FARADAY en particulier, et aux divers problèmes d'interactions entre champs électromagnétiques et molécules en général et sa supériorité sur les méthodes habituelles de perturbation dépendant du temps pour lesquelles un calcul numérique est généralement très difficile ou même souvent impossible.

Nous envisageons de nombreux perfectionnements et développements à ce travail : d'une part, la quantification du champ électromagnétique permettrait peut-être d'élucider certaines difficultés rencontrées lors de l'application du principe variationnel et, d'autre part, une extension du formalisme aux systèmes soumis à une onde électromagnétique de fréquence voisine des fréquences d'absorption permettrait, vraisemblablement, d'étudier, dans l'immédiat, les phénomènes de dispersion rotatoire magnétique et de dichroïsme magnétique dont l'intérêt pratique devient de plus en plus grand et, par la suite, les divers phénomènes de résonance intervenant en optique non linéaire.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Théorique de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur TILLIEU à qui j'exprime ma profonde gratitude pour les nombreux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur DAUDEL, qui a accepté le parrainage de ce travail auprès du C.N.R.S., pour toute l'attention qu'il n'a cessé de me porter.

Ma reconnaissance va également à Messieurs les Professeurs FOURET et WERTHEIMER qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir faire partie de mon jury.

Je tiens également à remercier tous mes collègues du Laboratoire dont l'amitié m'a soutenu durant la préparation de cette thèse, ainsi que les nombreuses personnes du Service de Calcul Numérique dont l'aide m'a été très précieuse.

A P P E N D I C E



PROPAGATION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE PLANE
DANS UN MILIEU SOUMIS A UN CHAMP MAGNETOSTATIQUE

Nous savons qu'un milieu, constitué de N molécules diamagnétiques par unité de volume, soumis à l'action simultanée d'une onde lumineuse plane de fréquence angulaire ω et d'un champ magnétostatique \vec{B} possède des vecteurs polarisations électrique et magnétique de la forme suivante :

$$\vec{P}_M = Nq \left[\alpha \vec{E}_i + \beta \vec{B}_i + \gamma \vec{E}_i \wedge \vec{B}_i + \delta \vec{B}_i \wedge \vec{B}_i \right] \quad (A-1)$$

$$\vec{M}_M = Nq \left[\chi^{\omega} \vec{B}_i + \chi^0 \vec{B}_i - \beta \vec{E}_i + \frac{2\delta}{\gamma} \vec{B}_i \wedge \vec{B}_i - \delta \vec{E}_i \wedge \vec{B}_i \right] \quad (A-2)$$

Pour les gaz et vapeurs sous faible pression, nous pouvons confondre les champs internes avec les champs extérieurs.

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{E}_i \\ \vec{B}_i \\ \vec{B}'_i \end{array} \right. = \left\{ \begin{array}{l} \vec{E} \\ \vec{B} \\ \vec{B}' \end{array} \right.$$

De manière plus rigoureuse, le champ électrique local peut être déduit du champ électrique extérieur par la théorie de LORENTZ-LORENZ et nous avons alors :

$$\vec{E}_i = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}$$

En raison de la faible magnétisation du milieu considéré nous pouvons toujours confondre les champs magnétiques internes et extérieurs.

..//..

En écrivant les vecteurs champs électrique et magnétique de l'onde plane incidente selon la représentation complexe :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[i (\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \right] \quad (\text{A.3-1})$$

$$\vec{B} = \vec{B}_0 \exp \left[i (\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \right] \quad (\text{A.3-2})$$

les dérivées temporelles de ces champs seront :

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = i \omega \vec{E} \quad (\text{A.4-1})$$

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = i \omega \vec{B} \quad (\text{A.4-2})$$

Nous sommes maintenant en mesure d'explicitier les relations "complémentaires" entre champs et excitation :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4 \pi \vec{P}_M \quad (\text{A.5-1})$$

$$\vec{H} = \vec{B} - 4 \pi \vec{M}_M \quad (\text{A.5-2})$$

En ne gardant que les termes dépendant du temps et en posant :

$$\epsilon = 1 + 4 \pi \gamma \epsilon \alpha \quad (\text{A.6-1})$$

$$g = 4 \pi \gamma \epsilon \omega \beta \quad (\text{A.6-2})$$

$$\bar{\mu}^\omega = 1 - 4 \pi \gamma \epsilon \chi \neq 1 \quad (*) \quad (\text{A.6-3})$$

$$f_1 = 4 \pi \gamma \epsilon \omega \gamma \quad (\text{A.6-4})$$

$$f_2 = 4 \pi \gamma \epsilon \omega \zeta \quad (\text{A.6-5})$$

$$j = 4 \pi \gamma \epsilon \delta \quad (\text{A.6-6})$$

dans le cas où on confond le champ électrique local avec celui de l'onde lumineuse.

(*) Contrairement à la convention habituelle, nous avons ici introduit le coefficient $\bar{\mu}^\omega$ par la relation $\vec{H} = \bar{\mu}^\omega \vec{B}$ et définit la susceptibilité magnétique par la relation $\vec{M} = \chi^\omega \vec{B}$. Cette façon de procéder rend mieux compte du parallélisme entre les vecteurs \vec{E} et \vec{B} . Pour une onde lumineuse \vec{E} et \vec{B} sont parallèles et \vec{H} est perpendiculaire à \vec{E} et \vec{B} .

..//..

ou
$$\epsilon = 1 + \frac{1}{3} \frac{2\pi n_0 \omega \lambda}{4\pi n_0 \omega \lambda} \quad (\text{A.6-1}')$$

$$g = 4\pi n_0 \omega \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right) \beta \quad (\text{A.6-2}')$$

$$\mu \neq 1 \quad (\text{A.6-3}')$$

$$f_1 = 4\pi n_0 \omega \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)^2 \gamma \quad (\text{A.6-4}')$$

$$f_2 = 4\pi n_0 \omega \xi \quad (\text{A.6-5}')$$

$$j = 4\pi n_0 \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right) \delta \quad (\text{A.6-6}')$$

lorsqu'on tient compte de la théorie de LORENTZ-LORENZ; nous obtenons :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{C} + i g \vec{B} + i f_1 (\vec{C} \wedge \vec{B}') + j (\vec{B} \wedge \vec{B}') \quad (\text{A.7-1})$$

$$\vec{H} = \vec{B} + i g \vec{C} - i f_2 (\vec{B} \wedge \vec{B}') + j (\vec{C} \wedge \vec{B}') \quad (\text{A.7-2})$$

Pour une onde lumineuse, plane, de vecteur d'onde $\vec{k} = \frac{n \omega \vec{s}}{c}$, les équations de MAXWELL peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$n (\vec{s} \wedge \vec{C}) = \vec{B} \quad (\text{A.8-1})$$

$$n (\vec{s} \wedge \vec{H}) = -\vec{D} \quad (\text{A.8-2})$$

Compte tenu des relations (A-7), l'équation (A.8-2) devient :

$$n (\vec{s} \wedge \vec{B}) + i n g (\vec{s} \wedge \vec{C}) - i n f_2 [\vec{s} \wedge (\vec{B} \wedge \vec{B}')] + n j [\vec{s} \wedge (\vec{C} \wedge \vec{B}')] + \epsilon \vec{C} + i g \vec{B} + i f_1 (\vec{C} \wedge \vec{B}') + j (\vec{B} \wedge \vec{B}') = 0 \quad (\text{A.9})$$

Dans le cas de l'effet FARADAY, en choisissant l'axe Oz dans la direction de \vec{s} et de \vec{B}' et en éliminant le vecteur \vec{B} à l'aide de (A.8-1) nous aboutissons au système d'équations homogènes suivant :

..//..

et à droite.

c'est-à-dire à des ondes polarisées circulairement respectivement à gauche

(A.13)

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial x} &= +i \\ \frac{\partial \xi}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \right.$$

composantes du champ électrique

Ces valeurs de n correspondent aux solutions suivantes pour les

(A.12)

$$n^2 = n_0^2 + j B_1^z \frac{1}{F_1} \pm \varepsilon \pm \left(\frac{2 n_0^2}{F_1} \right) B_1^z$$

En développant les calculs jusqu'au premier ordre en ε et B_1^z et en éliminant les solutions qui, dans le cas $\varepsilon = 0$ et $B_1^z = 0$, ne fournissent pas l'indice de réfraction ordinaire $n_0 = \sqrt{\varepsilon}$, nous obtenons finalement les valeurs propres suivantes de l'indice de réfraction :

(A.11)

$$= 0 \left| \begin{array}{l} \varepsilon - n^2 + 2 n j B_1^z \\ - 2 i n \varepsilon + i F_1 B_1^z + i n^2 F_1^2 B_1^z \end{array} \right. \left| \begin{array}{l} 2 i n \varepsilon - i F_1 B_1^z - i n^2 F_1^2 B_1^z \\ \varepsilon - n^2 + 2 n j B_1^z \end{array} \right.$$

vérifiant le déterminant

Ce système possède des solutions non triviales pour les valeurs de n

(A.10)

$$\left\{ \begin{aligned} (\varepsilon - n^2 + 2 n j B_1^z) \xi^x - (2 i n \varepsilon - i F_1 B_1^z - i n^2 F_1^2 B_1^z) \xi^y &= 0 \\ (2 i n \varepsilon - i F_1 B_1^z - i n^2 F_1^2 B_1^z) \xi^x + (\varepsilon - n^2 + 2 n j B_1^z) \xi^y &= 0 \end{aligned} \right. \xi^z = 0$$

..//..

Le milieu présente donc une biréfringence circulaire. Par conséquent, le plan de polarisation d'une onde plane polarisée linéairement tournera, après la traversée d'une épaisseur l de substance, ~~du milieu~~ d'un angle (compté positivement dans le sens trigonométrique) :

$$\theta = \frac{\omega l}{2c} (n_- - n_+) \quad (\text{A.I4})$$

$$= \frac{\omega l}{2c} \left[2g - \left(\frac{f_1}{n_0} + f_2 n_0 \right) B'_z \right] \quad (\text{A.I5})$$

soit, pour des substances dépourvues de pouvoir rotatoire naturel ($g = 0$) :

$$\theta = - \frac{\omega l}{2c} \left(\frac{f_1}{n_0} + f_2 n_0 \right) B'_z \quad (\text{A.I6})$$

Or, l'étude phénoménologique a montré que :

$$\theta = V l B'_z$$

donc, en tenant compte des relations (A.6-4) et (A.6-5), l'expression de la constante de VERDET sera :

$$V = - \frac{2\pi\epsilon_0\omega^2}{c} \left[\frac{\gamma}{n_0} + \xi n_0 \right] \quad (\text{A.I7})$$

dans le cas où on confond le champ électrique local avec le champ extérieur.

Lorsqu'on tient compte du champ de LORENTZ, les expressions (A.6-4') et (A.6-5') entraînent :

$$V = - \frac{2\pi\epsilon_0\omega^2}{c} \left[\frac{(n_0^2 + 2)^2}{9 n_0} \gamma + \xi n_0 \right] \quad (\text{A.I8})$$

Nous constatons que si V est positif (γ et ξ négatifs), θ sera du signe de B'_z , c'est-à-dire que la rotation s'effectuera dans le sens du courant magnétisant.

Le calcul théorique montre que ces conditions sont réalisées, en accord avec l'expérience, pour les molécules diamagnétiques étudiées.

B I B L I O G R A P H I E



- (9) C.AIRY Phil.Mag., 28, (1846), 469.
- (10) A.RIGHI Nuovo Cimento, 3, (1878), 212.
- (11) H.BECQUEREL C.R.Acad.Sc., 88, (1879), 334.
- (12) N.BRACE Phil.Mag., 1, (1901), 464.
- (13) E.VERDET Ann.Chim.Phys., 69, (1863), 415.
- (14) H.BECQUEREL C.R.Acad.Sc., 80, (1875), 1375.
88, (1879), 334.
- (15) H.BECQUEREL C.R.Acad.Sc., 125, (1897), 679.
127, (1898), 647.
128, (1899), 145.
- (16) P.DRUDE Lehrbuch der Optik. (1900)
- (17) S.S.RICHARDSON Phil.Mag., 31, (1916), 232 et 454.
- (18) J.DORFMAN Annalen der Physik, 12, (1903), 1153.
- (19) K.F.HERZFELD Annalen der Physik, 69, (1922), 369.
- (20) J.FRENKEL Zeits.f.Physik., 36, (1926), 215.
- (21) R.LADENBURG Zeits.f.Physik., 34, (1925), 898.
- (22) R.LADENBURG Zeits.f.Physik., 46, (1927), 168.
- (23) C.G.DARWIN et R.S.WATSON Proc.Roy.Soc., A 114, (1927), 474.
- (24) R. de L. KRONIG Zeits.f.Physik., 45, (1927), 458 et 508.
47, (1928), 702.
- (25) L.ROSENFELD Zeits.f.Physik., 57, (1929), 835.
- (26) M.BORN et P.JORDAN Elementaire Quantenmechanik
BERLIN. , (1930), page 267.

- (27) R.SERBER Phys.Rev., 41, (1932), 489.
- (28) T.CARROLL Phys.Rev., 52, (1937), 822.
- (29) I.TOBIAS et W.KAUZMANN J.Chem.Phys., 35, (1961), 538.
- (30) W.J.A.GOOSSENS Natuurlijke en magneto-optische activiteit van homogene media. Thèse Leiden.1958.
- (31) M.P.GROENEWEGE Mol.Phys., 5, (1962), 541.
- (32) Y.L'HAYA Theoritica Chimica Acta, 6, (1966), 1 et 12
- (33) J.TILLIEU et J.GUY C.R.Acad.Sc., 239, (1954), 1203 et 1283.
- (34) M.KARPLUS et H.J.KOLKER J.Chem.Phys., 39, (1963), 1493.
- (35) C.MAVROYANIS et M.J.STEPHEN Mol.Phys., 5, (1962), 637.
- (36) Symbols, units and nomenclature in Physics.
Document U.I.P. II (S.U.N. 65-3) (1965)
Union Internationale de Physique Pure et Appliquée.
- (37) M.GÖPPERT - MAYER Annalen der Physik, 9, (1931); 273.
- (38) J.FIUTAK Can.Journ. of Phys., 41, (1963), 12.
- (39) J.TILLIEU Annales de Physique, 2, (1957), 631.
- (40) Voir par exemple :
E.U. CONDON Rev.Mod.Phys., 9, (1937), 432.
J.P. MATHIEU Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel. GAUTHIER-VILLARS PARIS . (1946).
- (41) F.DUPONT - BOURDELET, J.TILLIEU et J.GUY J.Phys.Red., 21, (1960), 776.

- (42) Voir par exemple :
L.I SCHIFF
Quantum Mechanics. Mc. Graw Hill.
NEW YORK (1955) page 342.
- (43) A.DALGARNO
Applications of time-dependent perturbation theory, dans Perturbation theory and its applications in quantum mechanism.
Edité par C.H. WILCOX - J.WILEY.
NEW YORK (1966) page 145.
- (44) J.FRENKEL
Wave Mechanics. Advanced General Theory
OXFORD; Clarendon Press (1934), page 435.
- (45) A.D.Mc LACHLAN
Mol.Phys., 8 , (1964), 39.
- (46) R.DAUDEL
- Les fondements de la chimie théorique
GAUTHIER-VILLARS.PARIS (1956)
pages 89, 190 et suivantes.
- Advances in Quantum Chemistry
1, (1964), 115.
- (47) R.DAUDEL, F.GALLAIS
et P.SMET
International Journal of Quantum Chemistry
(à paraître)
- (48) J.C. SLATER
Phys.Rev., 36 , (1930), 57.
- (49) P.SMET et J.TILLIEU
C.R.Acad.Sc., 260, (1965), 445.
- (50) P.SMET
C.R.Acad.Sc., 261, (1965), 2173.
- (51) L.PAULING et E.B.WILSON
Introduction to quantum mechanics
Mc. Graw-Hill, NEW YORK - (1935), page 349
- (52) C.A. COULSON
Trans.Faraday.Soc., 33, (1937), 1479.
- (53) M.P.GABIANO
Annales de Phys., 20, (1933), 68.
- (54) R. de MALLEMANN
Tables des Constantes Selectionnées
Fascicule 3, Hermann, PARIS, (1951).



- (55) L.R. INGERSOLL
et D.H.LIEBENBERG J.of the Opt.Soc.of America, 46, (1956), 538.
- (56) R.de MALLEMANN Annales de Phys.,17, (1942), 360.
- (57) G.W. WHELAND Resonance in Organic Chemistry
J.WILEY, NEW YORK, (1955), page 165.
- (58) C.A. COULSON Trans.Faraday.Soc., 33, (1937), 388.
Proc.Phys.Soc., A 54, (1942), 51.

Table des Matières



- I N T R O D U C T I O N

- C H A P I T R E I - GENERALITES ET TRAVAUX ANTERIEURS

A - Premières expériences, lois fondamentales, définitions.....	page 2
B - Premières interprétations et théories classiques.....	-- 4
C - Theories quantiques.....	-- 6

- C H A P I T R E II - UTILISATION DE LA METHODE DE VARIATION-PERTURBATION

A - Equations générales.....	page 10
1 - Hamiltonien de la molécule perturbée.....	-- 12
2 - Fonction d'onde de la molécule perturbée.....	-- 16
a - Développement de la fonction d'onde....	-- 16
b - Conditions de normalisation.....	-- 18
3 - Equations d'évolution.....	-- 20
4 - Moyennes quantiques des opérateurs moments dipolaires de la molécule	
a - Moment dipolaire électrique.....	-- 22
b - Moment dipolaire magnétique.....	-- 24
5 - Expressions macroscopiques des moments dipolaires électrique et magnétique.....	-- 27
6 - Expression des grandeurs responsables de l'Effet FARADAY.....	-- 32
- Comparaison avec les formules fournies avec la théorie des perturbations.....	-- 34
B - Invariance des formules dans un changement d'origine	
1 - Variation des potentiels electromagnetiques.....	-- 36
2 - Transformation de la fonction d'onde.....	-- 39
3 - Invariance des équations d'évolution.....	-- 40
4 - Invariance du coefficient η	-- 42
5 - Cas du coefficient ξ	-- 43

C - Détermination variationnelle des fonctions du premier ordre

1 - Etude générale.....	page 45
2 - Expression variationnelles fournissant les vecteurs de premier ordre.....	-- 49
3 - Signification physique des grandeurs $\langle \psi^{(2)} \rangle$, $\langle \psi^{(2)} \rangle$ et $\langle \psi^{(2)} \rangle$ 1..... 2	-- 54

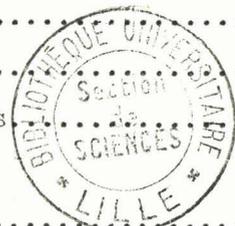
- C H A P I T R E III - A P P L I C A T I O N S

A - Relation d'additivité.....	-- 56
1 - Décomposition de la fonction d'onde.....	-- 57
2 - Décomposition des équations d'évolution.....	-- 58
3 - Additivité des grandeurs physiques.....	-- 59
B - Systèmes à symétrie sphérique.....	
1 - Cas particulier des atomes dans l'état 1^1S . Formule de BECQUEREL.....	-- 63
2 - Calcul de η pour les électrons $1s$ d'un atome.....	-- 65
C - Systèmes à symétrie cylindrique.....	-- 69
1 - Détermination des fonction f_1^ϵ	-- 70
a - Fonctions f_1^ϵ à un seul paramètre.....	-- 71
b - Fonctions f_1^ϵ à deux paramètres.....	-- 71
2 - Détermination des fonctions f_1^ϵ et g	-- 73
3 - Expression de η et ξ	-- 74
D - Calcul de la constante de VERDET de quelques molécules	
1 - Molécule d'hydrogène.....	-- 76
2 - Molécule d'eau.....	-- 79
3 - Hydrocarbures saturés.....	-- 83

- <u>C O N C L U S I O N</u>	-- 87
------------------------------------	-------

- <u>A P P E N D I C E</u> - Propagation d'une onde électromagnétique plane dans un milieu soumis à un champ magnétostatique.....	-- 90
---	-------

- <u>B I B L I O G R A P H I E</u>	-- 96
--	-------



S E C O N D E T H E S E :

=====

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE :

- OPTIQUE NON LINEAIRE

Vu et approuvé,

Lille, le 25 janvier 1968

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Lille :

M. DEFRETIN