

50376
1972
N° d'ordre 325
121

50376
1972
121

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITE

EN

OPTIQUE ET PHYSIQUE MOLECULAIRE

par

Edith LEULIETTE - DEVIN

*

CONTRIBUTION A LA THEORIE QUANTIQUE DES PHENOMENES ELECTRO- OPTIQUES DU TROISIEME ORDRE

APPLICATION AUX GAZ INERTES



Soutenue le 29 Juin 1972, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

M. FOURET

Président

M. LOCQUENEUX

Rapporteur

M. TILLIEU

Examineur

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

M. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON CHAUDRON, CORDONNIER,
HEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEI' DE BALSAC, HOCQUETTE,
EMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE,
ZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
UELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine
Directeur de l'Institut de
Biologie Maritime et Régionale de Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

BACCHUS Pierre	Astronomie
BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
BECART Maurice	Physique
BLAYS Pierre	Géographie
BLOCH Vincent	Psychophysiologie
BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
BONTE Antoine	Géologie Appliquée
BOUGHON Pierre	Mathématiques
BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
CELET Paul	Géologie
CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
CORSIN Pierre	Paléobotanique
DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
DEFRETIN René	Biologie Marine
DELAITRE Charles	Géologie Générale
DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
FOURET René	Physique
GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
GLACET Charles	Chimie Organique
GONTIER Gérard	Mécanique
GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
JOLY Robert	Biologie Animale (Amiens)
e LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
LOMBARD Jacques	Sociologie
MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
MONTREUIL Jean	Chimie Biologique

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUYSON Laurent	Mathématiques
M. LEBEAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Ténoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)(suite)

. DYMENT Arthur	Mathématiques
. ESCAIG Bertrand	Physique
. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
. GAMELIN André	Géographie
. GOBLOT Rémi	Mathématiques
. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
. HERMAN Maurice	Physique
. HUARD de la MARRE Pierre	I. F. E. A.
. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
le KOSMANN Yvette	Mathématiques
. KREMBEL Jean	Chimie
. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
. LAURENT François	Automatique
. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
le LEGRAND Denise	Mathématiques
le LEGRAND Solange	Mathématiques (Calais)
le LEHMANN Josiane	Mathématiques
. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
. LEROY Jean-Marie	Chimie
. LEROY Yves	Electronique
. LHENAFF René	Géographie
. LOCQUENEUX Robert	Physique
. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
le MAILLET Monique	Sciences Economiques
. MAIZIERES Christian	I. E. E. A.
. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
. MANBRINI Jean	Biologie
. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
. MESSELYN Jean	Physique
. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques
. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
. OLIVEREAU Jean-Michel	Biologie
. OUZIAUX Roger	Technologie des Machines
. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
. PARSY Fernand	Mathématiques
. PERROT Pierre	Chimie
. PONSOLLE Louis	Chimie (Valencienne)
. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
. RACZY Ladislas	Physique
le RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
. SEGUIER Guy	Electronique
. SIMON Michel	Psychologie
. SLIWA Henri	Chimie
. SMET Pierre	Physique
. SOMME Jean	Géographie
le SPIK Geneviève	Chimie Biologique
. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
. VILETTE Michel	Génie Mécanique
. WATERLOT Michel	Géologie

à ma mère

à mon mari

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Théorique de l'U.E.R. de PHYSIQUE FONDAMENTALE de l'Université de Lille I, sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur TILLIEU. Je le prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour le soutien constant qu'il m'a si généreusement accordé.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur FOURET pour l'honneur qu'il me fait d'accepter la Présidence du jury.

Monsieur le Professeur LOCQUENEUX n'a cessé de suivre la réalisation de ce travail et m'a guidée par de nombreux et précieux conseils. Je tiens à lui faire part de ma profonde et sincère gratitude.

Ma reconnaissance va également à tous les membres du Laboratoire dont l'amitié et la collaboration spontanée m'ont permis de mener à bien ce travail.

Mademoiselle SALLE s'est chargée avec compétence de la tâche ingrate de la frappe. Je tiens à la remercier ainsi que tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire.

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

Le développement récent des lasers a donné un regain d'intérêt à l'étude théorique et expérimentale de certains effets de l'optique traditionnelle: effets Kerr ou Cotton-Mouton et a permis de situer ces effets dans un contexte plus général: celui de l'optique non-linéaire du troisième ordre.

Dans ce travail, la méthode de variation-perturbation-qui a déjà permis d'obtenir des résultats quantitatifs satisfaisants pour les susceptibilités magnétiques, l'effet Faraday, l'effet Cotton-Mouton et l'effet Kerr - a été adaptée à l'étude des phénomènes électro-optiques du troisième ordre. Ces phénomènes apparaissent quand on soumet un milieu physique à l'action simultanée d'un champ électrique statique et d'un champ électrique dynamique.

Nous nous intéresserons à des molécules ou des atomes, à symétrie sphérique, afin de ne pas avoir à tenir compte de l'effet d'orientation des molécules par les champs appliqués, et nous négligerons, en phase très diluée, les interactions entre les molécules ou les atomes.

Les calculs numériques ont été menés à terme pour les gaz inertes, et la méthode utilisée a permis d'exprimer la variation des coefficients caractérisant les différents effets du troisième ordre, en fonction de la pulsation de l'onde lumineuse. Nous obtenons ainsi, les premières courbes publiées pour le Néon, l'Argon, le Krypton et le Xénon, des courbes pour l'hélium ayant déjà été obtenues par Sitz et Yaris {29}.

Mis à part l'effet Kerr, qui a été mis en évidence expérimentalement en 1875, le premier effet non linéaire du troisième ordre observé, a été la génération de la troisième harmonique, en 1962 par Terhune et al {33}.

Il est possible d'expliquer simplement ce phénomène en développant la polarisation électrique par rapport aux puissances du champ électrique perturbateur.

$$\vec{P} = \vec{\chi} \cdot \vec{E}_\omega + \vec{\chi}'' : (\vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega) + \vec{\chi}''' : (\vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega) + \dots \quad (1)$$

Si le champ électrique est de la forme

$$\vec{E}_\omega = \vec{E}_\omega^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (2)$$

le terme de troisième ordre peut être écrit:

$$\begin{aligned} \overset{\rightarrow}{\chi}''' : (E_{\omega}^{\rightarrow} \otimes E_{\omega}^{\rightarrow} \otimes E_{\omega}^{\rightarrow}) &= \overset{\rightarrow}{\chi}'''(-3\omega; \omega, \omega, \omega) : (E_{\omega}^{\rightarrow} \otimes E_{\omega}^{\rightarrow} \otimes E_{\omega}^{\rightarrow}) \{e^{3i\omega t} + e^{-3i\omega t}\} \\ &+ \overset{\rightarrow}{\chi}'''(-\omega; \omega, \omega, \omega) : (E_{\omega}^{\rightarrow} \otimes E_{\omega}^{\rightarrow} \otimes E_{\omega}^{\rightarrow}) \{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\} \quad (3) \end{aligned}$$

On voit ainsi apparaître un terme à la fréquence 3ω et un autre terme à la fréquence ω . Les tenseurs $\overset{\rightarrow}{\chi}'''(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ et $\overset{\rightarrow}{\chi}'''(-\omega; \omega, \omega, \omega)$ caractérisent respectivement la génération de la troisième harmonique et l'effet linéaire. Les différents tenseurs $\overset{\rightarrow}{\chi}$ introduits sont appelés tenseurs hyperpolarisabilités ou plus simplement hyperpolarisabilités.

L'application simultanée d'un champ dynamique et d'un champ statique permet de mettre en évidence d'autres effets du troisième ordre : l'effet Kerr, la génération de la seconde harmonique induite, la rectification optique et l'hyperpolarisabilité statique. Les calculs les plus nombreux effectués jusqu'à maintenant portent sur l'hyperpolarisabilité statique des gaz inertes.

En 1966, ces calculs ont été effectués,

- par Langhoff, Lyons et Hurst {24} à l'aide de la méthode de Hartree-Fock non couplée, pour l'hélium, le Néon et l'Argon.
- par Boyle, Buckingham, Disch et Dunham {3}, à l'aide d'une méthode de développement en puissance de la charge nucléaire Z. Ces auteurs ont également mesuré la constante de Kerr pour l'hélium, et ont assimilé cette grandeur à l'hyperpolarisabilité statique.

En 1968, l'hyperpolarisabilité statique de l'hélium, a été calculée

- par Drake et Cohen {12}, avec la même méthode que Boyle et al {3}.
- par Grasso, Chung et Hurst {19}, à l'aide d'une méthode variationnelle faisant intervenir une fonction d'onde de type Hylleraas.
- par Buckingham et Hibbard {5} à l'aide d'une méthode variationnelle
- par Sitz et Yaris {29} à l'aide d'une méthode de variation-perturbation très précise. Ces auteurs ont également calculé les coefficients des générations de troisième et seconde harmoniques ainsi que l'effet Kerr. Ils ont de plus, étudié la variation de ces coefficients en fonction de la pulsation de l'onde incidente.

Le coefficient de génération de la troisième harmonique a été calculé, pour les gaz inertes, par Dawes {10} à l'aide de la méthode de variation des constantes de Dirac {1}.

Des mesures expérimentales de la constante de Kerr ont été effectuées sur les gaz inertes par Buckingham et Dunmur {4}.

En 1969, Ward et New {35} ont réalisé les premières mesures expérimentales du coefficient de la génération de la troisième harmonique.

En 1971, Finn et Ward {14} ont mesuré le coefficient de la génération de la seconde harmonique induite, pour les gaz inertes.

- Klingbeil, Kaveeshwar et Hurst {21} ont étudié à l'aide de la méthode de Hartree-Fock, la variation du coefficient de la génération de la troisième harmonique en fonction de ω .

- Tripathi, Laloraya et Srivastava {34} ont calculé ce terme à l'aide d'une méthode de couplage, en reprenant les calculs de Dawes {10}.

En 1972, à l'aide de la méthode de Hartree-Fock couplée, l'hyperpolarisabilité statique a été calculée, pour l'hélium par Bhattacharya, Sengupta et Mukherji {2}, et pour le Néon et l'Argon par Sitter et Hurst {28}.

C H A P I T R E - I -

=====

FORMALISME GENERAL

A) OPERATEUR DU PROBLEME ET FONCTION D'ONDE

1 - Hamiltonien du système perturbé

Soit un système physique, atome ou molécule, perturbé par un faisceau de lumière monochromatique, caractérisé par le champ électrique E_{ω}^{\rightarrow} de longueur d'onde λ et de pulsation dans le vide ω .

Nous supposons réalisées les conditions de l'approximation de Born-Oppenheimer et nous nous plaçons dans des conditions physiques telles que la longueur d'onde λ est grande par rapport aux dimensions moléculaires, c'est-à-dire que les champs agissant sur la molécule ont la même valeur en tous points de celle-ci.

Le champ électro-optique appliqué au centre électronique du système est :

$$E_{\omega}^{\rightarrow} = E_{\omega}^{\rightarrow 0} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (I - 1)$$

Afin d'étudier les effets non-linéaires tels que la génération de la seconde harmonique, l'effet Kerr, la rectification optique et l'hyperpolarisabilité statique, le système est perturbé par un champ électrique statique \vec{E} .

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

$$H = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{2m} \left\{ p_j^{\rightarrow} - \frac{e}{c} \vec{A}_0(\vec{r}_j, t) \right\}^2 + e \phi(\vec{r}_j, t) \right] + V \quad (I - 2)$$

En effectuant un développement multipolaire, l'hamiltonien H du système peut être réécrit sous la forme plus simple {15} {17} :

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} \quad (\text{I} - 3)$$

où

$$H^{(0)} = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + V \quad (\text{I} - 4)$$

$$H^{(1)} = - \vec{P} \cdot (\vec{E} + \vec{E}_\omega) \quad (\text{I} - 5)$$

\vec{P} est alors le moment dipolaire électrique du système non perturbé et $H^{(1)}$ représente la perturbation du système .

2 - Fonction d'onde du système

La fonction d'onde du système, supposé être dans son état fondamental avant la perturbation, peut être développée suivant les puissances des champs électriques

$$\psi(\vec{R}, t) = \psi^{(0)}(\vec{R}, t) + \psi^{(1)}(\vec{R}, t) + \psi^{(2)}(\vec{R}, t) + \psi^{(3)}(\vec{R}, t) + \dots \quad (\text{I} - 6)$$

où $\vec{R} = (r_1, r_2, \dots, r_N)$, repère les N électrons . L'origine des rayons vecteurs est prise au centre de gravité électronique du système.

Seuls sont exprimés les termes nécessaires pour l'étude des phénomènes du 3^{ème} ordre , c'est-à-dire :

$$\psi^{(0)}(\vec{R}, t) = \psi_0^{(0)}(\vec{R}) \exp(-i \omega_0 t) \quad (\text{I} - 7 a)$$

$$\psi^{(1)}(\vec{R}, t) = \sum_{\epsilon=\pm} \vec{F}^\epsilon \cdot \vec{E}_\omega^0 \exp(i(\epsilon\omega - \omega_0)t) + \vec{K} \cdot \vec{E} \exp(i\omega_0 t) \quad (\text{I} - 7 b)$$

$$\begin{aligned} \Psi^{(2)}(\vec{R}, t) = & \sum_{\epsilon=\pm} \left\{ \vec{S}^{\epsilon} : \vec{E}_{\omega}^{\circ} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \exp \{i (\epsilon 2\omega - \omega_0) t\} \right. \\ & + \vec{S}_1^{\epsilon} : \vec{E}_{\omega} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \exp [i (\epsilon \omega - \omega_0) t] \left. \right\} + \vec{S}^{(0)} : \vec{E}_{\omega}^{\circ} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \exp (-i \omega_0 t) \\ & + \vec{W} : \vec{E} \otimes \vec{E} \exp (-i \omega_0 t) \end{aligned} \quad (\text{I - 7 c})$$

$$\begin{aligned} \Psi^{(3)}(\vec{R}, t) = & \sum_{\epsilon=\pm} \left\{ \vec{C}^{\epsilon} : \vec{E}_{\omega}^{\circ} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \exp \{i (\epsilon 3\omega - \omega_0) t\} \right. \\ & + \vec{V}^{\epsilon} : \vec{E}_{\omega}^{\circ} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \exp \{i (\epsilon \omega - \omega_0) t\} + \vec{J}^{\epsilon} : \vec{E} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \exp \{i (\epsilon 2\omega - \omega_0) t\} \\ & + \vec{J}^{(0)} : \vec{E} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \exp (-i \omega_0 t) + \vec{Q}^{\epsilon} : \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E}_{\omega}^{\circ} \exp \{i (\epsilon \omega - \omega_0) t\} \\ & \left. + \vec{U} : \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} \exp (-i \omega_0 t) \right\} \end{aligned} \quad (\text{I - 7 d})$$

Les différents tenseurs \vec{K} , \vec{F}^{ϵ} , \vec{S}^{ϵ} , $\vec{S}^{(0)}$, \vec{S}_1^{ϵ} , \vec{W} , \vec{C}^{ϵ} ,

\vec{V}^{ϵ} , \vec{J}^{ϵ} , $\vec{J}^{(0)}$, \vec{Q}^{ϵ} , \vec{U} , sont des fonctions tensorielles relatives aux propriétés que l'on étudie.

3 - Equations d'évolution

En substituant les relations (I - 7) dans l'équation d'évolution du système ,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \quad (\text{I - 8})$$

et en identifiant dans les deux membres les termes qui sont de même degré par rapport aux champs, nous obtenons les équations déterminant les fonctions tensorielles inconnues ($\epsilon = \pm$)

$$\{ \bar{n} \omega_0 - H^{(0)} \} \vec{K} + \vec{P} \psi_0^{(0)} = 0 \quad (\text{I - 9 a})$$

$$\{ - \bar{n} (\epsilon \omega - \omega_0) - H^{(0)} \} \vec{F}^\epsilon + \vec{P} \psi_0^{(0)} = 0 \quad (\text{I - 9 b})$$

$$\{ - \bar{n} (\epsilon 2\omega - \omega_0) - H^{(0)} \} \vec{S}^\epsilon + \vec{P} \otimes \vec{F}^\epsilon = 0 \quad (\text{I - 9 c})$$

$$\{ [- \bar{n} (\epsilon \omega - \omega_0) - H^{(0)}] \vec{S}_1^\epsilon + \vec{P} \otimes \vec{K} \} : \vec{E} \otimes \vec{E}_\omega^0 + \vec{P} \otimes \vec{F}^\epsilon : \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E} = 0 \quad (\text{I - 9 d})$$

$$\{ \bar{n} \omega_0 - H^{(0)} \} \vec{S}^{(0)} + \vec{P} \otimes \left(\sum_\epsilon \vec{F}^\epsilon \right) = 0 \quad (\text{I - 9 e})$$

$$\{ \bar{n} \omega_0 - H^{(0)} \} \vec{W} + \vec{P} \otimes \vec{K} = 0 \quad (\text{I - 9 f})$$

$$\{ - \bar{n} (\epsilon 3\omega - \omega_0) - H^{(0)} \} \vec{C}^\epsilon + \vec{P} \otimes \vec{S}^\epsilon = 0 \quad (\text{I - 9 g})$$

$$\{ - \bar{n} (\epsilon \omega - \omega_0) - H^{(0)} \} \vec{V}^\epsilon + \vec{P} \otimes (\vec{S}^\epsilon + \vec{S}^{(0)}) = 0 \quad (\text{I - 9 h})$$

$$\{ [- \bar{n} (\epsilon 2\omega - \omega_0) - H^{(0)}] \vec{J}^\epsilon + \vec{P} \otimes \vec{S}_1^\epsilon \} : \vec{E} \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 + \vec{P} \otimes \vec{S}^\epsilon : \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E} = 0 \quad (\text{I - 9 i})$$

$$\begin{aligned} & \{ [\bar{n} \omega_0 - H^{(0)}] \vec{J}^{(0)} + \vec{P} \otimes (\vec{S}_1^+ + \vec{S}_1^-) \} : \vec{E} \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \\ & + \vec{P} \otimes \vec{S}^{(0)} : \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E} = 0 \end{aligned} \quad (\text{I - 9 j})$$

$$\begin{aligned} & \{ [- \bar{n} (\epsilon \omega - \omega_0) - H^{(0)}] \vec{Q}^\epsilon + \vec{P} \otimes \vec{W} \} : \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E}_\omega^0 \\ & + \vec{P} \otimes \vec{S}_1^\epsilon : \vec{E} \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E} = 0 \end{aligned} \quad (\text{I - 9 k})$$

$$\{ \hbar \omega_0 - H^{(0)} \} \vec{U} + \vec{P} \otimes \vec{W} = 0 \quad (\text{I} - 9 \text{ l})$$

4 - Normalisation de la fonction d'onde

Les expressions quantiques des hyperpolarisabilités sont écrites en supposant vérifiée la condition de normalisation

$$\langle \psi \mid \psi \rangle = 1 \quad (\text{I} - 10)$$

En développant ψ suivant (I - 6) et en prenant la fonction d'onde de la molécule non perturbée normalisée

$$\langle \psi^{(0)} \mid \psi^{(0)} \rangle = 1 \quad (\text{I} - 11)$$

il faut que soient vérifiées les équations:

$$\langle \psi^{(0)} \mid \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} \mid \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (\text{I} - 12 \text{ a})$$

$$\langle \psi^{(2)} \mid \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi^{(1)} \mid \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(0)} \mid \psi^{(2)} \rangle = 0 \quad (\text{I} - 12 \text{ b})$$

.....

Il est possible de montrer que les deux relations sont nécessairement vérifiées si $\psi^{(1)}$ et $\psi^{(2)}$ sont solutions rigoureuses des équations d'évolution (I - 9).

En effet, soit l'équation partielle d'évolution (I - 9b) en \vec{F}^+ , en multipliant cette équation par $\psi_0^{(0)*}$, et en intégrant sur l'espace de configuration, on trouve, grâce à l'équation d'évolution pour le système non perturbé.

$$\langle \psi_0^{(0)*} \mid \vec{F}^+ \rangle = \frac{1}{\hbar \omega} \langle \psi_0^{(0)} \mid \vec{P} \mid \psi_0^{(0)} \rangle \quad (\text{I} - 13)$$

En effectuant les mêmes opérations sur l'équation en \vec{F}^- (I - 9b), on obtient:

$$\langle \vec{F}^- \mid \psi_0^{(0)} \rangle = - \frac{1}{\hbar \omega} \langle \psi_0^{(0)} \mid \vec{P} \mid \psi_0^{(0)} \rangle \quad (\text{I} - 14)$$

En considérant le vecteur moléculaire \vec{K} comme un cas limite du cas dynamique, on obtient des résultats identiques. On démontre ainsi que la relation (I- 12 a) est vérifiée lorsque $\Psi^{(1)}$ est solution des équations d'évolution.

On montre d'une manière analogue qu'il en est de même pour les termes du second ordre de la fonction d'onde perturbée.

Il convient de remarquer qu'en utilisant des fonctions d'onde approchées, il se peut que la condition de normalisation ne soit pas rigoureusement vérifiée. Toutefois, en général, la condition au premier ordre (I - 12 a) l'est pour des raisons de symétrie; quant à la condition au second ordre (I - 12-b), elle peut être considérée comme vérifiée à une faible erreur près, par suite de la grandeur des champs électriques utilisés.

B) VALEUR MOYENNE QUANTIQUE DE L'OPERATEUR MOMENT DIPOLAIRE ELECTRIQUE DE LA MOLECULE

1- Moment dipolaire électrique

Quand la molécule perturbée est dans l'état décrit par la fonction $\Psi(\vec{R}, t)$, la valeur observable microscopique du moment dipolaire électrique \vec{P} est donnée par la moyenne quantique

$$\langle \vec{P} \rangle = \langle \Psi(\vec{R}, t) | \vec{P} | \Psi(\vec{R}, t) \rangle \quad (\text{I} - 15)$$

où la fonction $\Psi(\vec{R}, t)$ est normée.

A l'aide de la décomposition de $\Psi(\vec{R}, t)$ (I - 6) par rapport aux différents ordres de perturbation, il est possible d'obtenir $\langle \vec{P} \rangle$ sous la forme d'un développement par rapport aux champs électriques.

$$\langle \vec{P} \rangle = \langle \vec{P} \rangle^{(0)} + \langle \vec{P} \rangle^{(1)} + \langle \vec{P} \rangle^{(2)} + \langle \vec{P} \rangle^{(3)} + \dots \quad (\text{I} - 16)$$

avec:

$$\langle \vec{P} \rangle^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | \vec{P} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{I} - 17 a)$$

$$\langle \vec{P} \rangle^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \vec{P} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \vec{P} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{I - 17 b})$$

$$\langle \vec{P} \rangle^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \vec{P} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \vec{P} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \vec{P} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{I - 17 c})$$

$$\langle \vec{P} \rangle^{(3)} = \langle \Psi^{(0)} | \vec{P} | \Psi^{(3)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \vec{P} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \vec{P} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(3)} | \vec{P} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{I - 17 d})$$

L'équation (I - 17 d) à l'ordre 3 est réécrite plus simplement sous la forme:

$$\langle \vec{P} \rangle^{(3)} = 2 \operatorname{Re} \{ \langle \Psi^{(0)} | \vec{P} | \Psi^{(3)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \vec{P} | \Psi^{(2)} \rangle \} \quad (\text{I - 17 e})$$

2- Définitions des hyperpolarisabilités.

Les notations adoptées pour exprimer les effets non-linéaires sont celles qui sont employées conventionnellement dans la littérature [21] [25] [29]: dans l'expression du tenseur interviennent quatre pulsations: la première indique la pulsation résultante et les trois autres, les pulsations des ondes incidentes (y compris la pulsation 0 du champ statique) qui induisent cette résultante; et l'on convient que la somme des quatre pulsations doit être nulle.

Avec cette définition, il est possible de distinguer dans $\langle \vec{P} \rangle^{(3)}$, les différents effets non-linéaires. Il vient ainsi:

$$\begin{aligned} \langle \vec{P} \rangle^{(3)} = & \overset{\uparrow}{\chi}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) : \vec{E}_{\omega}^0 \otimes \vec{E}_{\omega}^0 \otimes \vec{E}_{\omega}^0 (\exp(i 3\omega t) + \exp(-i 3\omega t)) \\ & + \overset{\uparrow}{\chi}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) : \vec{E}_{\omega}^0 \otimes \vec{E}_{\omega}^0 \otimes \vec{E}_{\omega}^0 (\exp(i \omega t) + \exp(-i \omega t)) \end{aligned} \quad (\text{I - 18 a})$$

pour la génération de la troisième harmonique et celle de l'harmonique fondamentale,

$$\langle \vec{P} \rangle (3) = \chi^{(3)}(-2\omega; 0, \omega, \omega) : \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} \cdot (\exp(i 2\omega t) + \exp(-i 2\omega t)) + \chi^{(3)}(0; 0, \omega, -\omega) : \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} \quad (I - 18 b)$$

pour la génération de la seconde harmonique induite et la rectification optique,

$$\langle \vec{P} \rangle (3) = \chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega) : \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} \quad (I - 18 c)$$

pour l'effet Kerr, et

$$\langle \vec{P} \rangle (3) = \chi^{(3)}(0; 0, 0, 0) : \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} \quad (I - 18 d)$$

pour l'hyperpolarisabilité statique.

Afin que les différentes hyperpolarisabilités tendent vers l'hyperpolarisabilité statique quand ω tend vers zéro, les différents auteurs (25), (35) ont pris l'habitude de multiplier chaque tenseur $\chi^{(3)}$ par un coefficient qui, pour nos définitions est égal à 1/3, sauf pour les tenseurs de troisième harmonique (coefficient 1) et de rectification optique (coefficient 1/6).

3 - Expressions des hyperpolarisabilités individuelles

Les fonctions d'onde perturbées aux différents ordres sont reportées dans l'expression de la valeur moyenne du moment dipolaire électrique, et nous obtenons les différents tenseurs hyperpolarisabilités:

$$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) : (\vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E}) = 2 \operatorname{Re} \left\langle \langle \vec{C}^{(0)*} \vec{P} [(\vec{C}^+ + \vec{C}^-)] : (\vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E}) \rangle \right\rangle + \langle (\vec{F}^{++} \cdot \vec{E}) \vec{P} (\vec{S}^- : \vec{E} \otimes \vec{E}) \rangle + \langle (\vec{F}^{--*} \cdot \vec{E}) \vec{P} (\vec{S}^+ : \vec{E} \otimes \vec{E}) \rangle \quad (I - 19 a)$$

4 - Elimination des tenseurs du troisième ordre dans $\psi^{(3)}$

En utilisant les équations d'évolution (I - 9), il est possible d'obtenir des expressions des hyperpolarisabilités ne dépendant pas des tenseurs de troisième ordre. Cette méthode est maintenant d'usage courant (7; 21; 29).

A titre d'exemple, nous établissons l'expression qui permet d'éliminer \vec{C}^E à l'aide des tenseurs d'ordre inférieur. L'équation (I - 9b) est réécrite pour une fréquence 3ω :

$$[-\hbar (3\varepsilon\omega - \omega_0) - H^{(0)}] (\vec{F}^c(3\omega) \cdot \vec{E}_\omega^0) + (\vec{P} \cdot \vec{E}_\omega^0) \psi_0^{(0)} = 0 \quad (I - 20)$$

En multipliant cette relation par $\vec{C}^E : \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0$, en l'intégrant sur l'espace de configuration, et en tenant compte du fait que $H^{(0)}$ et \vec{P} sont des opérateurs hermitiques, nous obtenons

$$\begin{aligned} < (\vec{F}^{E*}(3\omega) \cdot \vec{E}_\omega^0) \{ -\hbar (3\varepsilon\omega - \omega_0) - H^{(0)} \} (\vec{C}^E : \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0) > \\ & + < \psi_0^{(0)*} (\vec{P} \cdot \vec{E}_\omega^0) (\vec{C}^E : \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0) > = 0 \end{aligned} \quad (I - 21)$$

L'équation (I - 9 g) est multipliée à gauche par $(\vec{F}^{E*}(3\omega) \cdot \vec{E}_\omega^0)$. Elle est ensuite intégrée sur l'espace de configuration; il vient

$$\begin{aligned} < (\vec{F}^{E*}(3\omega) \cdot \vec{E}_\omega^0) \{ -\hbar (3\varepsilon\omega - \omega_0) - H^{(0)} \} (\vec{C}^E : \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0) > + < (\vec{F}^{E*}(3\omega) \cdot \vec{E}_\omega^0) \\ & (\vec{P} \otimes \vec{S}^E : \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0) > = 0 \end{aligned} \quad (I - 22)$$

La comparaison des 2 équations obtenues (I - 21) et (I - 22) donne :

$$\langle \psi_0^{(0)*} (\vec{P} \cdot \vec{E}_\omega^0) (\vec{C}^E : \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0) \rangle = \langle (\vec{F}^{E*}(3\omega) \cdot \vec{E}_\omega^0) (\vec{P} \otimes \vec{S}^E : \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0) \rangle \quad (I - 23)$$

Le tenseur \vec{V}^E est éliminé de la même façon grâce à la relation:

$$\langle \psi_0^{(0)*} (\vec{P} \cdot \vec{E}_\omega^0) (\vec{V}^E : \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0) \rangle = \langle (\vec{F}^c \cdot \vec{E}_\omega^0) (\vec{P} \otimes (\vec{S}^E + \vec{S}^{(0)})) : (\vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0 \otimes \vec{E}_\omega^0) \rangle \quad (I - 24)$$

Pour la génération de la seconde harmonique induite et l'effet Kerr, les tenseurs caractéristiques sont respectivement liés à $\vec{E} \otimes \vec{E}_\omega^o \otimes \vec{E}_\omega^c$ et $\vec{E} \otimes \vec{E}_\omega^c \otimes \vec{E}_\omega^c$. L'ordre des différentes contractions intervient et la formulation obtenue est moins générale.

Ainsi pour la génération de la seconde harmonique induite, l'équation

$$\begin{aligned} \langle \psi_o^{(o)*} \vec{P} \otimes \vec{J}^c \rangle &= \langle \vec{F}^E(2\omega) \otimes \vec{P} \otimes \vec{S}_1^E \rangle : \vec{E} \otimes \vec{E}_\omega^c \otimes \vec{E}_\omega^c \\ &= \langle \vec{F}^E(2\omega) \otimes \vec{P} \otimes \vec{S}_1^E \rangle : \vec{E}_\omega^c \otimes \vec{E}_\omega^c \otimes \vec{E} = 0 \end{aligned} \quad (I - 25)$$

écrite composante pour composante, donne:

$$\langle \psi_o^{(o)*} P_u J_{vvu}^E \rangle = \langle F_u^E(2\omega) \otimes P_v S_{1vu}^E \rangle + \langle F_u^E(2\omega) \otimes P_u S_{vv}^E \rangle \quad (I - 26 a)$$

et

$$\begin{aligned} \langle \psi_o^{(o)*} P_v (J_{uvu}^E + J_{vuu}^E) \rangle &= \langle F_v^E(2\omega) \otimes (P_u S_{1vu}^E + P_v S_{1uu}^E) \rangle \\ &+ \langle F_v^E(2\omega) \otimes (P_u S_{uv}^E + P_u S_{vu}^E) \rangle \end{aligned} \quad (I - 26 b)$$

Les mêmes calculs ont été faits pour $\vec{J}^{(o)}$, tenseur lié à la génération de la seconde harmonique

$$\langle \psi_o^{(o)*} P_u J_{vvu}^{(o)} \rangle = \langle K_u^* P_v (S_{1vu}^+ + S_{1vu}^-) \rangle + \langle K_u^* P_u S_{vv}^{(o)} \rangle \quad (I - 27 a)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_o^{(o)*} P_u \{ J_{vuv}^{(o)} + J_{uvv}^{(o)} \} \rangle &= \langle K_u^* \{ P_v (S_{1uv}^+ + S_{1uv}^-) + P_u (S_{vv}^+ + S_{vv}^-) \} \rangle \\ &+ \langle K_u^* \{ P_v S_{uv}^{(o)} + P_v S_{vu}^{(o)} \} \rangle \end{aligned} \quad (I - 27 b)$$

De même pour le tenseur \vec{Q}^ϵ lié à l'effet Kerr, il vient:

$$\langle \psi_o^{(o)*} P_u Q_{uvv}^\epsilon \rangle = \langle F_u^{\epsilon*} P_v S_{uv}^\epsilon \rangle + \langle F_u^\epsilon P_u W_{vv} \rangle \quad (I - 28 a)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_o^{(o)*} P_v (Q_{uv}^\epsilon + Q_{uvu}^\epsilon) \rangle &= \langle F_v^{\epsilon*} P_v S_{uu}^\epsilon \rangle + \langle F_v^{\epsilon*} P_u S_{uv}^\epsilon \rangle \\ &- \langle F_v^{\epsilon*} P_u (W_{uv} + W_{vu}) \rangle \end{aligned} \quad (I - 28 b)$$

Quant au tenseur \vec{U} , lié à l'hyperpolarisabilité statique, il est éliminé à partir de la relation:

$$\langle \psi_o^{(o)*} (\vec{P} \cdot \vec{E}) \vec{U} : \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} \rangle = \langle (\vec{K} \cdot \vec{E}) (\vec{P} \otimes \vec{W} : \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E}) \rangle \quad (I - 29)$$

Toutes ces relations entre composantes, permettent d'obtenir les hyperpolarisabilités indépendamment des composantes des fonctions tensorielles du troisième ordre. La détermination complète des termes qui caractérisent les systèmes physiques étudiés, dépendra uniquement des fonctions tensorielles d'ordre 1 et d'ordre 2.

C) DETERMINATION VARIATIONNELLE DE LA FONCTION D'ONDE

1 - Expression de la densité Lagrangienne

Les fonctions tensorielles ne peuvent être calculées à partir des équations du mouvement. Pour obtenir des solutions approchées des fonctions intervenant dans la fonction d'onde, nous appliquons la méthode variationnelle utilisée par Smet {31} dans l'étude de l'effet Faraday et par Locqueneux {22}, {23} dans l'étude de l'effet Kerr et de l'effet Cotton-Mouton. Cette méthode fait intervenir des fonctions d'essai adaptée à la symétrie du système et comportant des paramètres que l'on déterminera, ensuite par un calcul variationnel.

Le calcul variationnel porte sur la densité Lagrangienne suivante {27}:

$$\mathcal{L} = - \frac{i\hbar}{2} \{ \dot{\psi}^* \dot{\psi} - \dot{\psi}^* \psi \} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \psi^* \cdot \vec{\nabla} \psi + \dots V \psi \quad (I - 30)$$

avec $V = H + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ (I - 31)

Les développements habituels, aux différents ordres, donnent:

$V = V^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots$ (I - 32)

où $V^{(0)} = H^{(0)} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ (I - 33)

et $\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots$ (I - 34)

Les coefficients λ n'ont été introduits que pour repérer les différents ordres de perturbation.

La densité Lagrangienne peut alors être écrite comme un développement par rapport aux puissances des champs.

$\mathcal{L} = \mathcal{L}^{(0)} + \lambda \mathcal{L}^{(1)} + \lambda^2 \mathcal{L}^{(2)} + \dots$ (I - 35)

Les fonctions tensorielles intervenant dans la fonction d'onde sont déterminées à l'aide des $\mathcal{L}^{(j)}$. Pour exprimer les fonctions d'onde au premier et au second ordre, il suffit d'obtenir les densités Lagrangiennes au second et au quatrième ordre, soit

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{(2)}_{(K)} = & (-\hbar\omega_0) \vec{K}^* \otimes \vec{K} + \hbar^2/2m \sum_u (\partial \vec{K}^*/\partial u \otimes \partial \vec{K}/\partial u + \vec{K}^* \otimes V^{(0)} \vec{K} \\ & - \vec{K}^* \otimes \vec{P} \psi_0^{(0)} - \psi_0^{(0)*} \otimes \vec{P} \otimes \vec{K} \end{aligned} \quad (I - 36 a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{(2)}_{(F^\epsilon)} = & \hbar(\epsilon\omega - \omega_0) \vec{F}^\epsilon \otimes \vec{F}^\epsilon + \hbar^2/2m \sum_u (\partial \vec{F}^\epsilon / \partial u \otimes \partial \vec{F}^\epsilon / \partial u) \\ & + \vec{F}^\epsilon \otimes V^{(0)} \vec{F}^\epsilon - \vec{F}^\epsilon \otimes \vec{P} \psi_0^{(0)} - \psi_0^{(0)*} \otimes \vec{P} \otimes \vec{F}^\epsilon \end{aligned} \quad (I - 36 b)$$

$$\begin{aligned} \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(S)}^{(4)} &= \hbar (\varepsilon 2\omega - \omega_0) (\vec{S}^{\varepsilon*} \otimes \vec{S}^{\varepsilon}) + \hbar^2/2m \sum_u (\partial \vec{S}^{\varepsilon*} / \partial u \otimes \partial \vec{S}^{\varepsilon} / \partial u) \\ &\quad - \vec{S}^{\varepsilon*} \otimes \vec{P} \otimes \vec{F}^{\varepsilon} - \vec{F}^{\varepsilon*} \otimes \vec{P} \otimes \vec{S}^{\varepsilon} + \vec{S}^{\varepsilon*} \otimes V^{(0)} \vec{S}^{\varepsilon} \end{aligned} \quad (I - 36 c)$$

$$\begin{aligned} \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(S^{(0)})}^{(4)} &= -\hbar \omega_0 \vec{S}^{(0)*} \otimes \vec{S}^{(0)} + \hbar^2/2m \sum_u (\partial \vec{S}^{(0)*} / \partial u \otimes \partial \vec{S}^{(0)} / \partial u) - \vec{S}^{(0)*} \otimes \vec{P} \otimes (\sum_{\varepsilon} \vec{F}^{\varepsilon}) \\ &\quad - (\sum_{\varepsilon} \vec{F}^{\varepsilon*}) \otimes \vec{P} \otimes \vec{S}^{(0)} + \vec{S}^{(0)*} \otimes V^{(0)} \vec{S}^{(0)} \end{aligned} \quad (I - 36 d)$$

$$\begin{aligned} \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(S_1^{\varepsilon})}^{(4)} &= \hbar (\varepsilon \omega - \omega_0) (\vec{S}_1^{\varepsilon*} \otimes \vec{S}_1^{\varepsilon}) + \hbar^2/2m \sum_u (\partial \vec{S}_1^{\varepsilon*} / \partial u \otimes \partial \vec{S}_1^{\varepsilon} / \partial u) \\ &\quad - \vec{S}_1^{\varepsilon*} \otimes \vec{P} \otimes \vec{F}^{\varepsilon} - \vec{F}^{\varepsilon*} \otimes \vec{P} \otimes \vec{S}_1^{\varepsilon} - \vec{K}^* \otimes \vec{P} \otimes \vec{S}_1^{\varepsilon} \\ &\quad - \vec{S}_1^{\varepsilon*} \otimes \vec{P} \otimes \vec{K} + \vec{S}_1^{\varepsilon*} \otimes V^{(0)} \vec{S}_1^{\varepsilon} \end{aligned} \quad (I - 36 e)$$

$$\begin{aligned} \overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}_{(W)}^{(4)} &= -\hbar \omega_0 \vec{W}^* \otimes \vec{W} + \hbar^2/2m \sum_u (\partial \vec{W}^* / \partial u \otimes \partial \vec{W} / \partial u) + \vec{W}^* \otimes V^{(0)} \vec{W} \\ &\quad - \vec{K}^* \otimes \vec{P} \otimes \vec{W} - \vec{W}^* \otimes \vec{P} \otimes \vec{K} \end{aligned} \quad (I - 36 f)$$

2 - Détermination variationnelle des paramètres

Les composantes des tenseurs $\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}^{(2)}$ et $\overset{\rightarrow}{\mathcal{L}}^{(4)}$ permettent la détermination variationnelle des différentes fonctions tensorielles inconnues figurant dans la fonction d'onde. En effet, en faisant varier ces fonctions dans la densité Lagrangienne correspondante, nous retrouvons les équations d'évolution (I - 9) {31}.

Les différentes densités Lagrangiennes sont intégrées sur l'espace de configuration et ces quantités sont rendues extremum par variation des fonctions inconnues. De manière approchée, il suffit de dériver ces quantités par rapport aux paramètres figurant dans les fonctions inconnues pour obtenir ces dernières.

A titre d'exemple, prenons le cas de la fonction \vec{F}^ϵ . Elle est déterminée par la densité Lagrangienne $\mathcal{L}^{(2)}$. Si nous posons \vec{F}^ϵ sous la forme

$$\vec{F}^\epsilon = \sum_i a_i^\epsilon \vec{c}_i \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (I - 37)$$

Les différents paramètres a_i^ϵ seront déterminés par la résolution du système d'équations algébriques

$$\frac{\partial \langle \mathcal{L}_{(F^\epsilon)} \rangle_{uv}}{\partial a_i^\epsilon} = \frac{\partial \int \mathcal{L}_{(F^\epsilon)} dt}{\partial a_i^\epsilon} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (I - 38)$$

3 - Interprétation physique des densités Lagrangiennes

Il a été montré pour les phénomènes non-linéaires du second ordre que [31]

$$\langle \mathcal{L}_{\vec{F}}^{(1)} \rangle = - \frac{\vec{\alpha}}{\alpha} (\omega; \omega) \quad (I - 39 a)$$

$$\langle \mathcal{L}_{\vec{K}}^{(2)} \rangle = - \frac{1}{2} \frac{\vec{\alpha}}{\alpha} (0; 0) \quad (I - 39 b)$$

où $\frac{\vec{\alpha}}{\alpha} (\omega; \omega)$ et $\frac{\vec{\alpha}}{\alpha} (0; 0)$ sont les polarisabilités dynamique et statique.

Il est ainsi possible de donner un sens physique à la densité Lagrangienne introduite précédemment (I - 30). Pour les phénomènes non-linéaires du troisième ordre, on n'obtiendra pas des relations aussi simples mais les hyperpolarisabilités peuvent être exprimées comme combinaisons linéaires de plusieurs densités Lagrangiennes "partielles" du type (I - 43).

A titre d'exemple, prenons l'équation (I - 9 f)

$$\left(\pi \omega_0 - H^{(0)} \right) \vec{W} : \vec{E} \otimes \vec{E} + (\vec{P} \otimes \vec{K}) : \vec{E} \otimes \vec{E} = 0 \quad (I - 40)$$

En multipliant par $\vec{W}^* : \vec{E} \otimes \vec{E}$, et en intégrant sur tout l'espace, nous obtenons:

$$\pi \omega_0 \langle \vec{W}^* \otimes \vec{W} \rangle - \langle \vec{W}^* \otimes H^{(0)} \vec{W} \rangle + \langle \vec{W}^* \otimes \vec{P} \otimes \vec{E} \rangle = 0. \quad (I - 41)$$

La substitution de $H^{(0)}$ dans cette expression, suivie d'une intégration par parties, conduit à la nouvelle relation

$$\pi \omega_0 \langle \vec{W}^* \otimes \vec{W} \rangle - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{u=x,y,z} \left\langle \frac{\partial \vec{W}^*}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{W}}{\partial u} \right\rangle - \langle \vec{W}^* \otimes V^{(0)} \vec{W} \rangle + \langle \vec{W}^* \otimes \vec{P} \otimes \vec{K} \rangle = 0 \quad (I - 42)$$

En reportant cette relation dans $\langle \mathcal{L}^{(4)}_{\vec{W}} \rangle$, il vient

$$\langle \mathcal{L}^{(4)}_{\vec{W}} \rangle = - \langle \vec{K}^* \otimes \vec{P} \otimes \vec{W} \rangle \quad (I - 43 a)$$

Des calculs identiques conduisent aux relations:

$$\langle \mathcal{L}^{(4)}_{\vec{S}^\epsilon} \rangle = - \langle \vec{F}^\epsilon \otimes \vec{P} \otimes \vec{S}^\epsilon \rangle \quad (I - 43 b)$$

$$\langle \mathcal{L}^{(4)}_{\vec{S}^{(0)}} \rangle = - \left\langle \left(\sum_{\epsilon} \vec{F}^\epsilon \right) \otimes \vec{P} \otimes \vec{S}^{(0)} \right\rangle \quad (I - 43 c)$$

$$\langle \mathcal{L}^{(4)}_{\vec{S}_1^\epsilon} \rangle = - \left\{ \langle \vec{F}^\epsilon \otimes \vec{P} \otimes \vec{S}_1^\epsilon \rangle + \langle \vec{K}^* \otimes \vec{P} \otimes \vec{S}_1^\epsilon \rangle \right\} \quad (I - 43 d)$$

Des développements ultérieurs montreront que des expressions analogues aux seconds membres de (I - 43) se retrouvent dans la forme explicite des hyperpolarisabilités de sorte qu'effectuer un calcul variationnel sur les densités Lagrangiennes équivaut à l'effectuer sur les hyperpolarisabilités, grandeurs qui ont une définition physique plus immédiate et ne présentant pas d'arbitraire

CHAPITRE - II -
=====

ADDITIVITE - UTILISATION DES SYMETRIES

La méthode variationnelle précédemment exposée est appliquée aux systèmes diamagnétiques (de spin total nul). La fonction d'onde non perturbée $\psi_0^{(0)}$ peut alors être choisie réelle et il est possible de voir, grâce aux équations d'évolution (I - 9), que toutes les fonctions tensorielles inconnues sont réelles, ce qui apporte une grande simplification aux calculs. De plus, nous nous intéresserons aux systèmes sans pouvoir rotatoire naturel, c'est-à-dire possédant un centre ou un plan de symétrie.

I - RELATIONS D'ADDITIVITE

Le formalisme général est applicable au système physique tout entier et il est défini à partir de la fonction d'onde $\psi_0^{(0)}$ de l'état fondamental du système non perturbé. Cette fonction n'est jamais connue de façon rigoureuse; elle peut être approchée à l'aide de fonctions plus simples caractérisant certains groupes d'électrons.

Il est intéressant de montrer que, s'il est possible de décomposer le système en sous-systèmes indépendants, tout le formalisme établi pour le système entier est encore applicable aux différents sous-systèmes et qu'il existe des relations d'additivité entre les grandeurs établies pour le système entier et celles établies pour les sous-systèmes.

Nous donnons ici les grandes lignes d'un formalisme général établi par Locqueneux {22} {23} dans l'étude des effets Kerr et Cotton-Mouton, basé sur la décomposition possible d'un système physique en sous-systèmes d'électrons ou de loges {8} , {9}.

I - Décomposition de la fonction d'onde

On suppose qu'il est possible de décomposer le système physique considéré en L sous-systèmes, repérés par l'indice a (a = 1, 2, ...L), contenant chacun N_a électrons et décrits par l'ensemble de fonctions d'ond normées

$$\{ \phi_a^{(0)}(\vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_{i+N_a}) \}$$

En supposant que l'on puisse exprimer la fonction d'onde totale $\psi_o^{(0)}$ à l'aide d'un produit simple non antisymétrisé de fonctions partielles.

$$\psi_o^{(0)} = \prod_{a=1}^L \phi_a^{(0)} \quad (\text{II - 1})$$

et l'hamiltonien, du système non perturbé sous la forme approchée

$$H^{(0)} = \sum_{a=1}^L H_a^{(0)} \quad (\text{II - 2})$$

il vient: $H_a^{(0)} \psi_a^{(0)} = h\omega_{o,a} \psi_a^{(0)} \quad (a = 1, 2, \dots, L) \quad (\text{II - 3})$

$$\omega_o = \sum_{a=1}^L \omega_{o,a} \quad (\text{II - 4})$$

Soit $\{\psi_a(t)\}$ l'ensemble des fonctions perturbées dépendant du temps, des divers sous-systèmes étudiés, le développement habituel permet d'écrire

$$\psi_a = \psi_a^{(0)} + \psi_a^{(1)} + \psi_a^{(2)} + \psi_a^{(3)} + \dots \quad (\text{II - 5})$$

Comme la fonction d'onde du système tout entier, les différents termes de la fonction d'onde perturbée des sous-systèmes peuvent être exprimés avec les fonctions tensorielles inconnues:

$$\vec{F}_a^\epsilon, \vec{S}_a^\epsilon, \vec{S}_a^l, \vec{Q}_a, \vec{S}_a^{(0)}, \vec{W}_a, \vec{U}_a, \vec{J}_a^\epsilon, \vec{J}_a^o, \vec{V}_a^\epsilon, \vec{C}_a^\epsilon$$

Si la fonction d'onde globale est écrite sous la forme

$$\Psi = \prod_{a=1}^L \psi_a \quad (\text{II - 6})$$

il est alors possible de relier toutes les fonctions tensorielles des sous-systèmes, à leurs correspondants pour le système tout entier. Comme exemple nous exprimons \vec{F}^ϵ .

$$\vec{F}^\epsilon = \sum_{a=1}^L \vec{F}_a^\epsilon \prod_{b=1}^L \phi_b^{(0)} \quad (II - 7)$$

(b ≠ a)

2 - Décomposition des équations d'évolution

Toutes les relations du type (II - 7) et l'équation

$$\vec{P} = \sum_{a=1}^L \vec{P}_a \quad (II - 8)$$

permettent de réécrire les équations d'évolution sous la même forme, mais avec les fonctions et tenseurs attachés au sous-système considéré et non plus au système tout entier.

3 - Additivité des grandeurs physiques

Les expressions du type (II - 7) donnant les fonctions tensorielles inconnues de la molécule entière sont reportées dans les relations (I - 19) qui donnent les hyperpolarisabilités.

Les équations sont simplifiées grâce aux conditions de normalisation que vérifient les fonctions inconnues, liées aux sous-systèmes. Et finalement, il est possible d'écrire:

$$\vec{\chi} = \sum_{a=1}^L \vec{\chi}_a \quad (II - 9)$$

où les $\vec{\chi}_a$ ont la même forme que le tenseur décrivant l'effet pour la molécule ou l'atome tout entier. Il faudra évidemment, pour utiliser la relation tensorielle (II - 9) rapporter tous les sous-systèmes à un même référentiel (32).

II - ETUDE DES SOUS-SYSTEMES

A) Moyenne quantique des hyperpolarisabilités

1 - Expressions générales des composantes des tenseurs hyperpolarisabilités

Les composantes des tenseurs hyperpolarisabilités, caractéristiques des systèmes ou des sous-systèmes, et nécessaires à l'étude des phénomènes non-linéaires, peuvent être exprimées à l'aide des relations (I -19) et les relations (I - 24, 25, 26, 27, 28, 29) permettent d'écrire ces tenseurs moléculaires, sans faire intervenir les tenseurs de rang 4. Les expressions de ces composantes sont valables quelle que soit la symétrie du sous-système étudié.

Par suite de la symétrie sphérique ou cylindrique des sous-systèmes physiques considérés, les seuls termes non nuls des tenseurs χ sont ceux dont les indices apparaissent par paires {19}. Pour chaque tenseur hyperpolarisabilité, il existe 21 composantes non-nulles, qui ne sont pas toutes indépendantes.

On obtient alors pour les différents effets non-linéaires:

- pour la génération de la troisième harmonique

$$\begin{aligned} \chi_{uuuu}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \sum_{\epsilon=\pm} \{ <F_u^\epsilon(3\omega) P_u S_{uu}^\epsilon > \} + <F_u^+ P_u S_{uu}^- > \\ & + <F_u^- P_u S_{uu}^+ > \end{aligned} \quad (II - 10 a)$$

$$\chi_{uvvu}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \sum_{\epsilon=\pm} \{ <F_u^\epsilon(3\omega) P_v S_{vu}^\epsilon > + <F_v^+ P_u S_{vu}^- > + <F_v^- P_u S_{vu}^+ > \} \quad (II - 10 b)$$

$$\chi_{uvuv}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \{ \sum_{\epsilon=\pm} <F_u^\epsilon(3\omega) P_v S_{uv}^\epsilon > + <F_v^+ P_u S_{uv}^- > + <F_v^- P_u S_{uv}^+ > \} \quad (II - 10 c)$$

$$\chi_{uuvv}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \{ \sum_{\epsilon=\pm} <F_u^\epsilon(3\omega) P_u S_{vv}^\epsilon > + <F_u^+ P_u S_{vv}^- > + <F_u^- P_u S_{vv}^+ > \} \quad (II - 10 d)$$

où u, v = x, y, z et u ≠ v

- pour l'effet linéaire

$$\chi_{uuuu}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = 2 \sum_{\epsilon=\pm} \langle F_u^\epsilon P_u (S_{uu}^\epsilon + S_{uu}^o) \rangle \quad (\text{II - 11 a})$$

$$\chi_{uvvu}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = \sum_{\epsilon=\pm} \{ \langle F_u^\epsilon P_v (S_{vu}^\epsilon + S_{vu}^o) \rangle + \langle F_v^\epsilon P_u (S_{vu}^\epsilon + S_{vu}^o) \rangle \} \quad (\text{II - 11 b})$$

$$\chi_{uvuv}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = \sum_{\epsilon=\pm} \{ \langle F_u^\epsilon P_v (S_{uv}^\epsilon + S_{uv}^o) \rangle + \langle F_v^\epsilon P_u (S_{uv}^\epsilon + S_{uv}^o) \rangle \} \quad (\text{II - 11 c})$$

$$\chi_{uvuv}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = 2 \sum_{\epsilon=\pm} \{ \langle F_u^\epsilon P_u (S_{vv}^\epsilon + S_{vv}^o) \rangle \} \quad (\text{II - 11 d})$$

- pour la génération de la seconde harmonique induite

$$\begin{aligned} \chi_{uuuu}(-2\omega; 0, \omega, \omega) = \sum_{\epsilon=\pm} \{ & \langle F_u^\epsilon (2\omega) P_u (S_{1uu}^\epsilon + S_{uu}^\epsilon) \rangle + \langle K_u P_u S_{uu}^\epsilon \rangle \} \\ & + \langle F_u^- P_u S_{1uu}^+ \rangle + \langle F_u^+ P_u S_{1uu}^- \rangle \end{aligned} \quad (\text{II - 12 a})$$

$$\begin{aligned} \chi_{uvvu}(-2\omega; 0, \omega, \omega) = \sum_{\epsilon=\pm} \{ & \langle F_u^\epsilon (2\omega) P_v S_{1vu}^\epsilon \rangle + \langle F_u^\epsilon (2\omega) P_u S_{vv}^\epsilon \rangle + \langle K_u P_u S_{vv}^\epsilon \rangle \} \\ & + \langle F_v^- P_u S_{1vu}^+ \rangle + \langle F_v^+ P_u S_{1vu}^- \rangle \end{aligned} \quad (\text{II - 12 b})$$

$$\chi_{uvuv}(-2\omega; 0, \omega, \omega) + \chi_{uvuv}(-2\omega; 0, \omega, \omega) =$$

$$\sum_{\epsilon=\pm} \{ \langle F_v^\epsilon (2\omega) P_u (S_{1vu}^\epsilon + S_{vu}^\epsilon) \rangle + \langle F_v^\epsilon (2\omega) P_v S_{1uu}^\epsilon \rangle + \langle F_v^\epsilon (2\omega) P_u S_{uv}^\epsilon \rangle \}$$

$$\begin{aligned}
 + \langle K_u P_v (S_{uv}^\epsilon + S_{vu}^\epsilon) \rangle + \langle F_u^- P_v S_{vu}^+ \rangle + \langle F_u^+ P_v S_{vu}^- \rangle + \\
 \langle F_v^- P_v S_{uu}^+ \rangle + \langle F_v^+ P_v S_{uu}^- \rangle
 \end{aligned}
 \tag{II - 12 c}$$

- pour la rectification optique

$$\begin{aligned}
 \chi_{uuuu}(\omega; \omega, \omega, -\omega) = 2 \left[\sum_{\epsilon=\pm} \{ \langle F_u^\epsilon P_u S_{uu}^\epsilon \rangle + \langle K_u P_u S_{uu}^\epsilon \rangle \} \right. \\
 \left. + 2 \langle K_u P_u S_{uu}^0 \rangle \right]
 \end{aligned}
 \tag{II - 13 a}$$

$$\begin{aligned}
 \chi_{uvvu}(\omega; \omega, \omega, -\omega) = 2 \left[\sum_{\epsilon=\pm} \{ \langle F_v^\epsilon P_u S_{vu}^\epsilon \rangle + \langle K_u P_v S_{vu}^\epsilon \rangle \} \right. \\
 \left. + 2 \langle K_u P_u S_{vv}^0 \rangle \right]
 \end{aligned}
 \tag{II - 13 b}$$

$$\begin{aligned}
 \chi_{uvuv}(\omega; \omega, \omega, -\omega) + \chi_{uuvv}(\omega; \omega, \omega, -\omega) = 2 \sum_{\epsilon=\pm} \left[\langle K_u P_v S_{uv}^\epsilon \rangle + \langle K_u P_u S_{vv}^\epsilon \rangle \right. \\
 \left. + \langle F_v^\epsilon P_u S_{uv}^\epsilon \rangle + \langle F_u^\epsilon P_u S_{vv}^\epsilon \rangle + \langle (K_u P_v + K_v P_u) P_u (S_{uv}^0 + S_{vu}^0) \rangle \right]
 \end{aligned}
 \tag{II - 13 c}$$

- pour l'effet Kerr

$$\begin{aligned}
 \chi_{uuuu}(-\omega; \omega, \omega, \omega) = \sum_{\epsilon=\pm} \left[\langle F_u^\epsilon P_u S_{uu}^\epsilon \rangle + \langle K_u P_u S_{uu}^\epsilon \rangle \right. \\
 \left. + 2 \langle F_u^\epsilon P_u W_{uu} \rangle \right]
 \end{aligned}
 \tag{II - 14 a}$$

$$\chi_{uuvv}(-\omega; 0, 0, \omega) = \sum_{\varepsilon=\pm} \{ \langle F_u^\varepsilon P_v S_{uv}^\varepsilon \rangle + \langle K_v P_u S_{uv}^\varepsilon \rangle + 2 \langle F_u^\varepsilon P_u W_{vv} \rangle \} \quad (\text{II -14 b})$$

$$\begin{aligned} \chi_{uuvv}(-\omega; 0, 0, \omega) + \chi_{uvuv}(-\omega; 0, 0, \omega) &= \sum_{\varepsilon=\pm} \{ \langle F_u^\varepsilon P_u S_{vv}^\varepsilon \rangle + \langle F_u^\varepsilon P_v S_{vu}^\varepsilon \rangle \\ &+ \langle F_u^\varepsilon P_v (W_{vu} + W_{uv}) \rangle + \langle F_v^\varepsilon P_u (W_{vu} + W_{uv}) \rangle \\ &+ \langle K_v P_u S_{vu}^\varepsilon \rangle + \langle K_u P_u S_{vv}^\varepsilon \rangle \} \quad (\text{II -14 c}) \end{aligned}$$

- pour l'hyperpolarisabilité statique

$$\chi_{uuuu}(0; 0, 0, 0) = 4 \langle K_u P_u W_{uu} \rangle \quad (\text{II - 15 a})$$

$$\chi_{uuvv}(0; 0, 0, 0) = 2 \langle (K_v P_u + K_u P_v) W_{vu} \rangle \quad (\text{II -15 b})$$

$$\chi_{uuvv}(0; 0, 0, 0) = 4 \langle K_u P_u W_{vv} \rangle \quad (\text{II - 15 c})$$

$$\chi_{uvuv}(0; 0, 0, 0) = 2 \langle (K_u P_v + K_v P_u) W_{uv} \rangle \quad (\text{II - 15 d})$$

La méthode variationnelle précédemment exposée permet alors d'exprimer toutes ces composantes à l'aide des fonctions d'onde adaptées à la symétrie du système et prises sous une forme approchée comportant un certain nombre de paramètres.

Dans les applications envisagées, nous considérerons uniquement des sous-systèmes à symétrie sphérique ou cylindrique.

Ce sont les types de symétrie correspondant respectivement aux orbitales s et p d'un atome. Les deux électrons ns et les deux électrons np_z sont décrits par un produit simple (non antisymétrisé) de deux fonctions monoélectroniques, chacune d'elles apportant la même contribution dans la détermination des tenseurs caractéristiques du système physique étudié.

On peut alors se limiter aux calculs des tenseurs monoélectroniques.

2 - Expressions des fonctions tensorielles inconnues

Quelle que soit la symétrie du sous-système physique envisagé, les fonctions tensorielles introduites dans les fonctions d'onde perturbées sont prises sous la forme:

$$\begin{aligned}
 \vec{K} &= \vec{k} \psi_0^{(0)}, & \vec{F}^\epsilon &= \vec{\delta}^\epsilon \psi_0^{(0)} \\
 \vec{W} &= \vec{w} \psi_0^{(0)}, & \vec{S}_1^\epsilon &= \vec{\delta}_1^\epsilon \psi_0^{(0)} \\
 \vec{S}^{(0)} &= \vec{\delta}^{(0)} \psi_0^{(0)}, & \vec{S}^\epsilon &= \vec{\delta}^\epsilon \psi_0^{(0)} \quad (\text{II - 16})
 \end{aligned}$$

En portant ces expressions dans les équations d'évolution (I - 9) et en utilisant les propriétés de symétrie du système et la forme de la fonction d'onde non perturbée $\psi_0^{(0)}$, il est possible de choisir les expressions des fonctions inconnues, que nous prenons à un paramètre pour ne pas alourdir les calculs numériques. Nous envisageons deux sortes de sous-systèmes : à symétrie sphérique et cylindrique.

a) Sous-systèmes à symétrie sphérique

Dans ce cas, la fonction d'onde non perturbée ne dépend que de la distance au centre de symétrie.

$$\psi_0^{(0)} = \psi_0^{(0)}(\vec{r}) \quad (\text{II - 17})$$

$$\begin{aligned}
 k_u &= k_u & \delta_u^\epsilon &= f^\epsilon u & u &= x, y, z \\
 \delta_{uu}^\epsilon &= \{s_a^\epsilon u^2 + s_b^\epsilon (v^2 + w^2)\} & \delta_{uv}^\epsilon &= \delta_{vu}^\epsilon = s_c^\epsilon u v \\
 \delta_{uu}^{(0)} &= \{s_a^{(0)} u^2 + s_b^{(0)} (v^2 + w^2)\} & \delta_{uv}^{(0)} &= \delta_{vu}^{(0)} = s_c^{(0)} u v \\
 \delta_{1uu}^\epsilon &= \{s_{1a}^\epsilon u^2 + s_{1b}^\epsilon (v^2 + w^2)\} & \delta_{1uv}^\epsilon &= \delta_{1vu}^\epsilon = s_{1c}^\epsilon u v \\
 w_{uu} &= \{w_a u^2 + w_b (v^2 + w^2)\} & w_{uv} &= w_{vu} = w_c u v
 \end{aligned}$$

$$u, v, w = x, y, z ; u \neq v, v \neq w, u \neq w, \quad (II - 18)$$

b) Sous-système à symétrie cylindrique

L'axe de symétrie du sous-système est choisi de telle sorte qu'il coïncide avec l'axe Oz du repère d'axes cartésien (Oxyz).

La fonction d'onde non perturbée du sous-système dépend de r, distance à l'axe de symétrie et de z, distance au plan Oxy.

$$\psi_o^{(o)} = \psi_o^{(o)}(r, z) \quad (II - 19)$$

Les composantes des vecteurs et tenseurs inconnus sont alors:

$$k_u = k_u u \quad f_u^\epsilon = f_u^\epsilon u \quad u = x, y, z$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{xx}^\epsilon = s_a^\epsilon x^2 + s_b^\epsilon y^2 \\ \delta_{zz}^\epsilon = s_c^\epsilon (x^2 + y^2) \\ \delta_{xz}^\epsilon = \delta_{zx}^\epsilon = s_e^\epsilon xz \end{array} \right.$$

$$\delta_{yy}^\epsilon = s_a^\epsilon y^2 + s_b^\epsilon x^2$$

$$\delta_{xy}^\epsilon = \delta_{yx}^\epsilon = s_d^\epsilon xy$$

$$\delta_{zx}^\epsilon = \delta_{zy}^\epsilon = s_f^\epsilon zx$$

$$\left\{ \begin{array}{l} w_{xx} = w_a x^2 + w_b y^2 \\ w_{xy} = w_{yx} = w_d xy \\ w_{zx} = w_{zy} = w_f zx. \end{array} \right.$$

$$w_{yy} = w_a y^2 + w_b x^2$$

$$w_{xz} = w_{yz} = w_e xz$$

$$w_{zz} = w_c (x^2 + y^2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{1xx}^\epsilon = s_{1a}^\epsilon x^2 + s_{1b}^\epsilon y^2 \\ \delta_{1zz}^\epsilon = s_{1c}^\epsilon (x^2 + y^2) \\ \delta_{1xz}^\epsilon = \delta_{1yz}^\epsilon = s_{1e}^\epsilon xy \end{array} \right.$$

$$\delta_{1yy}^\epsilon = s_{1a}^\epsilon y^2 + s_{1b}^\epsilon x^2$$

$$\delta_{1xy}^\epsilon = \delta_{1yx}^\epsilon = s_{1d}^\epsilon xz$$

$$\delta_{1zy}^\epsilon = \delta_{1zx}^\epsilon = s_{1f}^\epsilon zx$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{xx}^o = s_a^o x^2 + s_b^o y^2 \\ \delta_{zz}^o = s_c^o (x^2 + y^2) \\ \delta_{xz}^o = \delta_{yz}^o = s_e^o xz \end{array} \right.$$

$$\delta_{yy}^o = s_a^o y^2 + s_b^o x^2$$

$$\delta_{xy}^o = \delta_{yx}^o = s_d^o xy$$

$$\delta_{zx}^o = \delta_{zy}^o = s_f^o zx \quad (II - 20)$$

Tous les coefficients introduits sont déterminés de façon variationnelle. Leurs expressions en fonction des intégrales moléculaires sont données dans l'Appendice (A - I).

De plus, il est possible, à l'aide de ces paramètres, de réécrire toutes les composantes des tenseurs hyperpolarisabilités (Appendice A-II).

B) Moyenne statistique des hyperpolarisabilités

Les expressions des hyperpolarisabilités, ont été données pour une molécule, dans un référentiel lié à celle-ci. Pour pouvoir comparer nos résultats aux résultats expérimentaux, il faut envisager une assemblée de molécules constituant un échantillon macroscopique. Pour cela, on effectue un calcul de moyenne statistique des hyperpolarisabilités suivant la méthode indiquée dans l'Appendice C.

Comme la plupart des auteurs cependant, nous exprimons nos résultats en 10^{-39} CGS par atome.

CH A P I T R E - III -

APPLICTIONS NUMERIQUES : CAS DES GAZ INERTES

Des calculs numériques ont été effectués pour les gaz inertes: hélium, néon, argon, krypton et xénon.

A) DESCRIPTION DES GAZ INERTES- FONCTIONS D'ONDE MONOELECTRONIQUES
NON PERTURBEES DES SOUS-SYSTEMES s ET p

Considérons la couche externe des gaz inertes. Il est possible de la décomposer en sous-systèmes constitués par les 2 électrons s, à symétrie sphérique et les électrons des sous-couches p, à symétrie cylindrique.

Les calculs numériques pour évaluer les contributions des orbitales s et p ont été effectués à l'aide de fonctions d'onde hydrogénoïdes et normalisées:

$$\psi_{o}^{(o)}(r, \theta) = \psi_{o}^{(o)}(r) (\cos \theta)^m \quad (\text{III - 1})$$

(m = 0 pour les orbitales s; m = 1 pour les orbitales p)

Les calculs ont été faits pour deux expressions de la partie radiale.

- l'une est de la forme

$$\psi_{o}^{(o)}(r) = N r^n e^{-\beta r} \quad (\text{III - 2})$$

Les valeurs de N, n et β sont établies suivant les conventions données par Slater, pour les différentes orbitales ns et np {30}

- l'autre fonction $\psi_{o}^{(o)}(r)$ a été calculée par la méthode de Hartree-Fock {16}. Elle est donnée sous forme numérique.

L'appendice D donne la valeur des intégrales moléculaires $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$ calculées à l'aide des fonctions d'onde précédentes, ainsi que celles calculées par Gordon {18} .

Dans tous les calculs des hyperpolarisabilités des gaz inertes (sauf pour l'hélium), nous n'avons considéré que la contribution des électrons de la dernière couche. Les calculs ont néanmoins été faits pour les électrons des couches internes mais la valeur des intégrales moléculaires est faible, et le calcul donne une contribution négligeable qui, dans le cas de l'hyperpolarisabilité statique, est à peu près mille fois plus faible que celle des électrons des couches externes.

B) CALCULS NUMERIQUES DES HYPERPOLARISABILITES DE L'HELIUM

L'atome d'hélium présente la symétrie sphérique. Les composantes des tenseurs hyperpolarisabilités entrant dans l'expression de la valeur moyenne de $\langle \vec{P} \rangle^{(3)}$ (Appendice C) sont celles données par les relations de l'appendice A-II.

a) Tableaux numériques

Le tableau I donne nos résultats numériques pour toutes les hyperpolarisabilités de l'hélium. Les calculs ont été faits pour une onde incidente de longueur d'onde $\lambda = 6.943 \text{ \AA}$.

Nos résultats numériques et les valeurs expérimentales et théoriques trouvées dans la littérature pour toutes les hyperpolarisabilités sont comparés dans le tableau II.

b) Hyperpolarisabilités en fonction de ω

L'expression des différentes hyperpolarisabilités permet d'étudier leurs variations en fonction de la pulsation de l'onde électromagnétique incidente. La figure I réunit les différentes courbes représentant la variation des rapports hyperpolarisabilités dynamiques sur hyperpolarisabilité statique, en fonction de ω .

Dans la figure I, nous comparons nos courbes représentant

- le coefficient de la génération de la 3^{ème} harmonique

- le coefficient de la génération induite de la seconde harmonique
- l'effet Kerr

avec celles obtenues par Sitz et Yaris {29} à l'aide d'une méthode de variation - perturbation.

Les intégrales moléculaires utilisées pour tracer les variations des effets non-linéaires sont celles données par Gordon {18}.

TABLEAU - I -

Hyperpolarisabilités de l'hélium

(en 10^{-39} CGS par atome) $\cdot = 6.943 \text{ \AA}^3$

Hyperpolarisabilités	I	II	III
$\chi_{xxxx}(0;0,0,0)$	1,04	2,37	2,50
$\chi_{xxxx}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$	1,09	2,56	2,70
$\chi_{xxxx}(-\omega;\omega,\omega,-\omega)$	1,06	2,45	2,57
$\chi_{xxxx}(-2\omega;0,\omega,\omega)$	1,07	2,49	2,60
$\chi_{xyyx}(-2\omega;0,\omega,\omega)$	1,08	2,56	2,67
$\chi_{xxxx}(0;0,\omega,\omega)$ = $\chi_{xxxx}(-\omega;0,0,\omega)$	1,05	2,41	2,53
$\chi_{xyyx}(0;0,\omega,-\omega)$ = $\chi_{xxyy}(-\omega;0,0,\omega)$	1,05	2,39	2,51

I - Fonction d'onde de Slater {30}.

II - Fonction d'onde dont la partie radiale a été calculée à l'aide de la méthode de Hartree-Fock {16}.

III - Calculs effectués avec les intégrales moléculaires de Gordon {18}.

TABLEAU - II -

Hyperpolarisabilités de l'hélium (en 10^{-39} CGS par atome)

Auteurs	Valeurs obtenues	Remarques
Hyperpolarisabilité statique $\chi(o;o,o,o)$		
Buckingham et Dunmur {4}	4,42	Mesures expérimentales
Boyle et al {3}	4,33	"
	2,61	Calculs théoriques
Langhoff et al {24}	4,32	"
Grasso et al {19}	3,58	"
Buckingham et Hibbard {5}	3,61	"
Sitz et Yaris {29}	3,57	"
Drake et Cohen {12}	2,38	"
Klingbeil et al {21}	3,0	"
Sitter et Hurst {28}	3,01	"
Nos calculs { I	1,04	"
{ II	2,37	"
{ III	2,50	"
3 ^{ème} harmonique $\chi(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$ ($\lambda=6\ 943\ \overset{\circ}{\text{A}}$)		
Ward et New {35}	2,3 - 21 8 - 72	Valeurs expérimentales
Dawes {10}	0,9	Calculs théoriques
Ward et New {35}	12	"
Sitz et Yaris {29}	4	"
Tripathi et al {34}	13	"
Klingbeil et al {21}	3,61	"
Nos calculs { I	1,09	"
{ II	2,56	"
{ III	2,70	"



Hyperpolarisabilités de l'hélium (suite)
en 10^{-39} CGS par atome

Auteurs	valeurs obtenues	Remarques
2 ^{ème} harmonique $\chi_{xxxx}(-2\omega; \omega, \omega, \omega)$ $\lambda = 6\ 943\ \overset{\circ}{\text{A}}$		
Finn et Ward {14}	$3,8 \times 3^{\pm 1}$	Mesures expérimentales
Sitz et Yaris {29}	3,79	Calculs théoriques
Nos calculs {	I 1,07	"
	II 2,49	"
	III 2,60	"
Constante de Kerr $\chi_{xxxx}(-\omega; \omega, \omega, \omega) - \chi_{xxyy}(-\omega; \omega, \omega, \omega)$ $\lambda = 6\ 328\ \overset{\circ}{\text{A}}$		
Boyle et al {3}	4,33	Valeurs expérimentales
Buckingham et Dunmur {4}	4,47	"
Sitz et Yaris {29}	3,66	Calculs théoriques
Nos calculs {	I 1,07	"
	II 2,42	"
	III 2,54	"
Coefficient linéaire $\chi(-\omega; \omega, \omega, \omega)$ $\lambda = 6\ 328\ \overset{\circ}{\text{A}}$		
Klingbeil et al {21}	3,30	Calculs théoriques
Nos calculs {	I 1,06	"
	II 2,45	"
	III 2,57	"

Calculs effectués avec

I - la fonction radiale de Slater {30}

II - la fonction radiale donnée point par point {16}

III - les intégrales moléculaires de Gordon {18}



FIGURE - I -

Hyperpolarisabilités de l'hélium en fonction de ω

$$\chi^1(-3\omega) = \chi_{uuuu}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$$

$$\chi^1(-2\omega) = \chi_{uuuu}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$$

$$\chi^2(-2\omega) = \chi_{uvvu}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$$

$$\chi^1(-\omega) = \chi_{uuuu}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$$

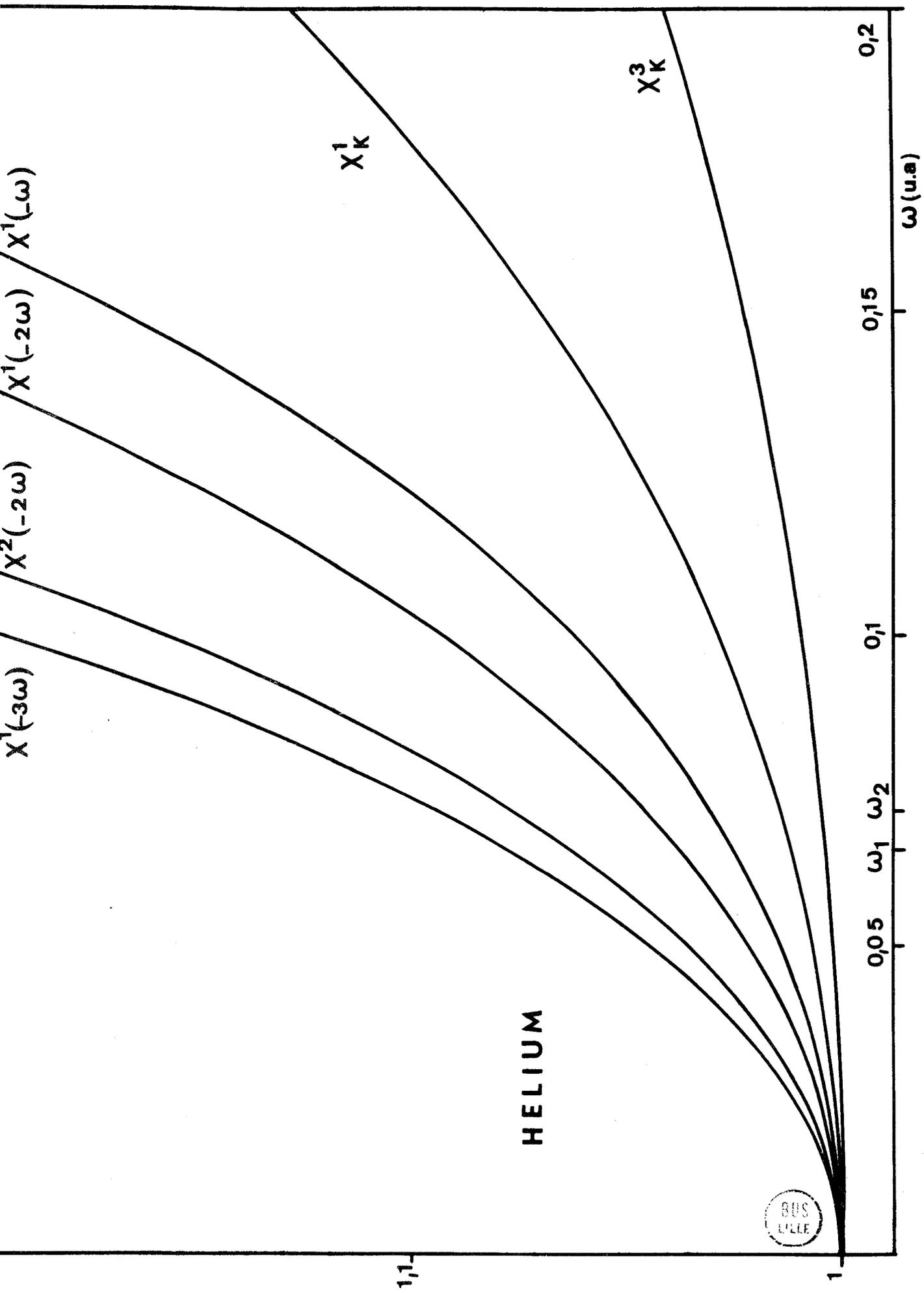
$$\chi_K^3 = \chi_{uuvv}(-\omega; 0, 0, \omega)$$

$$\chi_K^1 = \chi_{uuuu}(-\omega; 0, 0, \omega)$$

La lettre K désigne les termes entrant dans la constante de Kerr

ω_1 correspond à la longueur d'onde $\lambda_1 = 6\,943 \text{ \AA}$

ω_2 correspond à la longueur d'onde $\lambda_2 = 6\,328 \text{ \AA}$



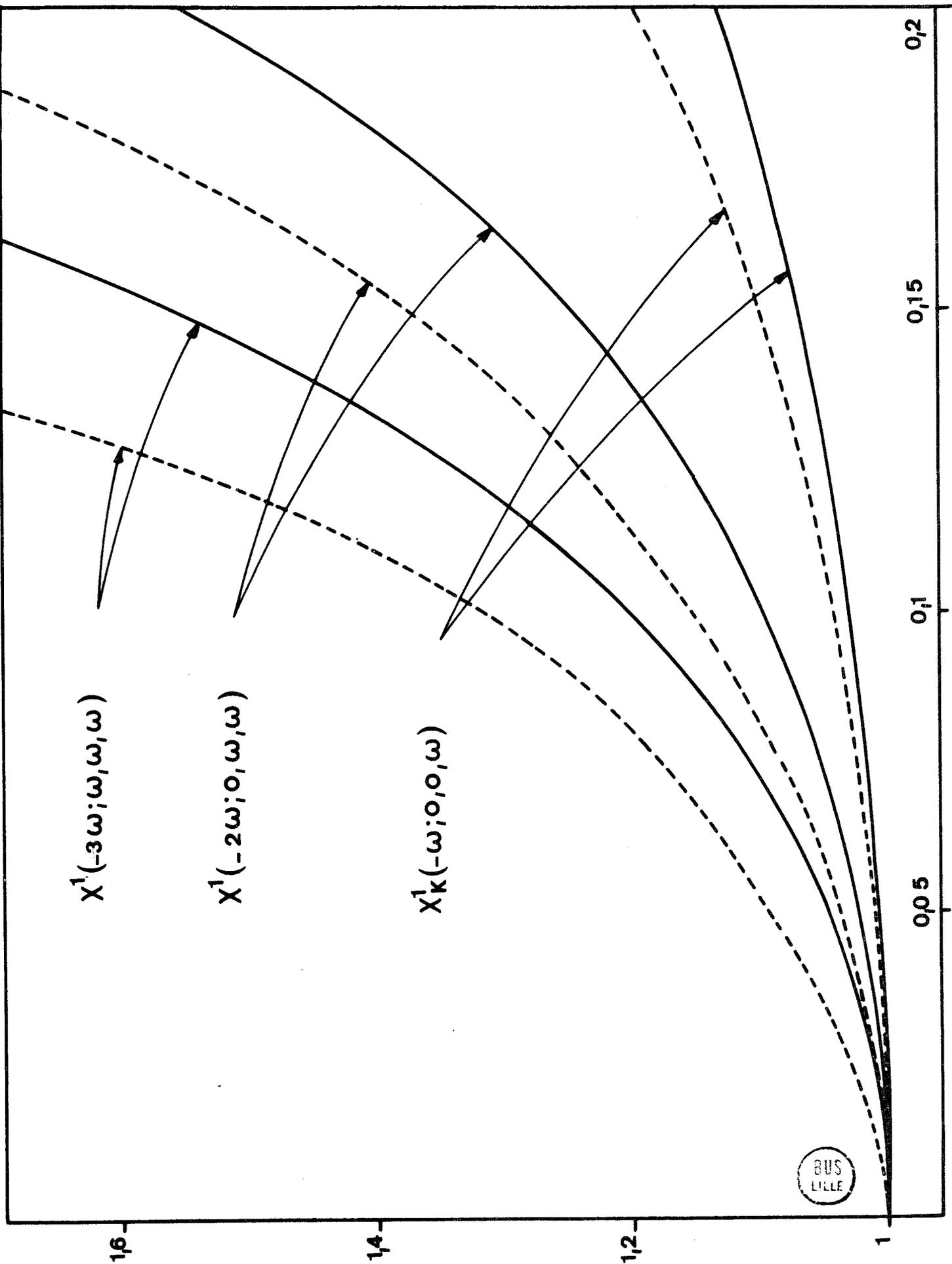
- Figure I -

FIGURE - II -

Hyperpolarisabilités de l'hélium

- Seconde et troisième harmoniques et effet Kerr

Les courbes en pointillés sont celles obtenues par Sitz et Yaris {29}, celles en traits pleins ont été tracées à l'aide des intégrales moléculaires de Gordon {18} .



- Figure II -

C) CALCULS NUMERIQUES POUR LES GAZ INERTES AUTRES QUE L'HELIUM

1 - Expressions des valeurs moyennes de $\langle \vec{P} \rangle$ (3)

a) Expressions générales

Les expressions des valeurs moyennes de $\langle \vec{P} \rangle$ (3) regroupent les contributions des électrons des couches s et p.

Afin d'alléger l'écriture de ces expressions, il est commode de poser:

$$X_1^s = \chi_{uuuu}^s \quad (\text{III - 3 a}) \quad X_2^s = \chi_{uvvu}^s \quad (\text{III - 3 b}) \quad X_3^s = \chi_{uuvv}^s \quad (\text{III - 3 c})$$

$$u, v = x, y, z \quad u \neq v$$

$$X_1^P = \frac{1}{5} \{ 3\chi_{u'u'u'u'} + 2 (\chi_{u'u'v'v'} + \chi_{u'v'u'v'} + \chi_{u'v'v'u'}) \} \quad (\text{III - 4 a})$$

$$X_2^P = \frac{1}{5} \{ \chi_{u'u'u'u'} + 4 \chi_{u'v'v'u'} - (\chi_{u'u'v'v'} + \chi_{u'v'u'v'}) \} \quad (\text{III - 4 b})$$

$$X_3^P = \frac{1}{5} \{ \chi_{u'u'u'u'} + 4 \chi_{u'u'v'v'} - (\chi_{u'v'v'u'} + \chi_{u'v'u'v'}) \} \quad (\text{III - 4 c})$$

$$X_3^P = \frac{1}{5} \{ 2\chi_{u'u'u'u'} + 3 (\chi_{u'u'v'v'} + \chi_{u'v'u'v'}) - 2\chi_{u'v'v'u'} \} \quad (\text{III - 4 d})$$

$$X_3^P = \frac{1}{5} \{ 2\chi_{u'u'u'u'} + 3 (\chi_{u'v'v'u'} + \chi_{u'v'u'v'}) - 2\chi_{u'u'v'v'} \} \quad (\text{III - 4 e})$$

$$u', v' = x, y, z \quad u' \neq v'$$

$$\text{avec } X_1^P = X_2^P + X_3^P = X_2^P + X_3^P \quad (\text{III - 5})$$

Les lettres s et p ont été utilisées pour indiquer les contributions respectives des orbitales s et p.

Les composantes d'un tenseur $\overset{\uparrow}{\uparrow}{\uparrow}{\chi}$ global, c'est-à-dire relatif aux 3 orbitales p (indices primés) sont obtenues à partir des composantes d'un tenseur partiel, (c'est-à-dire relatif à une seule orbitale) par les formules de composition tensorielle {32}.

L'expression des χ_{α}^P ($\alpha = 1, 2, 3$) est donnée dans l'Appendice B pour tous les effets non-linéaires.

Avec les notations précédentes, la contribution de la dernière couche à la valeur moyenne de $\langle \vec{P} \rangle^{(3)}$, devient:

- pour la génération de la troisième harmonique

$$\overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} = \{ \chi_1^S (-3\omega; \omega, \omega, \omega) + \chi_1^P (-3\omega; \omega, \omega, \omega) \} (\vec{E}_{\omega}^0)^2 (\vec{E}_{\omega}^0) \{ e^{3i\omega t} + e^{-3i\omega t} \} \quad (\text{III} - 6 \text{ a})$$

- pour l'effet linéaire

$$\overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} = \{ \chi_1^S (-\omega; \omega, \omega, -\omega) + \chi_1^P (-\omega; \omega, \omega, -\omega) \} (\vec{E}_{\omega}^0)^2 (\vec{E}_{\omega}^0) \{ e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \} \quad (\text{III} - 6 \text{ b})$$

- pour la génération de la seconde harmonique induite

$$\begin{aligned} \overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} &= \{ \chi_2^S (-2\omega; 0, \omega, \omega) + \chi_2^P (-2\omega; 0, \omega, \omega) \} (\vec{E}_{\omega}^0)^2 \vec{E} (2i\omega t + e^{-2i\omega t}) \\ &+ \{ \chi_1^S (-2\omega; 0, \omega, \omega) - \chi_2^S (-2\omega; 0, \omega, \omega) + \chi_3^P (-2\omega; 0, \omega, \omega) \} (\vec{E}_{\omega}^0 \cdot \vec{E}) \vec{E}_{\omega}^0 e^{2i\omega t} + e^{-2i\omega t} \\ &+ \{ \chi_2^S (0; 0, \omega, \omega) + \chi_2^P (0; 0, \omega, -\omega) \} (\vec{E}_{\omega}^0)^2 \vec{E} \\ &+ \{ \chi_1^S (0; 0, \omega, -\omega) - \chi_2^S (0; 0, \omega, -\omega) + \chi_3^P (0; 0, \omega, -\omega) \} (\vec{E}_{\omega}^0 \cdot \vec{E}) \vec{E}_{\omega}^0 \quad (\text{III} - 6 \text{ c}) \end{aligned}$$

- pour l'effet Kerr

$$\begin{aligned} \overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} &= \{ \chi_3^S (-\omega; 0, 0, \omega) + \chi_2^P (-\omega; 0, 0, \omega) \} (\vec{E})^2 \vec{E}_{\omega} \\ &+ \{ \chi_1^S (-\omega; 0, 0, \omega) - \chi_3^S (-\omega; 0, 0, \omega) + \chi_2^P (-\omega; 0, 0, \omega) \} (\vec{E}_{\omega} \cdot \vec{E}) \vec{E} \quad (\text{III} - 6 \text{ d}) \end{aligned}$$

- pour l'hyperpolarisabilité statique

$$\overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} = \{ \chi_1^S (0;0,0,0) + \chi_1^P (0;0,0,0) \} (\vec{E})^2 \vec{E} \quad (\text{III} - 6 e)$$

b) Cas particuliers

Afin de faciliter la comparaison de nos calculs avec les résultats expérimentaux, il est intéressant de voir comment se transforment les relations précédentes dans le cas où \vec{E} et \vec{E}_ω sont perpendiculaires ou parallèles. Le trièdre de référence est choisi de telle sorte que Oy coïncide avec le sens de propagation de l'onde et Oz avec la direction du champ statique.

α) \vec{E} et \vec{E}_ω sont perpendiculaires

Dans ce cas, \vec{E}_ω sera dirigé selon Ox.

Certains termes dans les relations précédentes disparaissent et les valeurs moyennes sont réécrites plus simplement.

- pour la génération de la seconde harmonique induite

$$\begin{aligned} \overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} = & \{ \chi_2^S (-2\omega; 0, \omega, \omega) + \chi_2^P (-2\omega; 0, \omega, \omega) \} (\vec{E}_\omega^0)^2 \vec{E} (e^{2i\omega t} + e^{-2i\omega t}) \\ & + \{ \chi_2^S (0; 0, \omega, -\omega) + \chi_2^P (0; 0, \omega, -\omega) \} (\vec{E}_\omega^0)^2 \vec{E} \end{aligned} \quad (\text{III} - 7)$$

Le vecteur polarisation \vec{P} est dans la direction Oz. Finn et Ward {14} trouvent également ce résultat expérimentalement.

- pour l'effet Kerr

$$\overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} = \{ \chi_3^S (-\omega; 0, 0, \omega) + \chi_2^P (-\omega; 0, 0, \omega) \} (\vec{E})^2 \vec{E}_\omega \quad (\text{III} - 8)$$

Le vecteur \vec{P} est polarisé dans la direction Ox.

Nous noterons ces termes χ_\perp .

β) \vec{E} et \vec{E}_ω parallèles

Les différents termes des relations(III6) s'additionnent. Le vecteur \vec{P} aura la direction Oz.

Il vient alors:

- pour la génération de la seconde harmonique induite

$$\overline{\langle \vec{P} \rangle} (3) = [\chi_1^S(-2\omega; 0, \omega, \omega) + \chi_1^P(-2\omega; 0, \omega, \omega)] |\vec{E}_\omega^0|^2 \vec{E}_\omega (e^{2i\omega t} - 2i\omega t) \quad (III - 9)$$

- pour l'effet Kerr

$$\overline{\langle \vec{P} \rangle} (3) = \{ \chi_1^S(-\omega; 0, 0, \omega) + \chi_1^P(-\omega; 0, 0, \omega) \} |\vec{E}_\omega|^2 \vec{E}_\omega \quad (III - 10)$$

Nous noterons ces termes $\chi_{//}$

Pour la génération de la seconde harmonique induite, on remarque que dans chaque cas, le vecteur \vec{P} a la direction Oz.

2 - Applications numériques

a) Hyperpolarisabilités pour certaines valeurs de λ

L'hyperpolarisabilité statique et le coefficient de la génération de la troisième harmonique ont été calculés à l'aide des intégrales moléculaires données dans l'Appendice D (tableau III).

Pour les autres effets, la fonction d'onde radiale choisie est celle calculée point par point par la méthode de Hartree-Fock (16) et qui nous a paru plus exacte que les fonctions d'onde de la description simplifiée de Slater.

b) Hyperpolarisabilités en fonction de ω

De même que pour l'hélium, nous avons étudié la variation des différentes hyperpolarisabilités en fonction de la pulsation de l'onde incidente;

nous avons représenté dans les figures III.a, b, c, d, la variation des rapports hyperpolarisabilités dynamiques sur hyperpolarisabilité statique, en fonction de ω , pour chaque gaz.

Dans les figures IV, le même effet non-linéaire a été calculé pour tous les gaz. On peut remarquer que l'allure des courbes est semblable.

Il a été possible (Figure III) d'étudier la variation de $\chi_{//}/3\chi_{\perp}$ en fonction de ω pour l'effet Kerr. Et comme Sitz et Yaris {29} et Finn et Ward {14}, on peut vérifier, que, pour ω tendant vers zéro,

$$\chi_{//} \rightarrow 3\chi_{\perp} \quad (\text{III - II})$$

De plus, nous n'avons pas reporté les courbes donnant la rectification optique, car il a été vérifié que cet effet était égal à l'effet Kerr {25} {26}.

Ce sont à notre connaissance, les premières courbes tracées pour le Néon, l'Argon, le Krypton et le Xénon. En effet, les méthodes utilisées par les autres auteurs {21} {29}, ne permettraient que difficilement le découpage du système en sous-systèmes, afin de pouvoir appliquer des relations d'additivité.

TABLEAU - III - Hyperpolarisabilités des gaz inertes (en 10^{-39} CGS par atome)

Auteurs	Néon	Argon	Krypton	Xénon	Remarques
Hyperpolarisabilité statique $\chi(0;0,0,0)$					
Buckingham et Dunmur (4)	9,16	121			Mesures expérimentales
Langhoff et al (26)	1,79	193			Calculs théoriques
Sitter et Hurst (28)	3,52	84			"
Cohen (6)	4,19				"
Nos calculs	I 0,7	160	870	3 500	"
	II 5,41	410	1 554	10 000	"
Coefficient de la troisième harmonique $\chi(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ $\lambda = 6 943 \text{ \AA}$					
Mard et New (35)	(I) 8,9±1,5	126±20	386±75	979±190	Mesures expérimentales
	(II) 7,2±0,5	59±5	112±25	286±45	(voir commentaires)
Tripathi et al (34)	7,8-12,5	85-136	391-395	-----	Calculs théoriques
Dawes (10)	1,7	28	71	222	"
	7,6	124	316	904	(voir commentaires)
Nos calculs	I 0,77	255	4.300	---	Calculs théoriques
	II 5,8	912	-	-	"



Hyperpolarisabilités des gaz inertes (suite) en 10^{-39} CGS par atome

Auteurs	Néon	Argon	Krypton	Xénon	Remarques
Coefficient de la seconde harmonique $\chi_{//}^{(-2\omega; 0, \omega, \omega)}$ $\lambda = 6\ 943\ \text{Å}$					
Finn et Ward {14}	10,5±0,34	119±3,8	291±14	805±57	Résultats expérimentaux (voir commentaires) Calculs théoriques
Notre calcul II	5,9	590	3 100		
Constante de Kerr $\chi_{//}^{(-\omega; 0, 0, \omega)} - \chi_{\perp}^{(-\omega; 0, 0, \omega)}$ $\lambda = 6\ 328\ \text{Å}$					
Buckingham et Dunmur {4}	8,5±0,7	98±7	233±17	650±50	Résultats expérimentaux Calculs théoriques
Notre calcul II	5,8	487	2 000	19 000	

Calculs effectués avec:

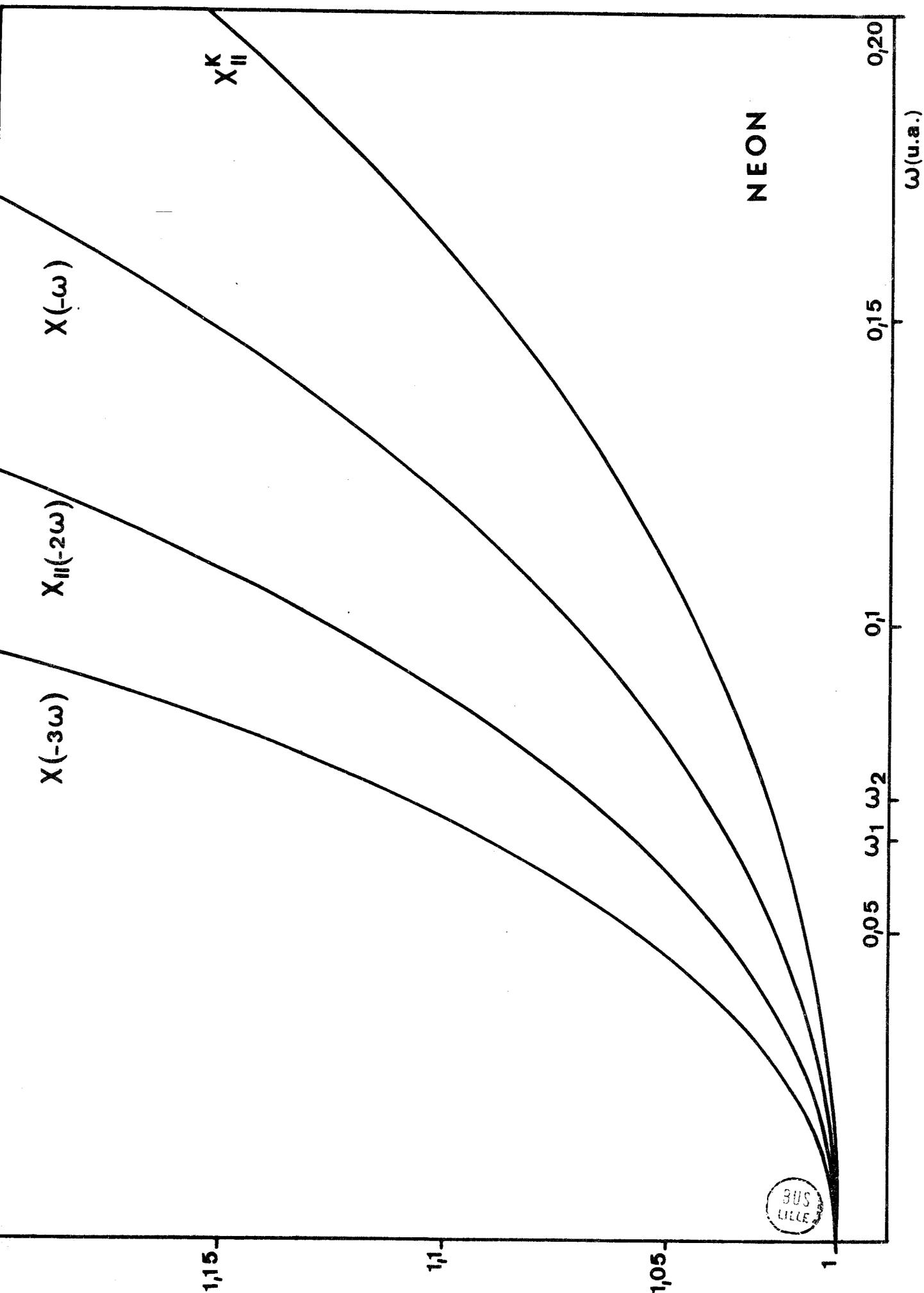
I - la fonction d'onde de Slater {30}

II - La fonction radiale donnée point par point {16}

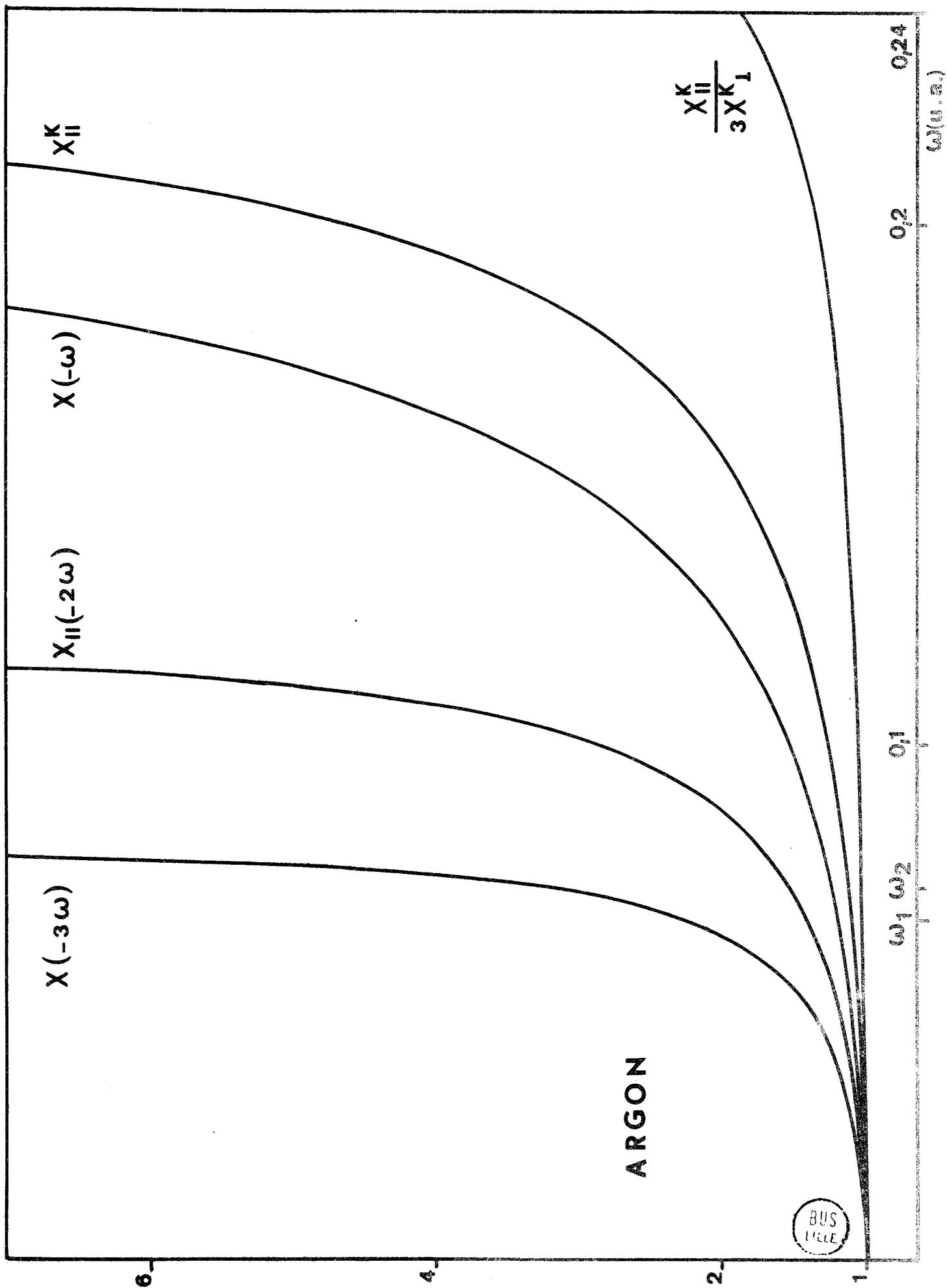


F I G U R E S III

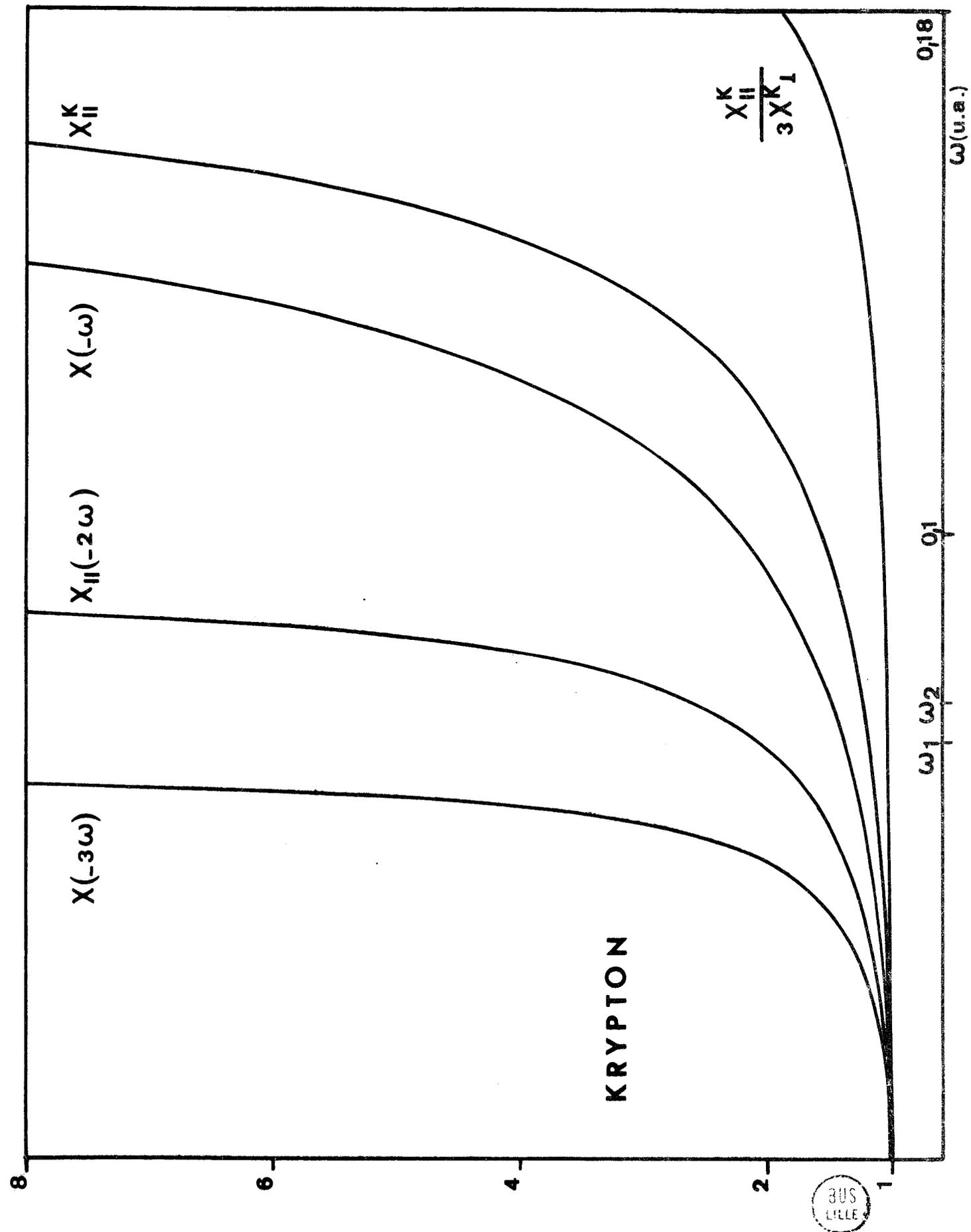
Hyperpolarisabilités des gaz inertes:
Génération des seconde et troisième
harmonique, effet linéaire et effet
Kerr, pour le Néon (III a), l'Argon
(IIIb), le Krypton (III c) et le
Xénon (III d)



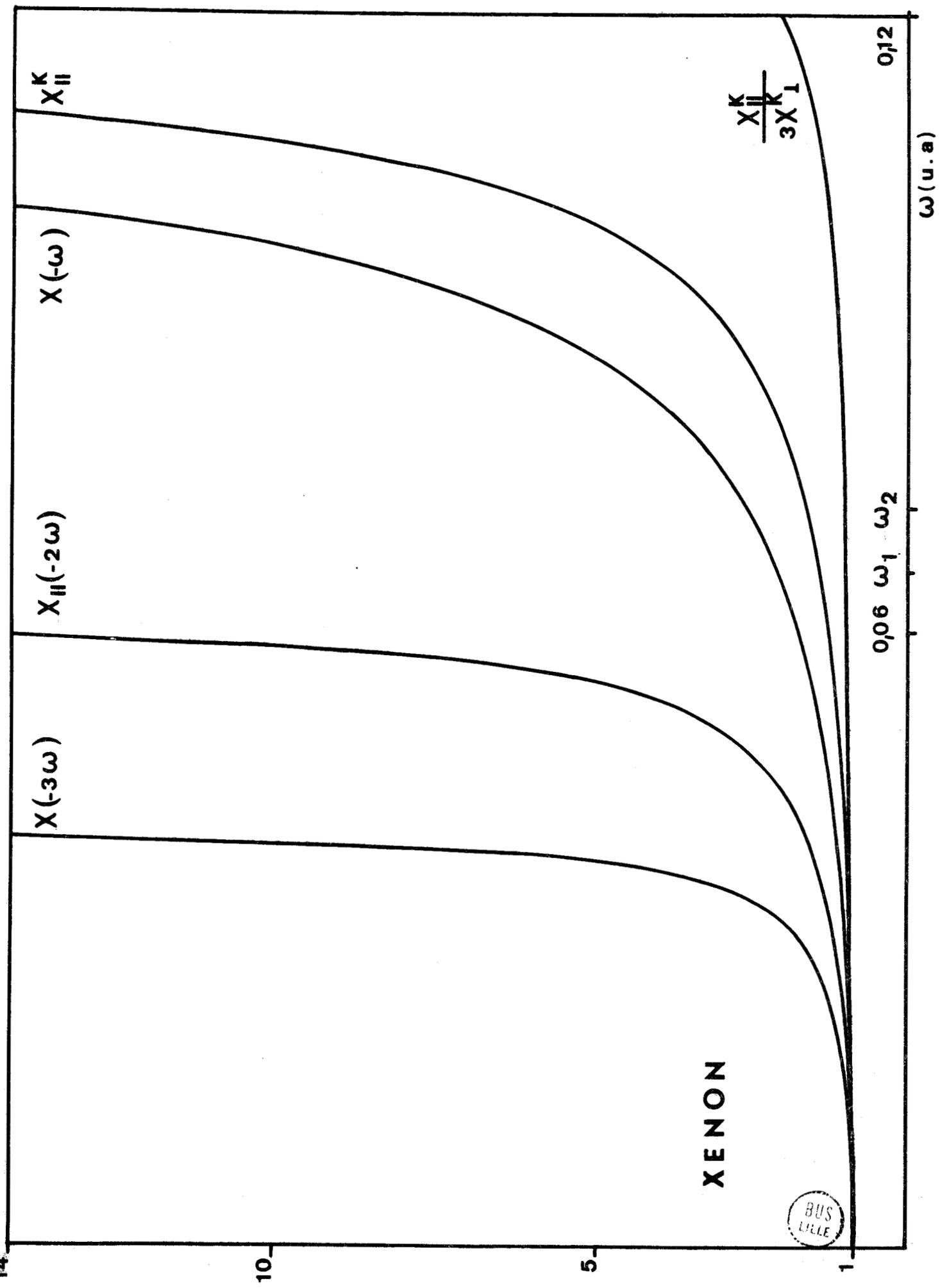
- Figure III a -



- Figure III b -



- Figure III c -



- Figure III d -

F I G U R E S I V

Hyperpolarisabilités comparées des gaz inertes.

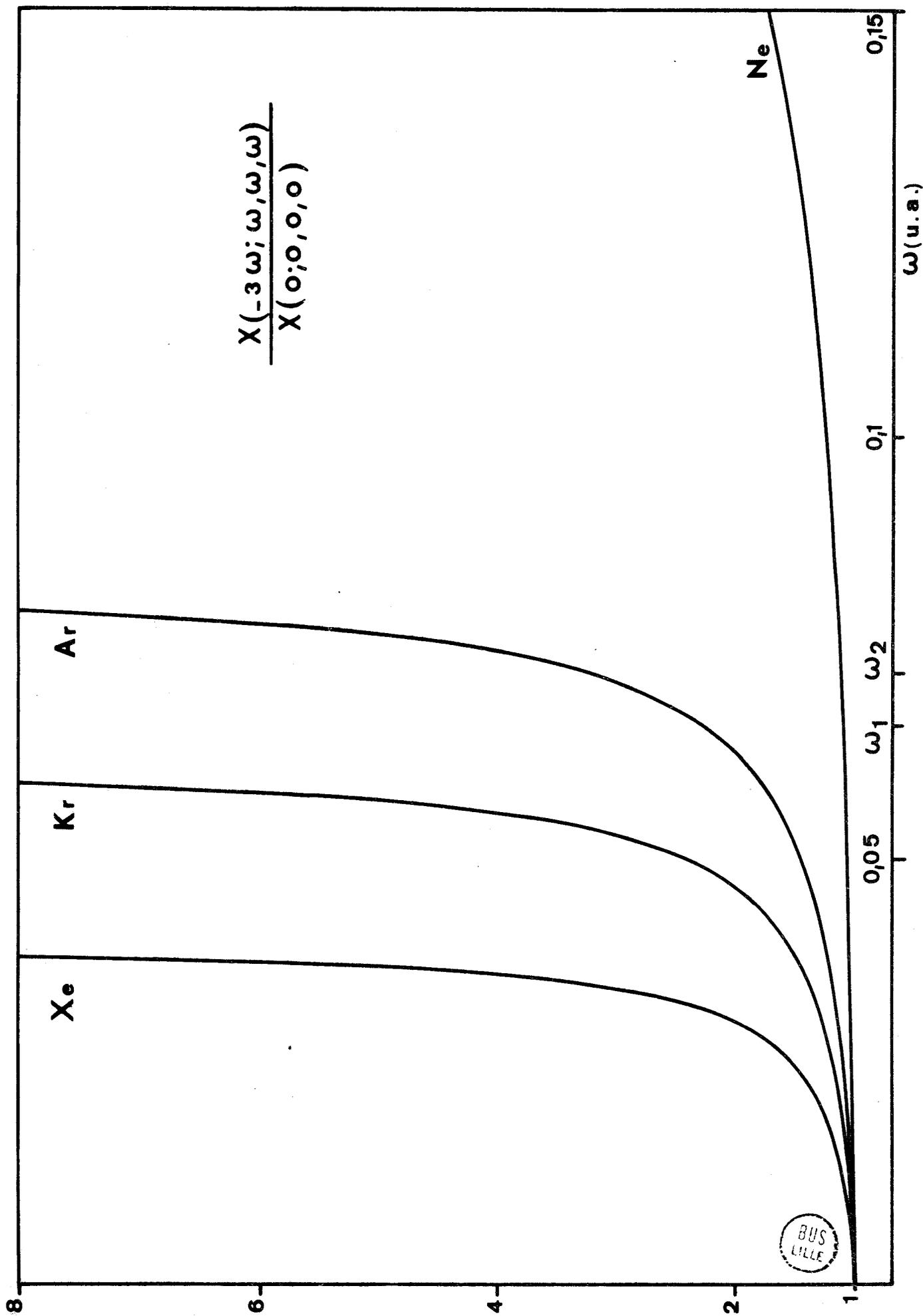
IV a: Génération de la 3^{ème} harmonique

IV b: Effet linéaire

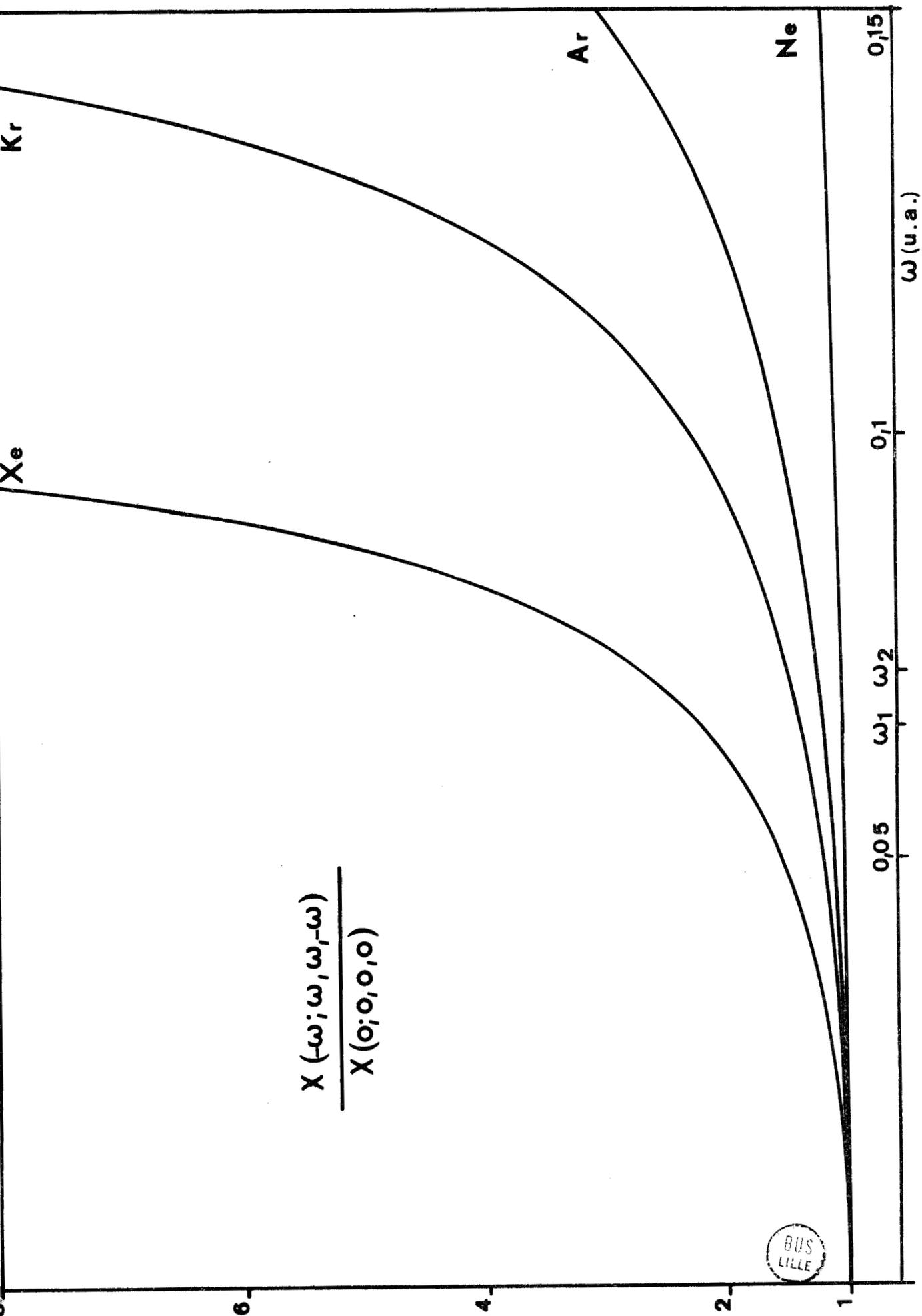
IV c: Génération de la seconde harmonique

IV d: Rectification optique

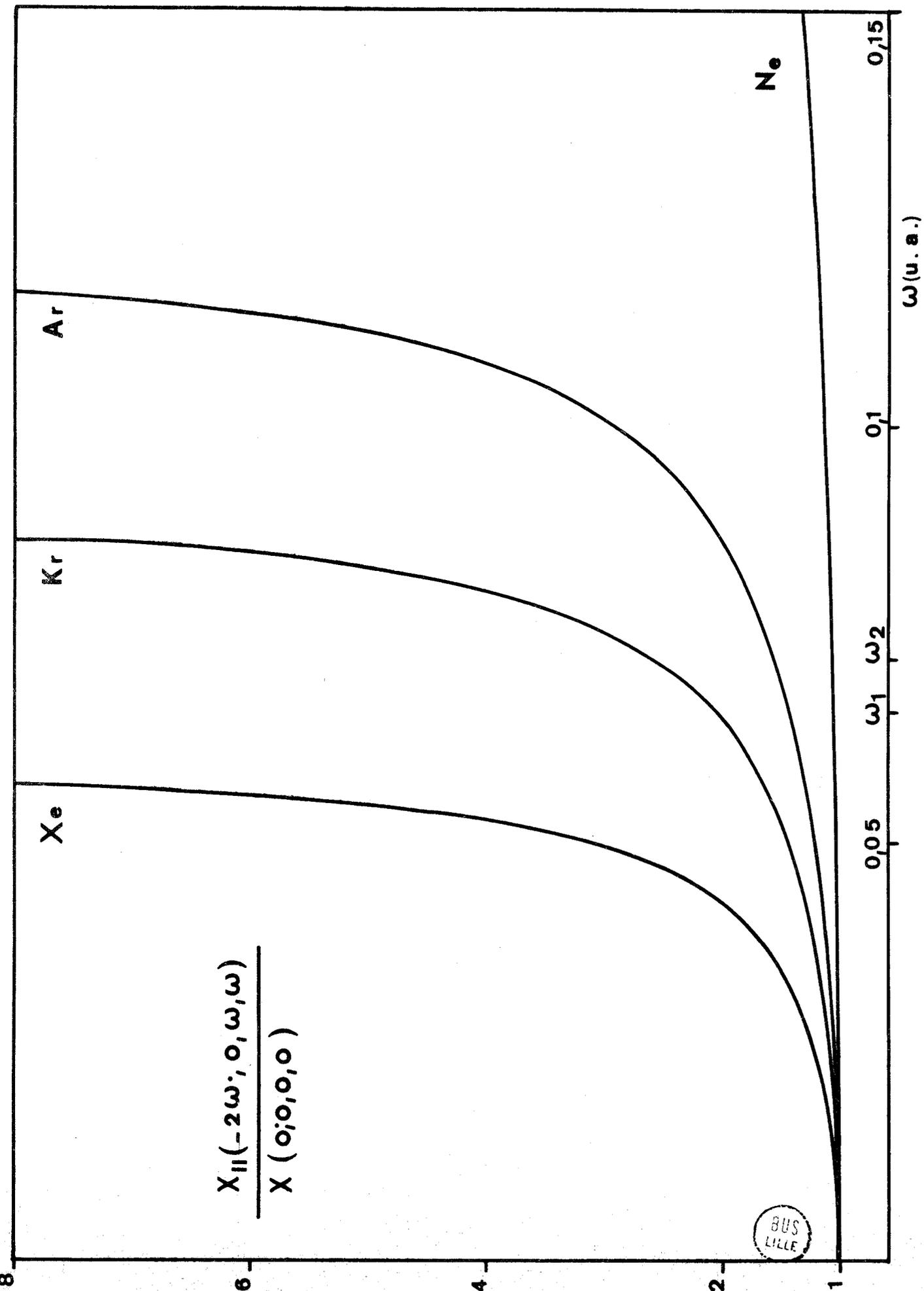
IV e: Constante de Kerr.



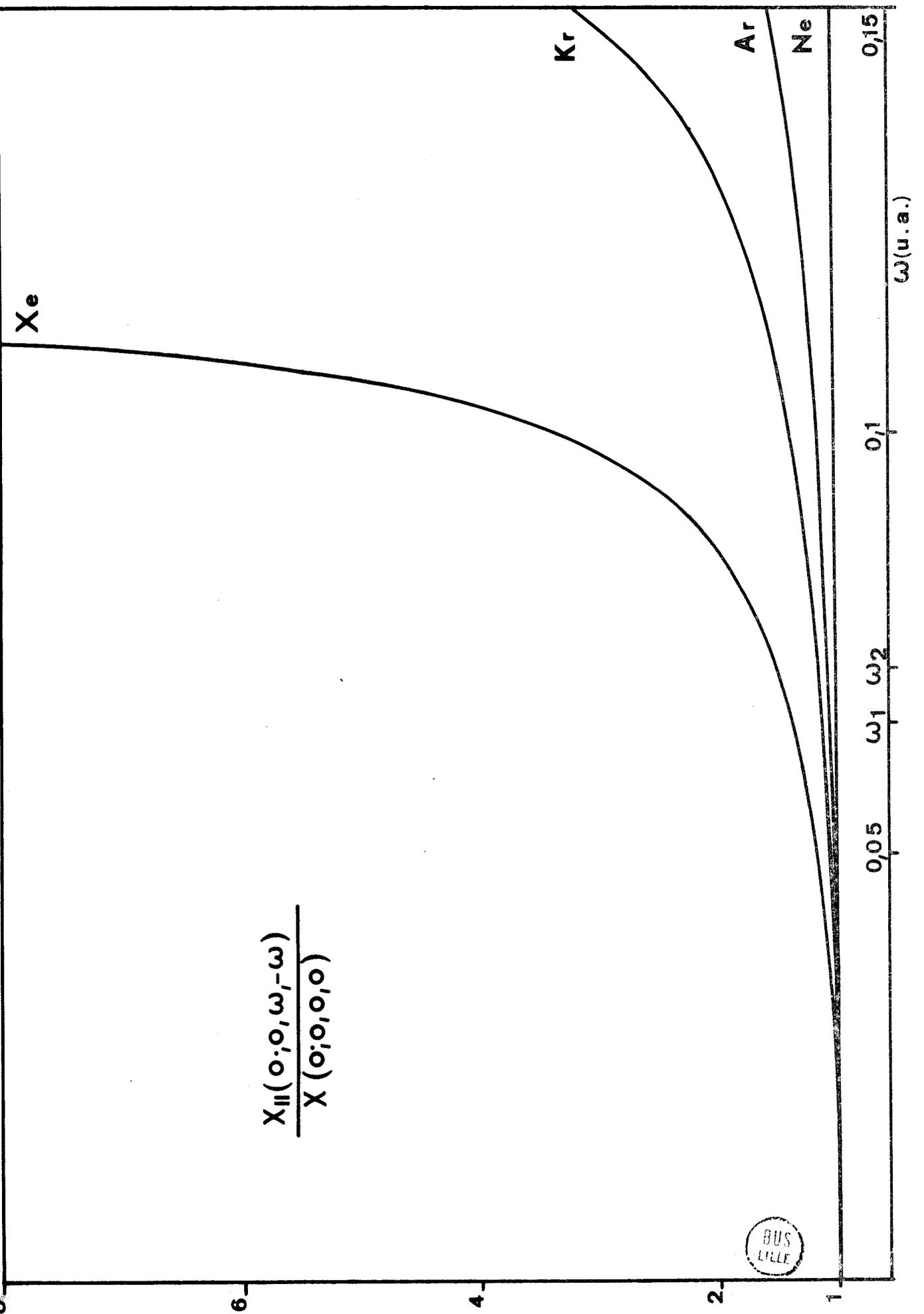
- Figure IV a -



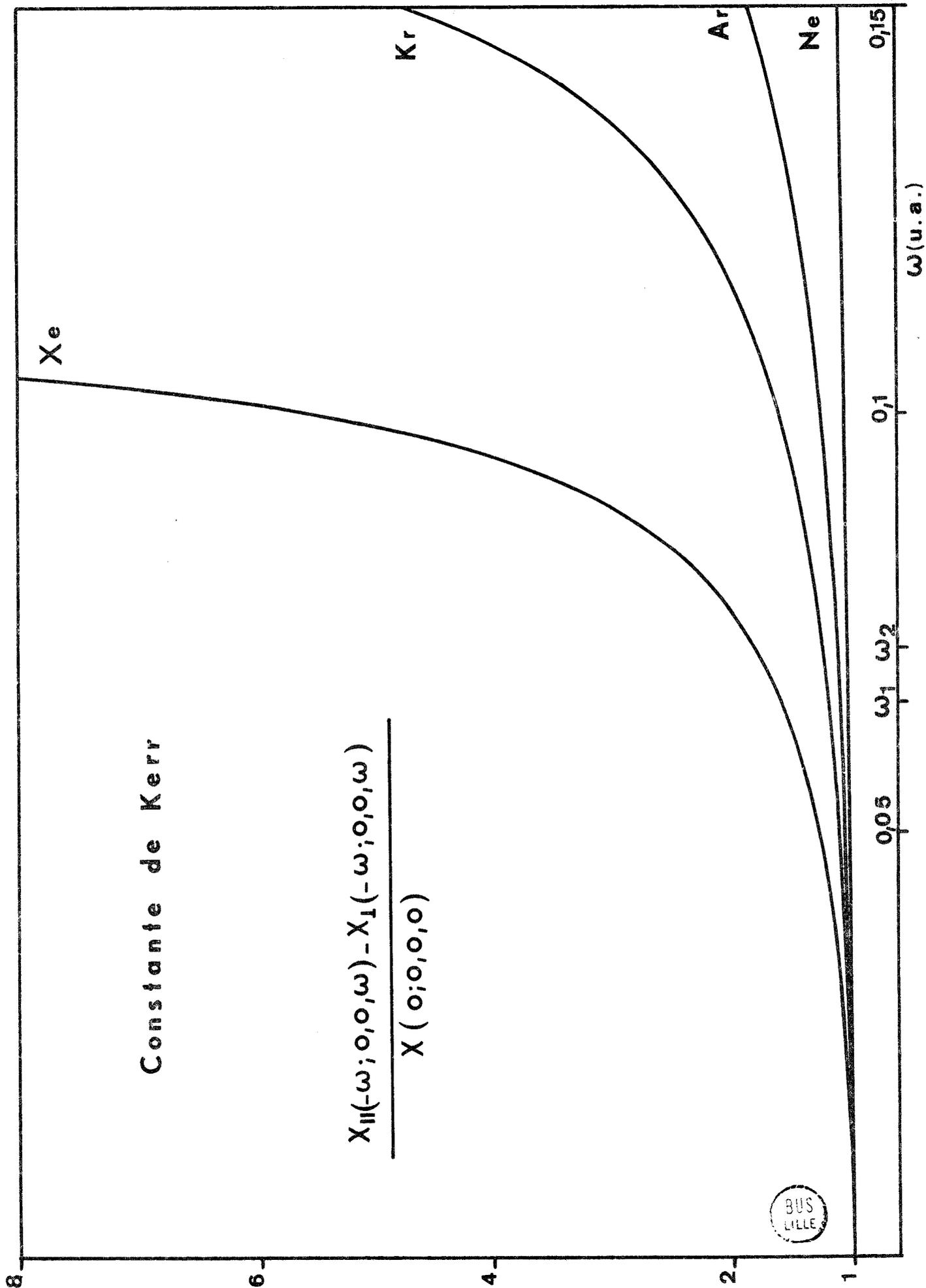
- Figure IV b -



- Figure IV c -



- Figure IV d -



- Figure IV e -

D) COMMENTAIRES SUR LES RESULTATS NUMERIQUES

Nous avons rassemblé dans les différents tableaux les valeurs théoriques et expérimentales trouvées dans la littérature, ainsi que nos propres valeurs.

Il est à remarquer (Tableau I) que les résultats numériques sur l'hélium deviennent de plus en plus nombreux: Les calculs sur l'hyperpolarisabilité statique nécessitent moins d'approximations que ceux sur les effets dynamiques. Sitz et Yaris {29} ont calculé les coefficients des générations de troisième et seconde harmoniques ainsi que l'effet Kerr avec une erreur estimée à 1%. Cependant leurs calculs nous paraissent difficilement applicables à des systèmes plus compliqués que l'atome d'hélium.

Les autres calculs sur la génération de la troisième harmonique ne sont pas aussi précis. Ceux de Dawes {10} et de Ward et New {35} utilisant la méthode de variation des constantes de Dirac {1} {13}, comportent de nombreuses approximations. Les valeurs calculées par Dawes pour les gaz inertes autres que l'hélium sont ajustées grâce à un facteur de correction tiré de la comparaison, pour l'hélium, de leur valeur avec celle de Sitz et Yaris.

Les seuls résultats expérimentaux sont ceux de Ward et New {35} pour la génération de la troisième harmonique, et ceux de Finn et Ward {14} pour la génération de la seconde harmonique induite, de tous les gaz inertes, mais comme nous l'avons indiqué (tableaux II et III) tous leurs résultats sont affectés d'une large erreur {11}.

Pour réduire cette erreur, Ward et New {35}, et Finn et Ward {14} ont fait des mesures pour les gaz inertes autres que l'hélium et les corrigent suivant le procédé indiqué ci-dessus.

Nos résultats numériques, pour l'hélium et le néon, sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature. Cependant les valeurs pour l'Argon, le Krypton et le Xénon, semblent assez éloignés des résultats déjà obtenus, pour l'hyperpolarisabilité statique. L'allure des courbes représentant la variation des hyperpolarisabilités en fonction de la pulsation ω est cependant satisfaisante.

D'autre part, la vérification des relations

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\chi_{//}}{3\chi} \rightarrow 1 \quad (\text{III -11})$$

pour la génération de la seconde harmonique et l'effet Kerr,

$$\chi(-\omega_{\sigma}; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi(\omega_1; \omega_2, \omega_3, -\omega_{\sigma}) \quad (\text{III -12})$$

$$\text{où } \omega_1, \omega_2, \omega_3 = 0, -\omega, +\omega \quad (\text{III - 13 a})$$

$$\text{et } \omega_{\sigma} = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \quad (\text{III -13 b})$$

pour l'effet Kerr et la rectification optique, permettent de croire que la méthode proposée dans ce travail est bonne dans son principe et qu'avec des fonctions d'onde plus élaborées, les valeurs absolues des hyperpolarisabilités seraient meilleures.

C O N C L U S I O N

=====

La méthode de variation-perturbation que nous avons appliquée aux phénomènes électro-optiques du troisième ordre a permis le calcul effectif des différentes hyperpolarisabilités à partir seulement de la fonction d'onde du système non-perturbé.

Le formalisme général de cette méthode est basé sur le développement de la fonction d'onde de l'atome ou de la molécule par rapport aux champs perturbateurs qui lui sont appliqués. Les équations d'évolution "partielles" du système permettent d'éliminer les tenseurs de rang quatre, dans la fonction d'onde perturbée du troisième ordre, et de réduire ainsi considérablement les calculs.

Des relations d'additivité sont également établies: lorsque la molécule est décomposable de manière approchée en sous-systèmes indépendants, il est montré que toutes les relations exprimant les différentes hyperpolarisabilités valables pour la molécule entière, sont également valables pour chacun des sous-systèmes. Il est possible en tenant compte dans le formalisme général, de la symétrie des sous-systèmes, de réduire encore les calculs numériques et de les mener à bonne fin.

Les résultats numériques que nous obtenons pour l'hélium et le néon sont très comparables à ceux des autres auteurs. Pour les autres gaz rares, nos valeurs s'en écartent davantage, mais il paraît difficile d'en tirer une conclusion, par suite des nombreuses et diverses approximations utilisées dans la littérature.

Rappelons que nous avons également supposé que les molécules sont en phase très diluée, ce qui permet de négliger les interactions entre atomes ou molécules; toutefois les mesures expérimentales sont faites sur un échantillon en phase condensée.

L'avantage pratique de la méthode ici proposée réside dans le fait qu'elle pourrait être appliquée, sans trop de difficultés, à des molécules telles que l'hydrogène, le méthane et le tétrachlorure de carbone.

- APPENDICE A I -

Expressions des paramètres en fonction des intégrales moléculaires

En portant les formes des fonctions tensorielles inconnues (II -16) dans l'expression des différentes composantes des tenseurs densités Lagrangiennes $\underline{\underline{Y}}^{(n)}$ et en effectuant les calculs variationnels sur des composantes de ces tenseurs judicieusement choisies, nous obtenons les expressions des paramètres introduits dans les fonctions inconnues en fonction d'intégrales moléculaires relatives au sous-système physique considéré.

Tous les paramètres ont été calculés dans le système d'unités atomiques.

$$(e = -1 ; \hbar = 1 ; m = 1)$$

α) Sous-systèmes à symétrie sphérique

Les paramètres introduits (II - 18) sont alors:

$$k = -\frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$$

$$f^\epsilon = \frac{-2 \langle r^2 \rangle}{3 + 2\epsilon\omega \langle r^2 \rangle}$$

$$s_a^\epsilon = \frac{\gamma^\epsilon (3\alpha^\epsilon + \beta^\epsilon)}{2\beta^{\epsilon 2} - \alpha^\epsilon (\alpha^\epsilon + \beta^\epsilon)}$$

$$s_b^\epsilon = \frac{\gamma^\epsilon (-3\beta^\epsilon + \alpha^\epsilon)}{2\beta^{\epsilon 2} - \alpha^\epsilon (\alpha^\epsilon + \beta^\epsilon)}$$

$$\text{avec } \alpha^\epsilon = 10 \langle r^2 \rangle + 6\epsilon\omega \langle r^4 \rangle$$

$$\beta^\epsilon = 2\epsilon\omega \langle r^4 \rangle$$

$$\gamma^\epsilon = f^\epsilon \langle r^4 \rangle$$

$$s_c^\epsilon = - \frac{f^\epsilon \langle r^4 \rangle}{5 \langle r^2 \rangle + 2\epsilon\omega \langle r^4 \rangle}$$

$$s_a^o = \frac{18 \langle r^4 \rangle}{5 \{9 - 4\omega^2 \langle r^2 \rangle\}} ; s_b^o = \frac{1}{3} s_a^o ; s_c^o = \frac{2}{3} s_a^o$$

s_{1a}^ϵ et s_{1b}^ϵ , ont les mêmes formes que s_a^ϵ et s_b^ϵ , mais avec pour $\alpha^\epsilon, \beta^\epsilon$ et γ^ϵ des valeurs différentes

$$\alpha^\epsilon = 10\langle r^2 \rangle + 3\epsilon\omega\langle r^4 \rangle$$

$$\beta^\epsilon = \epsilon\omega\langle r^4 \rangle$$

$$\gamma^\epsilon = (f^\epsilon + k)\langle r^4 \rangle$$

$$s_{1c}^\epsilon = -\frac{(f^\epsilon + k)\langle r^4 \rangle}{5\langle r^2 \rangle + \epsilon\omega\langle r^4 \rangle}$$

$$\omega_a = \frac{1}{5} \langle r^4 \rangle \quad ; \quad \omega_b = \frac{1}{3} \omega_a \quad ; \quad \omega_c = \frac{2}{3} \omega_a \quad (\text{A - I - 1})$$

De plus, à l'aide des relations précédentes, il est possible de montrer que

$$s_a^\epsilon = s_b^\epsilon + s_c^\epsilon \quad ; \quad s_{1a}^\epsilon = s_{1b}^\epsilon + s_{1c}^\epsilon$$

$$k s_a^0 = (f^+ + f^-) \omega_a \quad (\text{A - I - 2})$$

En supposant la fonction réelle $\psi_0^{(0)}$, normalisée, les intégrales moléculaires qui rentrent dans l'expression des paramètres sont écrites sous la forme:

$$\langle r^2 \rangle = \langle \psi_0^{(0)} r^2 \psi_0^{(0)} \rangle = 3 \langle \psi_0^{(0)} u^2 \psi_0^{(0)} \rangle \quad u = x, y, z$$

$$\langle r^4 \rangle = \langle \psi_0^{(0)} r^4 \psi_0^{(0)} \rangle = 5 \langle \psi_0^{(0)} u^4 \psi_0^{(0)} \rangle = 15 \langle \psi_0^{(0)} u^2 v^2 \psi_0^{(0)} \rangle$$

$$u, v = x, y, z \quad u \neq v \quad (\text{A - I - 3})$$

β) Sous-systèmes à symétrie cylindrique

Les paramètres introduits dans les relations (II - 20) ont comme valeur:

$$k_u = -2\langle x^2 \rangle$$

$$f_u^\epsilon = -\frac{2\langle x^2 \rangle}{2\epsilon\omega\langle x^2 \rangle + 1}$$

$$u = x, y$$

$$k_z = -6\langle x^2 \rangle$$

$$f_z^\epsilon = \frac{-6\langle x^2 \rangle}{6\epsilon\omega\langle x^2 \rangle + 1}$$

$$s_a^\epsilon = \frac{-\gamma^\epsilon (9\alpha^\epsilon - \beta^\epsilon)}{18\alpha^{\epsilon 2} - 2\beta^{\epsilon 2}}$$

$$s_b^\epsilon = \frac{-3\gamma^\epsilon (\alpha^\epsilon - \beta^\epsilon)}{18\alpha^{\epsilon 2} - 2\beta^{\epsilon 2}}$$

$$\text{avec } \begin{cases} \alpha^\epsilon = \epsilon\omega \langle x^4 \rangle + \langle x^2 \rangle \\ \beta^\epsilon = \epsilon\omega \langle x^4 \rangle \\ \gamma^\epsilon = f_u^\epsilon \langle x^4 \rangle \end{cases}$$

$$u = x, y$$

$$s_c^\epsilon = \frac{-3 f_z^\epsilon \langle x^4 \rangle}{8\epsilon\omega \langle x^4 \rangle + 6\langle x^2 \rangle}$$

$$s_d^\epsilon = \frac{-f_u^\epsilon \langle x^4 \rangle}{2\epsilon\omega \langle x^4 \rangle + 3\langle x^2 \rangle}$$

$$s_e^\epsilon = \frac{-f_z^\epsilon \langle x^4 \rangle}{2\epsilon\omega \langle x^4 \rangle + 2\langle x^2 \rangle}$$

$$s_f^\epsilon = \frac{-f_u^\epsilon \langle x^4 \rangle}{2\epsilon\omega \langle x^4 \rangle + 2\langle x^2 \rangle}$$

$$\omega_a = \langle x^4 \rangle$$

$$\omega_b = \frac{\langle x^4 \rangle}{3} = \frac{\omega_a}{3}$$

$$\omega_c = 3\omega_a$$

$$\omega_d = \frac{2\omega_a}{3}$$

$$\omega_e = 3\omega_a$$

$$\omega_f = \omega_a$$

$$s_a^0 = - \frac{(f_u^+ + f_u^-) \langle x^4 \rangle}{2\langle x^2 \rangle}$$

$$s_b^0 = \frac{s_a^0}{3}$$

$$s_c^0 = - \frac{(f_z^+ + f_z^-) \langle x^4 \rangle}{2\langle x^2 \rangle}$$

$$s_d^0 = 2 \frac{s_a^0}{3}$$

$$s_e^0 = s_c^0$$

$$s_f^0 = s_a^0$$

$$s_{1a}^\epsilon = \frac{\gamma^\epsilon (\beta^\epsilon - 9\alpha^\epsilon)}{9\alpha^{\epsilon 2} - \beta^{\epsilon 2}}$$

$$s_{1b}^\epsilon = \frac{3\gamma^\epsilon (\beta^\epsilon - \alpha^\epsilon)}{9\alpha^{\epsilon 2} - \beta^{\epsilon 2}}$$

$$\text{avec } \begin{cases} \alpha^\epsilon = \epsilon\omega \langle x^4 \rangle + 2\langle x^2 \rangle \\ \beta^\epsilon = \epsilon\omega \langle x^4 \rangle \\ \gamma^\epsilon = (f_u^\epsilon + k) \langle x^4 \rangle \end{cases}$$

$$s_{1c}^{\epsilon} = \frac{-3(f_z^{\epsilon} + k_z) \langle x^4 \rangle}{6\langle x^2 \rangle + 4\epsilon\omega\langle x^4 \rangle}$$

$$s_{1d}^{\epsilon} = \frac{-(f_u^{\epsilon} + k) \langle x^4 \rangle}{3\langle x^2 \rangle + \epsilon\omega\langle x^4 \rangle}$$

$$s_{1e}^{\epsilon} = \frac{-(f_z^{\epsilon} + k_z) \langle x^4 \rangle}{2\langle x^2 \rangle + \epsilon\omega\langle x^4 \rangle}$$

$$s_{1f}^{\epsilon} = \frac{-(f_u^{\epsilon} + k) \langle x^4 \rangle}{2\langle x^2 \rangle + \epsilon\omega\langle x^4 \rangle}$$

(A - I - 4)

Les intégrales moléculaires $\langle x^2 \rangle$ et $\langle x^4 \rangle$ sont liées à $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$ par les relations:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{5} \langle r^2 \rangle$$

$$\langle x^4 \rangle = \frac{3}{35} \langle r^4 \rangle$$

(A - I 5)

où r désigne la distance de l'électron au centre de gravité électronique de l'atome.

- APPENDICE A II -

Composantes des tenseurs hyperpolarisabilités en fonction des paramètres

Il est possible de réécrire toutes les expressions des composantes des tenseurs hyperpolarisabilités (II - 10 - 11 - 12 - 13 - 14) à l'aide des paramètres introduits dans les composantes des fonctions tensorielles inconnues. La connaissance des valeurs des intégrales moléculaires permet alors le calcul des hyperpolarisabilités.

On obtient ainsi les différents tenseurs hyperpolarisabilités successivement pour les sous-systèmes à symétrie sphérique et cylindrique.

a) Sous-systèmes à symétrie sphérique

Les nouvelles relations obtenues sont écrites à l'aide des paramètres introduits dans le chapitre II (II - 18).

$$\begin{aligned} \chi_{\text{uuuu}}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = -\langle r^4 \rangle / 15 \{ & f_{3\omega}^+ (3 s_a^+ + 2 s_b^+) + f_{3\omega}^- (3 s_a^- + 2 s_b^-) \\ & + f^+ (3 s_a^- + 2 s_b^-) + f^- (3 s_a^+ + 2 s_b^+) \} \end{aligned} \quad (\text{A - II - 1})$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{uuuu}}(-\omega; \omega, \omega, \omega) = -2\langle r^4 \rangle / 15 \{ & f^+ (3 s_a^+ + 2 s_b^+) + f^- (3 s_a^- + 2 s_b^-) \\ & + 11/3 s_a^0 (f^+ + f^-) \} \end{aligned} \quad (\text{A - II - 2})$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{uuuu}}(-2\omega; 0, \omega, \omega) = -\langle r^4 \rangle / 15 [& f_{2\omega}^+ \{ 3 (s_{1a}^+ + s_a^+) + 2 (s_{1b}^+ + s_b^+) \} \\ & + f_{2\omega}^- \{ 3 (s_{1a}^- + s_a^-) + 2 (s_{1b}^- + s_b^-) \} + f^+ (3 s_{1a}^- + 2 s_{1b}^-) \\ & + f^- (3 s_{1a}^+ + 2 s_{1b}^+) + k \{ 3 (s_a^+ + s_a^-) + 2 (s_b^+ + s_b^-) \}] \end{aligned} \quad (\text{A - II - 3})$$

$$\begin{aligned} \chi_{uvvu}(-2\omega; 0, \omega, \omega) = -\langle r^4 \rangle / 15 \{ & f_{2\omega}^+ (s_a^+ + 4 s_b^+) + f_{2\omega}^- (s_a^- + 4 s_b^-) \} \\ & + f_{2\omega}^+ s_{1c}^+ + f_{2\omega}^- s_{1c}^- + f^- s_{1c}^+ + f^+ s_{1c}^- + k \{ (s_a^+ + s_a^-) + 4 (s_b^+ + s_b^-) \} \} \end{aligned}$$

(A -II -4)

$$\begin{aligned} \chi_{uuuu}(0; 0, \omega, \omega) = \chi_{xxxx}(-\omega; 0, 0, \omega) = -\langle r^4 \rangle / 15 \{ & f^+ (3 s_{1a}^+ + 2 s_{1b}^+) \\ & + f^- (3 s_{1a}^- + 2 s_{1b}^-) + k [3 (s_{1a}^+ + s_{1a}^-) + 2 (s_{1b}^+ + s_{1b}^-)] + 22/3 w_a (f^+ + f^-) \} \end{aligned}$$

(A -II -5)

$$\begin{aligned} \chi_{uuvv}(0; 0, \omega, \omega) = \chi_{xyyy}(-\omega; 0, 0, \omega) = -\langle r^4 \rangle / 15 \{ & f^+ s_{1c}^+ + f^- s_{1c}^- \\ & + k (s_{1c}^+ + s_{1c}^-) + 14/3 (f^+ + f^-) w_a \} \end{aligned}$$

(A - II - 6)

$$\chi_{uuuu}(0; 0, 0, 0) = -44/45 \langle r^4 \rangle k w_a$$

(A -II - 7)

On peut remarquer que {24} {25} :

$$\chi_{xxxx}(0; 0, \omega, \omega) = \chi_{xxxx}(-\omega; 0, 0, \omega)$$

(A - II -8)

$$\text{et } \chi_{xyyx}(0; 0, \omega, \omega) = \chi_{xyyy}(-\omega; 0, 0, \omega)$$

(A -II - 9)

Ces relations sont justifiées grâce à l'égalité (A- I -2)

$$k s_a^0 = (f^+ + f^-) w_a$$

β) Sous-systèmes à symétrie cylindrique

Les composantes des différents tenseurs hyperpolarisabilités sont réécrites à l'aide des paramètres définis par les relations (II -20).

- pour la troisième harmonique

$$\chi_{xxxx} = \chi_{yyyy} = -\frac{4}{3} [(3s_a^+ + s_b^+) \{f^+ (3\omega) + f^-\} + (3s_a^- + s_b^-) \{f^-(3\omega) + f^+\}] \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{zzzz} = -2 [s_c^- \{f_z^+ + f_z^- (3\omega)\} + s_c^+ \{f_z^- + f_z^+ (3\omega)\}] \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{xyyx} = -\frac{2}{3} [s_d^+ \{f^+ (3\omega) + f^-\} + s_d^- \{f^-(3\omega) + f^+\}] \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{xzzx} = -2 [s_f^+ \{f^+ (3\omega) + f_z^-\} + s_f^- \{f^-(3\omega) + f_z^+\}] \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{zxxz} = -2 [s_e^+ \{f_z^+ (3\omega) + f^-\} + s_e^- \{f_z^- (3\omega) + f^+\}] \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{xyxy} = \chi_{xyyx}$$

$$\chi_{xzzx} = -2 [s_e^+ \{f^+ (3\omega) + f_z^-\} + s_e^- \{f^-(3\omega) + f_z^+\}] \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{zxxz} = -2 [s_f^+ \{f_z^+ (3\omega) + f^-\} + s_f^- \{f_z^- (3\omega) + f^+\}] \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{xxyy} = -\frac{2}{3} [(3s_b^+ + s_a^+) \{f^+ (3\omega) + f^-\} + (3s_b^- + s_a^-) \{f^-(3\omega) + f^+\}] \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{xxzz} = -\frac{2}{3} [s_c^+ \{f^+ (3\omega) + f^-\} + s_c^- \{f^-(3\omega) + f^+\}] \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{zzxx} = -2 [(s_a^+ + s_b^+) \{f_z^+ (3\omega) + f^-\} + (s_a^- + s_b^-) \{f_z^- (3\omega) + f^+\}] \langle x^4 \rangle$$

(I - II - 10)

- pour l'harmonique fondamentale

$$\chi_{xxxx} = \chi_{yyyy} = -\frac{2}{3} [f^+ \{3(s_a^+ + s_a^0) + s_b^+ + s_b^0\} + f^- \{3(s_a^- + s_a^0) + s_b^- + s_b^0\}] \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{zzzz} = -4 \langle x^4 \rangle [f_z^+ (s_c^+ + s_c^0) + f_z^- (s_c^- + s_c^0)]$$

$$\chi_{xyyx} = \frac{2}{3} \langle x^4 \rangle [f^+ (s_d^+ + s_d^0) + f^- (s_d^- + s_d^0)]$$

$$\chi_{xzzx} = -\langle x^4 \rangle \{(f^+ + f_z^+) (s_f^+ + s_f^0) + (f^- + f_z^-) (s_f^- + s_f^0)\}$$

$$\chi_{zxxz} = -\langle x^4 \rangle \{(f^+ + f_z^+) (s_e^+ + s_e^0) + (f^- + f_z^-) (s_e^- + s_e^0)\}$$

$$\chi_{xxyy} = -\frac{2}{3} \langle x^4 \rangle [f^+ \{ 3 (s_b^+ + s_b^0) + s_a^+ + s_a^0 \} + f^- \{ 3 (s_b^- + s_b^0) + s_a^- + s_a^0 \}]$$

$$\chi_{xyxy} = -\frac{8}{3} \langle x^4 \rangle [f^+ \{ s_c^+ + s_c^0 \} + f^- \{ s_c^- + s_c^0 \}]$$

$$\chi_{zzxx} = -2 \langle x^4 \rangle [f_z^+ (s_a^+ + s_b^+ + s_a^0 + s_b^0) + f_z^- (s_a^- + s_b^- + s_a^0 + s_b^0)]$$

$$\chi_{xyxy} = -\frac{2}{3} \langle x^4 \rangle \{ f^+ (s_d^+ + s_d^0) + f^- (s_d^- + s_d^0) \}$$

$$\chi_{xzxx} = -\langle x^4 \rangle \{ (f^+ + f_z^+) (s_e^+ + s_e^0) + (f^- + f_z^-) (s_e^- + s_e^0) \}$$

$$\chi_{zzxx} = -\langle x^4 \rangle \{ (f^+ + f_z^+) (s_f^+ + s_f^0) + (f^- + f_z^-) (s_f^- + s_f^0) \}$$

(A -II -11)

- pour la génération de la seconde harmonique induite

$$\chi_{xxxx} = \chi_{yyyy} = -\frac{\langle x^4 \rangle}{3} [f^+ (2\omega) \{ 3(s_{1a}^+ + s_a^+) + s_{1b}^+ + s_b^+ \} + f^- (2\omega) \{ 3(s_{1a}^- + s_a^-) + s_{1b}^- + s_b^- \} + f^- (3s_{1a}^+ + s_{1b}^+) + f^+ (3s_{1a}^- + s_{1b}^-) + k \{ 3(s_a^+ + s_a^-) + s_b^+ + s_b^- \}]$$

$$\chi_{zzzz} = -2 \langle x^4 \rangle [f_z^+ (2\omega) \{ s_{1c}^+ + s_c^+ \} + f_z^- (2\omega) \{ s_{1c}^- + s_c^- \} + f_z^+ s_{1c}^- + f_z^- s_{1c}^+ + k_z (s_c^+ + s_c^-)]$$

$$\chi_{xyyx} = -\frac{\langle x^4 \rangle}{3} \{ f^+ (2\omega) \{ 4s_b^+ + s_a^+ + s_{1c}^+ \} + f^- (2\omega) \{ 4s_b^- + s_a^- + s_{1c}^- \} + f^+ s_{1c}^- + f^- s_{1c}^+ + k \{ 4(s_b^+ + s_b^-) + s_a^+ + s_a^- \} \}$$

$$\chi_{zzzz} = -\frac{\langle x^4 \rangle}{3} [f^+ (2\omega) \{ 4s_c^+ + 3s_{1f}^+ \} + f^- (2\omega) \{ 4s_c^- + 3s_{1f}^- \} + 3f_z^- s_{1f}^+ + 3f_z^+ s_{1f}^- + 4k \{ s_c^+ + s_c^- \}]$$

$$\chi_{zzzz} = -\langle x^4 \rangle [f_z^+ (2\omega) \{ s_{1e}^+ + s_a^+ + s_b^+ \} + f_z^- (2\omega) \{ s_{1e}^- + s_a^- + s_b^- \} + f^+ s_{1e}^- + f^- s_{1e}^+ + k_z (s_a^+ + s_b^+ + s_a^- + s_b^-)]$$

$$\chi_{xyxy} + \chi_{xyxy} = -\frac{\langle x^4 \rangle}{3} [f^+ (2\omega) \{ 3s_{1b}^+ + 2s_d^+ + s_{1d}^+ + s_{1a}^+ \} + f^- (2\omega) \{ 3s_{1b}^- + 2s_d^- + s_{1d}^- + s_{1a}^- \} + f^+ \{ 3s_{1b}^- + s_{1d}^- + s_{1a}^- \} + f^- \{ 3s_{1b}^+ + s_{1d}^+ + s_{1a}^+ \} + 2k \{ s_d^+ + s_d^- \}]$$

$$\begin{aligned} \chi_{xzxx} + \chi_{xxzz} = & - \frac{\langle x^4 \rangle}{3} [f^+ (2\omega) \{ 3 (s_{1e}^+ + s_e^+ + s_f^+) + 4s_{1c}^+ \} \\ & + f^- (2\omega) \{ 3 (s_{1e}^- + s_e^- + s_f^-) + 4s_{1c}^- \} + 3f_z^- s_{1e}^+ + 3f_z^+ s_{1e}^- + 4f^- s_{1c}^+ + 4f^+ s_{1c}^- \\ & + 3k_z (s_e^+ + s_e^- + s_f^+ + s_f^-)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_{zzxx} + \chi_{zzxx} = & - \langle x^4 \rangle [f_z^+ (2\omega) \{ s_{1f}^+ + s_{1a}^+ + s_{1b}^+ + s_e^+ + s_f^+ \} \\ & + f_z^- (2\omega) \{ s_{1f}^- + s_{1a}^- + s_{1b}^- + s_e^- + s_f^- \} + f_z^+ \{ s_{1a}^- + s_{1b}^- \} + f_z^- \{ s_{1a}^+ + s_{1b}^+ \} \\ & + k \{ s_f^+ + s_f^- + s_e^+ + s_e^- \}] \end{aligned}$$

(A -II -12)

- pour l'effet Kerr

$$\begin{aligned} \chi_{xxxx} = \chi_{yyyy} = & - \frac{2\langle x^4 \rangle}{3} [f^+ (3s_{1a}^+ + s_{1b}^+) + f^- (3s_{1a}^- + s_{1b}^-) \\ & + k \{ 3 (s_{1a}^+ + s_{1a}^- + 2s_a^0) + s_{1b}^+ + s_{1b}^- + 2s_b^0 \}] \end{aligned}$$

$$\chi_{zzzz} = -4\langle x^4 \rangle \{ f_z^+ s_{1c}^+ + f_z^- s_{1c}^- + k_z (s_{1c}^+ + s_{1e}^- + 2s_c^0) \}$$

$$\chi_{xxyy} = - \frac{2\langle x^4 \rangle}{3} [k(6s_b^0 + 2s_a^0 + s_{1d}^+ + s_{1d}^-) + f^+ s_{1d}^+ + f^- s_{1d}^-]$$

$$\chi_{xxzz} = - \frac{2\langle x^4 \rangle}{3} [k \{ 3 (s_{1f}^+ + s_{1f}^-) + 8s_c^0 \}]$$

$$\chi_{zzxx} = -2 \langle x^4 \rangle [k_z (s_{1e}^+ + s_{1e}^- + 2s_a^0 + 2s_b^0) + f^+ s_{1e}^+ + f^- s_{1e}^-]$$

$$\begin{aligned} \chi_{xyxy} + \chi_{xyyx} = & - \frac{2\langle x^4 \rangle}{3} [f^+ (3s_{1b}^+ + s_{1d}^+ + s_{1a}^+) + f^- (3s_{1b}^- + s_{1d}^- + s_{1a}^-) \\ & + k \{ 3 (s_{1b}^+ + s_{1b}^-) + s_{1d}^+ + s_{1d}^- + s_{1a}^+ + s_{1a}^- + 4s_d^0 \}] \end{aligned}$$

$$\chi_{xzzz} + \chi_{zzxz} = -2 \frac{\langle x^4 \rangle}{3} \left[4f^+ s_{1c}^+ + 4f^- s_{1c}^- + 3f_z^+ s_{1e}^+ + 3f_z^- s_{1e}^- \right. \\ \left. + k \{4(s_{1c}^+ + s_{1c}^-) + 3(s_{1e}^+ + s_{1e}^- + s_e^0 + s_f^0) + 3k_z (s_e^0 + s_f^0)\} \right]$$

$$\chi_{zzxz} + \chi_{zzzz} = -2 \langle x^4 \rangle \{f^+ s_{1f}^+ + f^- s_{1f}^- + f_z^+ (s_{1a}^+ + s_{1b}^+) + f_z^- (s_{1a}^- + s_{1b}^-) \\ + k(s_e^0 + s_f^0) + k_z (s_{1f}^+ + s_{1f}^- + s_e^0 + s_f^0 + s_{1a}^+ + s_{1a}^- + s_{1b}^+ + s_{1b}^-)\}$$

(A-II -13)

- pour le tenseur de rectification optique

Comme en symétrie sphérique, les composantes de ce tenseur sont directement égales à celles du tenseur qui définit l'effet Kerr, cela est dû aux relations qui lient certains paramètres:

$$(f^+ + f^-) \omega_a = k s_a^{00} \quad (A-II -14a)$$

$$(f_z^+ + f_z^-) \omega_a = k_z s_c^{00} \quad (A-II -14b)$$

- pour l'hyperpolarisabilité statique $\chi(o;o,o,o)$

$$\chi_{xxxx} = \chi_{yyyy} = -\frac{40}{9} k \omega_a \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{zzzz} = -8 k_z \omega_c \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{xxyy} = -\frac{8}{3} k \langle x^4 \rangle \omega_a$$

$$\chi_{xxzz} = -\frac{16}{3} k \langle x^4 \rangle \omega_c$$

$$\chi_{zzxx} = -\frac{16}{3} k_z \langle x^4 \rangle \omega_a$$

$$\chi_{xyxy} = -\frac{4}{3} k \omega_d \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{xzzz} = -2 (k+k_z) \omega_e \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{zzzx} = -2 (k+k_z) \omega_f \langle x^4 \rangle$$

$$\chi_{xyyx} = \chi_{xyxy}$$

$$\chi_{xzzx} = \chi_{zxzx}$$

$$\chi_{zxxz} = \chi_{zxzx}$$

(A - II - 15)

Remarque:

Puisque l'axe z a été choisi comme axe de symétrie, il va de soi que toutes les composantes nouvelles obtenues en substituant x à y ou y à x sont égales entre elles.

APPENDICE B

Expressions des χ_α^P

Les χ_α^P (voir formules III -6) sont donnés pour chaque effet non linéaire.

- pour la génération de la troisième harmonique

$$\begin{aligned} \chi_1^P(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = & -\frac{1}{15} \langle x^4 \rangle [2\{f^+(3\omega) + f^-\} \{3s_e^+ + 3s_f^+ + 6s_b^+ + 4s_c^+ + 10s_a^+ + 2s_d^+\} \\ & + 2\{f^-(3\omega) + f^+\} \{3s_e^- + 3s_f^- + 6s_b^- + 4s_c^- + 10s_a^- + 2s_d^-\} \\ & + \{f_z^+(3\omega) + f_z^-\} \{s_e^+ + s_f^+ + s_a^+ + s_b^+ + 3s_c^+\} \\ & + \{f_z^-(3\omega) + f_z^+\} \{s_e^- + s_f^- + s_a^- + s_b^- + 3s_c^-\}] \end{aligned}$$

(B - 1)

- pour l'effet linéaire

$$\begin{aligned} \chi_1^P(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = & \frac{4}{5} \langle x^4 \rangle \{f^+ \left(\frac{10s_a^+}{3} + 2s_b^+ + \frac{2s_d^+}{3} + \frac{4}{3} s_c^+ + s_e^+ + s_f^+ + \frac{7}{3} s_c^o + \frac{49}{9} s_a^o \right) \\ & + f^- \left(\frac{10s_a^-}{3} + 2s_b^- + \frac{2s_d^-}{3} + \frac{4}{3} s_c^- + s_e^- + s_f^- + \frac{7}{3} s_c^o + \frac{49}{9} s_a^o \right) \\ & + f_z^+ (3s_c^+ + s_a^+ + s_b^+ + s_e^+ + s_f^+ + 4s_c^o + \frac{7}{3} s_a^o) \\ & + f_z^- (3s_c^- + s_a^- + s_b^- + s_e^- + s_f^- + 4s_c^o + \frac{7}{3} s_a^o) \} \end{aligned}$$

(B - 2)

- pour l'hyperpolarisabilité statique

$$\chi_1^P = 2 \cdot \frac{3 \ 992}{45} \langle x^2 \rangle \langle x^4 \rangle = -\frac{3 \ 992}{45} k \omega_a^2 \quad (B - 3)$$

- pour la génération de la seconde harmonique

Les expressions des χ_2^P et χ_3^P sont très lourdes, et nous donnons simplement la valeur des composantes qui interviennent dans ces expressions.

$$\begin{aligned} \chi_{u'u'u'u'} = & -\frac{2}{3} \langle x^4 \rangle \left[f^+ (2\omega) \{3(s_{1a}^+ + s_a^+) + s_{1b}^+ + s_b^+\} \right. \\ & + f^- (2\omega) \{3(s_{1a}^- + s_a^-) + s_{1b}^- + s_b^-\} + f^+ \{3s_{1a}^- + s_{1b}^-\} + f^- \{3s_{1a}^+ + s_{1b}^+\} \\ & + k \{3(s_a^+ + s_a^-) + s_b^+ + s_b^- + 9(s_c^+ + s_c^-)\} + 3f_z^+ (2\omega) \{s_{1c}^+ + s_c^+\} \\ & \left. + 3f_z^- (2\omega) \{s_{1c}^- + s_c^-\} + 3f_z^- s_{1c}^+ + 3f_z^+ s_{1c}^- \right] \quad (B - 4 a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_{u'v'v'u'} = & -\frac{\langle x^4 \rangle}{3} \left[\{3s_b^+ + 4s_c^+ + s_a^+ + 3s_{1f}^+ + s_{1d}^+\} f^+ (2\omega) \right. \\ & + f^- (2\omega) \{3s_b^- + 4s_c^- + s_a^- + 3s_{1f}^- + s_{1d}^-\} + f^+ \{3s_{1e}^- + s_{1d}^-\} + f^- \{3s_{1e}^+ + s_{1d}^+\} \\ & + 3f_z^+ (2\omega) \{s_{1e}^+ + s_a^+ + s_b^+\} + 3f_z^- (2\omega) \{s_{1e}^- + s_a^- + s_b^-\} + 3f_z^- s_{1f}^+ + 3f_z^+ s_{1f}^- \\ & \left. + k \{12(s_b^+ + s_b^-) + 4(s_c^+ + s_c^-) + 10(s_a^+ + s_a^-)\} \right] \quad (B - 4 b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_{u'v'u'v'} + \chi_{u'u'v'v'} = & -\frac{\langle x^4 \rangle}{3} \left[f^+ (2\omega) \{3s_{1b}^+ + s_{1a}^+ + 4s_{1c}^+ + s_{1d}^+ + 3s_{1e}^+ + 2s_d^+ + 3s_e^+ + 3s_f^+\} \right. \\ & + f^- (2\omega) \{3s_{1b}^- + 4s_{1c}^- + s_{1a}^- + s_{1d}^- + 3s_{1e}^- + 2s_d^- + 3s_e^- + 3s_f^-\} + f^+ \{3s_{1b}^- + 4s_{1c}^- + s_{1a}^- + s_{1d}^- + 3s_{1e}^-\} \\ & + f^- \{3s_{1b}^+ + s_{1d}^+ + 4s_{1c}^+ + s_{1a}^+ + 3s_{1f}^+\} + 3f_z^- \{s_{1a}^+ + s_{1b}^+ + s_{1e}^+\} + 3f_z^+ \{s_{1a}^- + s_{1b}^- + s_{1e}^-\} \\ & + 3f_z^+ (2\omega) \{s_{1a}^+ + s_{1b}^+ + s_e^+ + s_f^+ + s_{1f}^+\} + 3f_z^- (2\omega) \{s_{1a}^- + s_{1b}^- + s_e^- + s_f^- + s_{1f}^-\} \\ & \left. + k \{s_d^+ + s_d^- + 2(s_f^+ + s_f^-) + 2(s_e^+ + s_e^-)\} \right] \quad (B - 4 c) \end{aligned}$$

- pour le terme de rectification optique

Nous procédons comme pour la seconde harmonique et ne donnons que les composantes du tenseur.

$$\begin{aligned} \chi_{u'u'u'u'} &= -\frac{4\langle x^4 \rangle}{3} \left[f^+(s_{1b}^+ + 3s_{1a}^+) + f^-(s_{1b}^- + 3s_{1a}^-) + 3f_z^+ s_{1c}^+ + 3f_z^- s_{1c}^- \right. \\ &+ k \left. \left\{ (s_{1b}^+ + s_{1b}^-) + 3(s_{1a}^+ + s_{1a}^-) + 18s_c^o + \frac{20}{3}s_a^o + 9(s_{1c}^+ + s_{1c}^-) \right\} \right] \\ \chi_{u'v'u'v'} &= -\frac{2\langle x^4 \rangle}{3} \left\{ f^+(s_{1d}^+ + 3s_{1e}^+) + f^-(s_{1d}^- + 3s_{1e}^-) + 3f_z^+ s_{1f}^+ + 3f_z^- s_{1f}^- \right. \\ &+ k \left. \left\{ 8s_c^o + 28s_a^o + (s_{1d}^+ + s_{1d}^-) + 3(s_{1f}^+ + s_{1f}^-) + 9(s_{1e}^+ + s_{1e}^-) \right\} \right\} \\ \chi_{u'v'u'v'} + \chi_{u'u'v'v'} &= -\frac{2\langle x^4 \rangle}{3} \left[f^+(s_{1a}^+ + 3s_{1b}^+ + 4s_{1c}^+ + s_{1d}^+ + 3s_{1f}^+) + \right. \\ &f^-(s_{1a}^- + 3s_{1b}^- + 3s_{1f}^- + 4s_{1c}^- + s_{1d}^-) + 3f_z^+(s_{1b}^+ + s_{1a}^+ + s_{1e}^+) \\ &+ 3f_z^-(s_{1b}^- + s_{1a}^- + s_{1e}^-) + k \left. \left\{ 12(s_{1b}^+ + s_{1b}^-) + 4(s_{1c}^+ + s_{1c}^-) + 10(s_{1a}^+ + s_{1a}^-) \right. \right. \\ &\left. \left. + (s_{1d}^+ + s_{1d}^-) + 9(s_{1f}^+ + s_{1f}^-) + 3(s_{1e}^+ + s_{1e}^-) + 24s_c^o + \frac{80}{3}s_a^o \right\} \right] \end{aligned}$$

(B - 5)

- pour l'effet Kerr

Le calcul a montré que, comme pour la symétrie sphérique, il existe des relations entre les composantes des tenseurs caractéristiques de la molécule, on trouve ainsi:

$$\chi_{u'u'u'u'}(-\omega; 0, 0, \omega) = \chi_{u'u'u'u'}(0; 0, \omega, -\omega) \quad (B - 6 a)$$

$$\chi_{u'u'v'v'}(-\omega; 0, 0, \omega) = \chi_{u'u'v'v'}(0; 0, \omega, \omega) \quad (B - 6 b)$$

$$\chi_{u'v'u'v'} + \chi_{u'v'v'u'}(-\omega; 0, 0, \omega) = \chi_{u'v'u'v'}(0; 0, \omega, -\omega) + \chi_{u'v'v'u'}(0; 0, \omega, -\omega) \quad (B - 6 c)$$

APPENDICE C

Calculs des valeurs moyennes de $\langle \vec{P} \rangle$ (3)

En optique non-linéaire, les champs dynamiques utilisés sont assez forts pour orienter les systèmes physiques. Pour ne pas avoir à considérer un tel effet, nous nous bornons à l'étude des systèmes à symétrie sphérique; il n'est pas nécessaire alors de tenir compte des effets d'orientation qui compliqueraient beaucoup le problème.

Grâce à la méthode utilisée par Locqueneux {22} dans l'étude des effets Kerr et Cotton-Mouton, nous obtenons ainsi pour des systèmes possédant un centre de symétrie, la valeur moyenne de $\langle \vec{P} \rangle$ (3) sur toutes les orientations possibles de la molécule ou de l'atome dans l'espace:

$$\begin{aligned} \overline{\langle \vec{P} \rangle} (3) &= 1/15 \sum_{\vec{u}, \vec{v} = x, y, z} \left[\{ \chi_{\text{uuvv}}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) + \chi_{\text{uvvu}}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) \right. \\ &+ \chi_{\text{uvuv}}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) \} (\vec{E}_\omega^0)^2 \vec{E}_\omega^0 (\exp(i3\omega t) + \exp(-i3\omega t)) \\ &+ \left[\chi_{\text{uuvv}}(-\omega; \omega, \omega, \omega) + \chi_{\text{uvvu}}(-\omega; \omega, \omega, \omega) + \chi_{\text{uvuv}}(-\omega; \omega, \omega, \omega) \right] \\ &\quad \left. (\vec{E}_\omega^0)^2 \vec{E}_\omega^0 (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)) \right] \quad (C - 1) \end{aligned}$$

pour la génération de la troisième harmonique et l'harmonique fondamentale,

$$\begin{aligned} \overline{\langle \vec{P} \rangle} (3) &= 1/15 \sum_{\vec{u}, \vec{v} = x, y, z} \left\{ \left[2 \chi_{\text{uvvu}}(-2\omega; 0, \omega, \omega) \right. \right. \\ &- 1/2 \left[\chi_{\text{uuvv}}(-2\omega; 0, \omega, \omega) + \chi_{\text{uvuv}}(-2\omega; 0, \omega, \omega) \right] \\ &\quad \left. (\vec{E}_\omega^0)^2 \vec{E}_\omega^0 [\exp(i2\omega t) + \exp(-i2\omega t)] + (3/2) \left[\chi_{\text{uuvv}}(-2\omega; 0, \omega, \omega) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \chi_{\text{uvuv}}(-2\omega; 0, \omega, \omega) \right] - \chi_{\text{uvvu}}(-2\omega; 0, \omega, \omega) \right\} \\ &\quad \left. (\vec{E}_\omega^0 \cdot \vec{E}_\omega^0) \vec{E}_\omega^0 (\exp(i2\omega t) + \exp(-i2\omega t)) \right\} \quad (C - 2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ [2\chi_{uvvu}(0;0,\omega,\omega) - 1/2 (\chi_{uuvv}(0;0,\omega,\omega) + \chi_{uvuv}(0;0,\omega,\omega))] \\
 &(\vec{E}_\omega^0)^2 \vec{E} + [3/2 (\chi_{uuvv}(0;0,\omega,\omega) + \chi_{uvuv}(0;0,\omega,\omega)) \\
 &-\chi_{uvvu}(0;0,\omega,\omega)] (\vec{E}_\omega^0 \cdot \vec{E}) \vec{E}_\omega^0 \quad (C - 3)
 \end{aligned}$$

pour la génération de la seconde harmonique induite et la rectification optique,

$$\begin{aligned}
 \overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} &= 1/15 \sum_{u,v=x,y,z} \{ [2\chi_{uuvv}(-\omega;0,0,\omega) \\
 &- 1/2 (\chi_{uuvv}(-\omega;0,0,\omega) + \chi_{uvvu}(-\omega;0,0,\omega))] (\vec{E})^2 \vec{E}_\omega \\
 &+ [3/2 (\chi_{uuvv}(-\omega;0,0,\omega) + \chi_{uvvu}(-\omega;0,0,\omega)) - \chi_{uuvv}(-\omega;0,0,\omega)] (\vec{E}_\omega \cdot \vec{E}) \vec{E} \} \\
 &\quad (C - 4)
 \end{aligned}$$

pour l'effet Kerr,

$$\begin{aligned}
 \overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} &= 1/15 \sum_{u,v=x,y,z} \{ \chi_{uuvv}(0;0,0,0) + \chi_{uvvu}(0;0,0,0) \\
 &+ \chi_{uvuv}(0;0,0,0) \} (\vec{E})^2 \vec{E} \quad (C - 5)
 \end{aligned}$$

pour l'hyperpolarisabilité statique .

Les équations sont valables pour le système physique entier. Puisqu'il est possible de décomposer le système en sous-système (chapitre II -1) et d'additionner ensuite les contributions dues à chaque sous-système, nous pouvons écrire, quel que soit l'effet étudié:

$$\sum_{ijkl} \chi_{ijkl}^{total} = \sum_s \chi_{ijkl}^s + \sum_c \chi_{ijkl}^c \quad (C - 6)$$

où les sommations sont étendues à tous les sous-systèmes à symétrie sphérique ou cylindrique.

Pour les sous-systèmes à symétrie sphérique, de grandes simplifications sont apportées aux équations générales (B- 1, 2, 3, 4) figurant dans les expressions macroscopiques, grâce à la relation {19}

$$\chi_{uuuu} = \chi_{uvvu} + \chi_{uvuv} + \chi_{uuvv} \quad (C - 7)$$

$$u, v = x, y, z, \quad u \neq v$$

qui est effectivement vérifiée dans les calculs numériques des grandeurs moléculaires.

Les équations précédentes (B - 1, 2, 3, 4) peuvent alors être réécrites très simplement:

$$\begin{aligned} \overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} &= \chi_{xxxx}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) (\vec{E}_\omega^0)^2 \vec{E}_\omega^0 [\exp(i3\omega t) + \exp(-i3\omega t)] \\ &+ \chi_{xxxx}(-\omega; \omega, \omega, \omega) (\vec{E}_\omega^0)^2 (\vec{E}_\omega^0) [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \end{aligned} \quad (C - 8)$$

$$\begin{aligned} \overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} &= \{ \chi_{xyyx}(-2\omega; 0, \omega, \omega) (\vec{E}_\omega^0)^2 \vec{E} (\exp(i2\omega t) + \exp(-i2\omega t)) \\ &+ (\chi_{xxxx}(-2\omega; 0, \omega, \omega) - \chi_{xyyx}(-2\omega; 0, \omega, \omega)) (\vec{E}_\omega^0 \cdot \vec{E}) \vec{E}_\omega^0 \\ &(\exp(i2\omega t) + \exp(-2\omega t)) \} + \{ \chi_{xyyx}(0; 0, \omega, \omega) (\vec{E}_\omega^0)^2 \vec{E} \\ &+ (\chi_{xxxx}(0; 0, \omega, \omega) - \chi_{xyyx}(0; 0, \omega, \omega)) (\vec{E}_\omega^0 \cdot \vec{E}) \vec{E}_\omega^0 \} \end{aligned} \quad (C - 9)$$

$$\begin{aligned} \overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} &= \chi_{xxyy}(-\omega; 0, 0, \omega) (\vec{E})^2 \vec{E}_\omega \\ &+ [\chi_{xxxx}(-\omega; 0, 0, \omega) - \chi_{xxyy}(-\omega; 0, 0, \omega)] (\vec{E}_\omega \cdot \vec{E}) \vec{E} \end{aligned} \quad (C - 10)$$

$$\overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(3)} = \chi_{xxxx}(0; 0, 0, 0) (\vec{E})^2 \vec{E} \quad (C - 11)$$

- APPENDICE D -

Intégrales moléculaires des gaz inertes

Nous donnons dans le tableau I, la valeur des intégrales moléculaires $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$ calculées à l'aide des fonctions d'onde non perturbées de la forme (III - 1) avec comme partie radiale

I : celle donnée par Slater {30}

II : celle calculée point par point {16}

T A B L E A U -I-

Intégrales moléculaires des gaz inertes

gaz	couche	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$
Helium	s	1,038	2,694	1,187	3,9
Néon	s	0,87	1,434	0,968	1,868
	p	0,87	1,434	1,23	3,91
Argon	s	2,76	12,29	2,35	9,43
	p	2,76	12,29	3,52	21,94
Krypton	s	3,97	23,67	3,05	15,07
	p	3,97	23,67	4,47	35,30
Xénon	s	5,28	41,03	4,45	30,60
	p	5,28	41,03	6,80	73,43

De plus, pour l'hélium, Gordon (18) a calculé les valeurs moyennes de r^2 ,
il trouve:

$$\langle r^2 \rangle = 1,2$$

$$\langle r^4 \rangle = 4,0$$

B I B L I O G R A P H I E

- {1} J.A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING et P.S. PERSCHAM.
Phys. Rev. 127 , 1918 (1962)
- {2} A.K. BHATTACHARYA, S. SENGUPTA et A. MUKHERJI.
Int. Journal of Quantum Chemistry 6 , 337 (1972)
- {3} L.L. BOYLE, A.D. BUCKINGHAM, R.L. DISCH et D.A. DUNMUR.
J.Chem. Phys. 45, 1318 (1966)
- {4} A.D. BUCKINGHAM et D.A. DUNMUR
Trans. Faraday Soc. 64 , 1776 (1968)
- {5} A.D. BUCKINGHAM et P.G. HIBBARD
Symp. Faraday Soc. 2, 41 (1968)
- {6} H.D. COHEN
J. Chem. Phys. 45 , 10 (1966)
- {7} A. DALGARNO
in " *Perturbation Theory and its application in Quantum Mechanics*"
édité par Calvin H. Wilcox (Wiley, New York 1966) p.162
- {8} R. DAUDEL
Advances in Quantum Chemistry 1,115, (1964)
Les fondements de la Chimie théorique Gauthier Villars Paris (1956)
- {9} R. DAUDEL, F. GALLAIS et P. SMET
Int. Journal of Quantum Chemistry 1, 873 (1967)
- {10} E.L. DAWES
Phys. Rev. 169 , 47 (1968)
- {11} E.DEVIN - D.E.A. 1970
- {12} W.F. DRAKE et M. COHEN
J. Chem. Phys. 48 , 1168 (1968)
- {13} Voir par exemple:
H.EYRING - J. WALTER et G.E. KIMBALL
-Quantum Chemistry, Wiley 107 (1944)

- {14} R.S. FINN et J.F. WARD
Phys. Rev. Letters 26 , 285 (1971)
- {15} J. FIUTAK
Can. J. Phys. 41 , 12 (1963)
- {16} C. FROEZE FISCHER
"Some Hartree-Fock Results for the Atoms helium to Radon "
Dept of Mathematics, University of British Columbia Vancouver(1968)
- {17} M. GOPPERT-MAYER
Annalen der Physik 9 , 273 (1931)
- {18} S.L. GORDON
J. Chem. Phys. 42,4184 (1965)
- {19} M.N. GRASSO, KWONG T. CHUNG et R.P. HURST
Phys. Rev. 167, 1 (1968)
- {20} S. KIELICH
Acta Physica Polonica 31, 689 (1967)
- {21} R. KLINGBEIL, V.G. KAVEESHWAR et R.P. HURST
Phys. Rev. 4 , 1760 (1971)
- {22} R. LOCQUENEUX , Int. J. Chem. 4,1 (1972)
- {23} R. LOCQUENEUX, P. SMET, et J. TILLIEU
Journal Phys. 29 ,631 (1968)
- {24} P.W. LANGHØFF, J.D. LYONS et R.P. HURST
Phys. Rev. 148, 18 (1966)
- {25} B.J. ORR et J.W. WARD
Mol. Phys. 20 , 513 (1971)
- {26} P.S. PERSHAN
Phys. Rev. 130 , 919 (1963)
- {27} Voir par exemple: L.I. SCHIFF " Quantum Mechanics "
(Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York 1955)
2nd ed, chap. VIII

- {28} R.E. SITTER et R.P. HURST Phys. Rev. 5,5 (1972)
- {29} P. SITZ et R. YARIS
J. Chem. Phys. 49, 3546 (1968)
- {30} J.C. SLATER
Phys. Rev. 36 , 57 (1930)
- {31} P. SMET
Int J. Quantum Chem. 3 , 417 (1969)
Int J. Quantum Chem. 3 , 593 (1969)
- {32} R.P. SMITH et E.M. MORTENSEN
J. Chem. Phys. 32 , 502 (1960)
- {33} R.W. TERHUNE, P.D. MAKER et C.M. SAVAGE
Phys. Rev. Letters 8 , 404 (1962)
- {34} B.P. TRIPATHI, R.K. LALORAYA et S.L. SRIVASTAVA
Phys. Rev. 4, 2076 (1971)
- {35} J.F. WARD et G.H.C. NEW
Phys. Rev. 185 , 57 (1969)

T A B L E D E S M A T I E R E S

	pages
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : FORMALISME GENERAL</u>	4
A - OPERATEURS DU PROBLEME ET FONCTION D'ONDE	4
1) Hamiltonien du système perturbé	4
2) Fonction d'onde du système	5
3) Equations d'évolution	6
4) Normalisation de la fonction d'onde	8
B - VALEUR MOYENNE QUANTIQUE DE L'OPERATEUR MOMENT DIPOLAIRE ELECTRIQUE DE LA MOLECULE	9
1) Moment dipolaire électrique	9
2) Définition des hyperpolarisabilités	10
3) Expression des hyperpolarisabilités individuelles	11
4) Elimination des fonctions tensorielles de 3 ^{ème} ordre dans $\psi^{(2)}$	13
C - DETERMINATION VARIATIONNELLE DE LA FONCTION D'ONDE	15
1) Expression de la densité Lagrangienne	15
2) Détermination variationnelle des paramètres	17
3) Interprétation physique des densités Lagrangiennes	18
 <u>CHAPITRE II : ADDITIVITE . UTILISATION DES SYMETRIES</u>	 20
I - RELATIONS D'ADDITIVITE	20
1) Décomposition de la fonction d'onde	20
2) Décomposition des équations d'évolution	22
3) Additivité des grandeurs physiques	22
II - ETUDE DES SOUS-SYSTEMES	23
A - MOYENNE QUANTIQUE DES HYPERPOLARISABILITES	23

1) Expressions générales des composantes des tenseurs hyperpolarisabilités	23
2) Expressions des fonctions tensorielles inconnues	27
a) Sous-systèmes à symétrie sphérique	27
b) Sous-systèmes à symétrie cylindrique	28
 B - MOYENNE STATISTIQUE DES HYPERPOLARISABILITES	 29
 <u>CHAPITRE III</u> : APPLICATIONS NUMERIQUES : CAS DES GAZ INERTES	 30
 A - DESCRIPTION DES GAZ INERTES. FONCTIONS D'ONDE MONOELECTRONIQUES NON PERTURBEES DES SOUS- SYSTEMES s ET p	 30
 B - CALCULS NUMERIQUES DES HYPERPOLARISABILITES DE L'HELIUM	 31
a) Tableaux numériques	31
b) Hyperpolarisabilités en fonction de ω	31
 C - CALCULS NUMERIQUES POUR LES GAZ INERTES AUTRES QUE L'HELIUM	 39
1) Expressions des valeurs moyennes de $\langle \vec{p} \rangle$ (3)	39
a) Expressions générales	39
b) Cas particuliers	41
α) \vec{E} et \vec{E}_ω sont perpendiculaires	41
β) \vec{E} et \vec{E}_ω sont parallèles	42
2) Applications numériques	42
a) Hyperpolarisabilités pour certaines valeurs de λ	42
b) Hyperpolarisabilités en fonction de ω	42
 D - COMMENTAIRES SUR LES RESULTATS NUMERIQUES	 56
 <u>CONCLUSION</u>	 58
 <u>APPENDICE A-I-</u>	
Expressions des paramètres en fonction des intégrales moléculaires	59

APPENDICE A-II

Composantes des tenseurs hyperpolarisabilités en fonction des paramètres 63

APPENDICE B

Expressions des χ_{α}^P 70

APPENDICE C

Calculs des valeurs moyennes de $\langle \vec{P} \rangle$ (3) 73

APPENDICE D

Intégrales moléculaires des gaz inertes 76

