

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

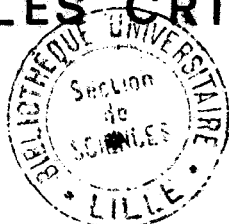
DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

par

Chantal DUPREZ - QUESNOIT

*

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DU POUVOIR ROTATOIRE NATUREL
DANS LES CRISTAUX



Soutenue le 2 juillet 1974 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M. R. FOURET	<i>Président</i>
M. J. TILLIEU	<i>Rapporteur</i>
M. J. BILLARD	<i>Examineur</i>
M. R. LOCQUENEUX	<i>Examineur</i>

A la mémoire de Monsieur le Professeur P. SMET

A mes parents,

A mon mari.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Physique Théorique, sous la direction de Monsieur le Professeur Pierre SMET, dont la disparition brutale nous a tous profondément peïnés. Connaissant sa gentillesse et son affabilité naturelles, le chercheur n'hésitait pas à lui soumettre un problème, à lui exposer ses difficultés. Mr SMET trouvait alors l'éclaircissement, la voie à suivre, le conseil judicieux.

Le souvenir de cette collaboration étroite dans l'accomplissement de cette recherche restera toujours vivant dans ma mémoire et en signe de reconnaissance, je lui dédie cette étude.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs les professeurs R. FOURET, J. TILLIEU, J. BILLARD et R. LOCQUENEUX pour l'honneur qu'ils me font d'accepter de juger ce travail et pour les fructueuses discussions que j'ai pu avoir avec chacun d'entre eux.

Les nombreux échanges que j'ai eus avec Noël ISAERT m'ont été précieux dans le déroulement de cette étude. Je tiens à l'en remercier vivement.

TABLE DES MATIERES

	pages
<i>Principales notations</i>	
INTRODUCTION	1
1ère Partie : <u>DETERMINATION DES EXCITATIONS</u>	
<u>ELECTRIQUE ET MAGNETIQUE A L'AIDE D'UNE</u>	
<u>THEORIE MOLECULAIRE.</u>	
I- <u>Rappel des travaux antérieurs</u>	4
1° Milieux isotropes	4
2° Milieux anisotropes	4
II- <u>Etude sommaire du rapport entre</u>	
<u>description quantique et description</u>	
<u>classique du cristal</u>	6
1° Description du cristal étudié	6
2° Etude de la perturbation par une onde lumineuse	7
3° Définition d'un élément de volume classique	11
III- <u>Etude quantique d'une maille</u>	18
1° Fonction d'onde de la maille perturbée	18
a) Développement de la fonction d'onde	18
b) Conditions de normalisation	19
c) Equations d'évolution	20
2° Calcul de la moyenne quantique des moments dipolaires électrique, magnétique et du moment quadrupolaire électrique	20
a) Cas du moment dipolaire électrique	20
b) Cas du moment dipolaire magnétique	22
c) Cas du moment quadrupolaire électrique	24

3° Propriétés de symétrie des tenseurs moléculaires et relations entre eux	25
a) Propriétés de symétrie des tenseurs moléculaires	25
b) Relations entre certains d'entre eux	26
4° Comparaison avec les formules fournies par la théorie des perturbations	28
a) Expression de certains éléments matriciels	28
b) Comparaison avec les termes obtenus par la théorie des perturbations	28

IV- <u>Définition microscopique des excitations électrique et magnétique</u>	31
1° Détermination des équations de MAXWELL à partir des équations de LORENTZ	31
2° <u>Définition des tenseurs matériels macros- copiques et propriétés de symétrie</u>	33
3° Etude de l'invariance dans un changement d'origine	35
a) Variation des potentiels électro- magnétiques	36
b) Transformation de la fonction d'onde	39
c) Invariance des équations d'évolution	41
d) Etude de la variation des tenseurs moléculaires	42
e) Invariance du tenseur Γ	45

2nde Partie : CONTRIBUTION A LA DEFINITION DE LA DENSITE
DE COURANT D'ENERGIE

I- <u>Conservation de l'énergie</u>	50
1° Etude effectuée à l'aide du vecteur de POYNTING	50
2° Etude effectuée à l'aide du vecteur densité de courant d'énergie proposé par P.S. PERSHAN	54

a) Justification	54
b) Continuité de la composante normale du vecteur densité de courant d'énergie	57

II- <u>Comparaison des résultats obtenus par des méthodes macroscopiques</u>	60
1° Méthodes basées sur les relations d'ONSAGER	62
2° Méthode de l'équation de continuité	63
3° Méthode de la lame immergée	66

CONCLUSION	70
------------	----

Appendice A

Additivité des moments et changements d'origine

Appendice B

Calcul de la moyenne temporelle de la densité
d'énergie par la méthode de V.M. AGRANOVICH et
V.L. GINZBURG

Appendice C

Equations de continuité en présence de quadripôle

Appendice D

Adaptation de l'étude du P.R.N. à un cristal décrit
par la théorie des bandes

BIBLIOGRAPHIE

PRINCIPALES NOTATIONS *

$\vec{A}(\vec{r}, t)$ potentiel vecteur (7)

$\vec{A}(\vec{\rho}^m, t; \vec{R}^m)$ potentiel vecteur (8)

$\hat{\vec{A}}$ potentiel vecteur après la transformation de jauge de fonction génératrice f (8)

$\tilde{\vec{A}}$ potentiel vecteur après la transformation de jauge de fonction génératrice Λ (36 - 37)

a indice repérant une maille origine m_a (12)

$a_u \vec{k} \cdot \vec{R}_u$ (13)

\vec{B} champ magnétique microscopique (9)

\vec{B} champ magnétique macroscopique (31)

\vec{D} excitation électrique avec la définition habituelle (32)

\vec{D}' Excitation électrique avec la définition de L. LANDAU et E. LIFCHITZ (32)

\vec{E} champ électrique microscopique (9)

\vec{E} champ électrique macroscopique (31)

* Il est noté, entre parenthèses, la page où est introduite la notation.

- \vec{E}_\perp champ électrique normal à la surface de séparation (58)
- \vec{E}_\parallel champ électrique parallèle à la surface de séparation (58)
- \vec{F}_1^E fonction facteur de \vec{E} dans la fonction d'onde (18)
- \vec{F}_2^E fonction facteur de \vec{B} dans la fonction d'onde (19)
- f fonction génératrice de transformation de jauge (8)
- G opérateur (12)
- $G_m(0)$ opérateur relatif à la maille m défini par rapport à l'origine O (12, A-2)
- G_m opérateur relatif à la maille m défini par rapport à l'origine O_m (A-3)
- G_a opérateur relatif à la maille m_a (13)
- $g(\vec{R}, t)$ densité locale relative à la grandeur G (17)
- g_j symbolise $\frac{e_j}{2\pi_j c}$ (A-5)
- \vec{H} excitation magnétique avec la définition habituelle (32)
- \vec{H}' excitation magnétique avec la définition de L. LANDAU et E. LIFCHITZ (32)
- H_c hamiltonien du cristal (6)
- H_m hamiltonien d'une maille m (6)
- $\hbar\omega_0$ énergie de l'état fondamental

j indice repérant un électron (10)

j' indice repérant une particule (39)

\vec{k} vecteur d'onde (7)

K_m nombre de particules d'un sous-ensemble m (A-1)

$L_u = \sum_{n=-N}^N \exp(ina_u)$ (13)

\vec{M} densité de moment dipolaire magnétique (32)

\vec{M}_1 partie de \vec{M} qui dépend de \vec{E} (32)

\vec{M}_2 partie de \vec{M} qui dépend de \vec{B} (32)

M nombre de mailles dans le volume ΔV (13)

M_c nombre de mailles dans le cristal (6)

m indice repérant la maille m (6)

\vec{n} normale à la surface de séparation entre deux milieux (58)

n indice repérant un noyau (10)

\mathcal{N} nombre de mailles par unité de volume (17)

O origine quelconque (7)

O_m origine prise dans la maille m (7)

δ_m ~~origine~~ nouvelle origine prise dans la maille m (35)

\vec{p}_n^m, \vec{p}_j^m opérateur impulsion respectivement du noyau n
et de l'électron j (10)

\vec{P} densité de moment dipolaire électrique (31)

\vec{q}_m moment quadrupolaire électrique de la maille m (11)

\vec{Q} densité de moment quadrupolaire électrique (31)

\vec{r} repère un point par rapport à une origine 0 quelconque (7)

$\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3$ vecteurs de base du cristal (12)

\vec{R}_m repère une origine O_m dans la maille m par rapport à l'origine 0
(8)

\vec{S} vecteur densité de courant d'énergie (61)

\vec{S}_j opérateur de spin (10)

s, t, u, v, w indices symbolisant x, y ou z

v volume d'une maille élémentaire (17)

ΔV élément de volume "infiniment petit physique" (11, 14)

w_p densité d'énergie (61)

\vec{y}^e fonction facteur du tenseur $(\vec{v} \otimes \vec{E})$ dans la fonction d'onde (19)

$\vec{\alpha}', \vec{\alpha}''$ coefficients tensoriels de \vec{E} dans l'expression quantique
du moment dipolaire électrique (21)

$\vec{\beta}', \vec{\beta}''$ coefficients tensoriels de \vec{B} dans l'expression quantique
du moment dipolaire électrique (21)

$\overset{\rightarrow}{\beta}_M, \overset{\rightarrow}{\beta}_M$ tenseurs macroscopiques formés à partir de $\overset{\rightarrow}{\beta}''$ (33)

$\overset{\rightarrow}{\Gamma}$ coefficient tensoriel de $\vec{V} \otimes \vec{E}$ dans l'expression de \vec{D}' (33)

$\overset{\rightarrow}{\gamma}$ coefficient tensoriel de $\vec{V} \otimes \vec{E}$ dans l'expression de \vec{D} (1, 33)

$\overset{\rightarrow}{\gamma}$ tenseur dual de $\overset{\rightarrow}{\gamma}$ (63)

$\overset{\rightarrow}{\gamma}(\vec{R}, t)$ matrice densité (A-6)

$\overset{\rightarrow}{\gamma}^{(0)}(\vec{R})$ matrice densité d'ordre 0 (A-6)

$\overset{\rightarrow}{\gamma}^{(1)}(\vec{R}, t)$ matrice densité d'ordre 1 (A-6)

$\overset{\rightarrow}{\gamma}^{(1)\varepsilon}$ matrice densité d'ordre 1 ne dépendant pas du temps (A - 6)

$\overset{\rightarrow}{\gamma}_m^{(1)\varepsilon}$ mis pour $\overset{\rightarrow}{\gamma}^{(1)\varepsilon}(\vec{\rho}^m)$ (A-6)

$\overset{\rightarrow}{\gamma}(\vec{r}', \vec{r})$ matrice densité réduite à un électron (D-3)

$\overset{\rightarrow}{\varepsilon}, \overset{\rightarrow}{\varepsilon}_M$ coefficients tensoriels de \vec{E} dans l'expression de l'excitation électrique (1, 33)

$\overset{\rightarrow}{\varepsilon}$ tenseur de Levi-Civita

$\overset{\rightarrow}{\varepsilon}^c(\omega, \vec{k})$ tenseur diélectrique complexe (34)

$\overset{\rightarrow}{\varepsilon}^{2c}(\omega, \vec{k})$ tenseur dépendant du quadrupôle (53)

ε symbolise \pm

$\bar{\varepsilon}$ symbolise $-\varepsilon$

$\overset{\rightarrow}{\eta}$ coefficient tensoriel de $\vec{V} \otimes \vec{H}$, dans l'expression de \vec{B} (60)

$\overset{\rightarrow}{\eta}$ tenseur dual de $\overset{\rightarrow}{\eta}$ (63)

$\overset{\rightarrow}{\theta}$ symbolise $\overset{\rightarrow}{\chi}_M - \overset{\rightarrow}{\nu}_M$ (52)

Λ fonction génératrice de transformation de jauge (37)

λ longueur d'onde de la radiation (7)

$\overset{\rightarrow}{\mu}_m^e$ moment dipolaire électrique de la maille m (10)

$\overset{\curvearrowright}{\mu}_m^b$ moment dipolaire magnétique de la maille m (22)

$\overset{\curvearrowright}{\mu}_m^{b(0)}$ moment dipolaire magnétique de la maille m non perturbée (11)

$\overset{\curvearrowright}{\mu}_m^{b(1)}$ moment dipolaire magnétique de la maille m induit par l'onde (22)

$\overset{\rightarrow}{\mu}$ coefficient tensoriel de $\overset{\curvearrowright}{H}$ dans l'expression de $\overset{\curvearrowright}{B}$ (60)

$\overset{\rightarrow}{\nu}'$, $\overset{\rightarrow}{\nu}''$ coefficient tensoriel de \vec{E} dans l'expression quantique du moment quadrupolaire électrique (24)

$\overset{\rightarrow}{\nu}_M$ tenseur macroscopique formé à partir de $\overset{\rightarrow}{\nu}'$ (33)

$\overset{\rightarrow}{\xi}'$, $\overset{\rightarrow}{\xi}''$ coefficients tensoriels de $\overset{\curvearrowright}{B}$ dans l'expression quantique du moment dipolaire magnétique (23)

$\overset{\rightarrow}{\xi}_M$ tenseur macroscopique formé à partir de $\overset{\rightarrow}{\xi}'$ (33)

π masse de l'électron (10)

π_n masse du noyau n (10)

$\overset{\rightarrow}{\rho}_m$ repère un point par rapport à l'origine O_m (8)

$\overset{\rightarrow}{\sigma}'$, $\overset{\rightarrow}{\sigma}''$ coefficient tensoriel de \vec{E} dans l'expression quantique du moment dipolaire magnétique (23)

$\vec{\sigma}_M$ tenseur macroscopique formé à partir de $\vec{\sigma}''$ (33)

τ symbolise $\overrightarrow{O_m \hat{O}_m}$ (35)

$\phi(\vec{r}, t)$ potentiel scalaire (7)

$\hat{\phi}$ potentiel scalaire après transformation de jauge de fonction génératrice f (8)

$\tilde{\phi}$ potentiel scalaire après transformation de jauge de fonction génératrice Λ (37)

ψ_j^o orbitale (D-2)

\vec{X}', \vec{X}'' coefficient tensoriel de $\vec{v} \otimes \vec{E}$ dans l'expression quantique du moment dipolaire électrique (21, 22)

\vec{X}_M tenseur macroscopique formé à partir de \vec{X}' (33)

ψ_c fonction d'onde du cristal (6)

ψ_m fonction d'onde de la maille m (6)

ψ_a fonction d'onde de la maille m_a (13)

$\psi_o^{(o)}$ fonction d'onde de l'état fondamental (18)

$\psi_l^{(o)}$ fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé (28)

ω pulsation de l'onde incidente (7)

ω_{ol} remplace $(\omega_o - \omega_l)$ (28)

\tilde{g} symbolise une grandeur g définie à partir d'une nouvelle origine \tilde{O}_m (35)

ΔG_{uvw} symbolise la variation du coefficient G_{uvw} dans un changement d'origine $\Delta G_{uvw} = G_{uvw} - \tilde{G}_{uvw}$ (43)

INTRODUCTION

Le pouvoir rotatoire naturel (P.R.N.) a été mis en évidence en 1811 par F. ARAGO [1], à l'aide d'une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe optique : le plan de polarisation d'une onde plane polarisée rectilignement tourne d'un angle θ après traversée de la lame. Ce phénomène a été également observé dans le cas de certaines substances isotropes par J.B. BIOT [2].

Une interprétation phénoménologique de cet effet a été donnée par J. W. GIBBS [3] dans le cadre de l'optique linéaire en supposant que l'excitation électrique est une fonction linéaire du champ électrique et de ses dérivées spatiales premières ($u, v, w = x, y$ ou z)

$$D_u = \epsilon_{uv} E_v + \gamma_{uvw} \partial_w E_v \quad (1)$$

L'introduction du tenseur $\overset{\neq}{\gamma}$ permet de justifier l'existence du P.R.N. (voir par ex. [4] p. 413 sq).

S'il l'on généralise cette formule en l'écrivant avec des grandeurs complexes, soit :

$$D_u^c = \epsilon_{uv}^c E_v^c + \gamma_{uvw}^c \partial_w E_v^c \quad (1')$$

c'est alors la partie de $\overset{\neq}{\gamma}^c$ qui rend compte du P.R.N., tandis que la partie imaginaire, non nulle dans les corps ferro-ou antiferromagnétiques, permet d'expliquer un autre phénomène lié à la dispersion spatiale : la biréfringence gyrotropique ou biréfringence non réciproque dont l'existence a été mentionnée par W. F. BROWN et coll. [5].

Il est bien connu que la partie réelle de $\overset{\neq}{\epsilon}$ est symétrique, sa partie imaginaire antisymétrique. La symétrie du tenseur $\overset{\neq}{\gamma}^c$ est plus controversée. Elle a été établie soit à partir de la structure microscopique du milieu étudié, soit de façon phénoménologique :

a) Théorie moléculaire.

Pour établir les expressions des excitations électrique et magnétique en fonction des champs, c'est-à-dire

$$\vec{D} = \vec{E} + 4 \pi (\vec{P} - \overrightarrow{\text{div}} \cdot \vec{Q}) \quad (2)$$

$$\vec{H} = \vec{B} - 4 \pi \vec{M} \quad (2')$$

il est nécessaire de déterminer les densités de moments dipolaires électrique \vec{P} , magnétique \vec{M} et quadrupolaire électrique \vec{Q} [6, 7].

Une première étape est constituée par un calcul classique ou quantique, qui permet, suivant le type de théorie envisagée, de déterminer les moments microscopiques. Dans une seconde étape, le calcul statistique, tenant compte de la nature isotrope ou cristalline du milieu conduit aux densités macroscopiques des différents moments.

b) Théorie phénoménologique.

Les travaux phénoménologiques utilisent le principe de conservation de l'énergie, mais se heurtent à l'arbitraire qui existe dans la définition du vecteur exprimant la densité de courant d'énergie. Habituellement, on choisit le vecteur de POYNTING $\vec{E} \wedge \vec{H}$, mais d'autres choix sont possibles et ont été faits par divers auteurs de sorte que des propriétés de symétrie différentes ont été obtenues pour le tenseur γ .

Dans ce travail, nous nous sommes proposée d'étudier plus particulièrement la symétrie du tenseur γ pour un solide transparent de classe cristalline quelconque.

Puisque les travaux phénoménologiques conduisent à des résultats différents suivant la manière de procéder, alors qu'aucun argument décisif ne permet de choisir l'un plutôt que l'autre, nous établissons des relations de symétrie pour γ (et d'autres grandeurs) par une théorie microscopique, c'est-à-dire essentiellement par un calcul quantique portant sur les moments dipolaire électrique, magnétique, quadrupolaire électrique et utilisant une méthode de variation-perturbation.

La comparaison de la théorie quantique à la théorie classique de MAXWELL nous conduit à définir d'une part un élément de volume infiniment petit ΔV , dans lequel l'onde lumineuse a une phase qui peut être considérée comme constante, d'autre part des grandeurs densitaires analogues à celles figurant dans les équations de MAXWELL.

L'étude de la variation de la forme quantique des tenseurs matériels sous l'effet d'un changement d'origine à l'intérieur d'une maille du cristal, nous permet alors de choisir, pour la relation phénoménologique entre champ et excitation électrique, la forme proposée par L. LANDAU et E. LIFCHITZ [8] plutôt que la forme habituelle (2).

Nous essayons ensuite de vérifier que cette expression de \vec{D} (jointe à celle de \vec{H}) permet de satisfaire au principe de conservation de l'énergie. Ceci nous amène à prendre pour exprimer le vecteur densité de courant d'énergie celui introduit par P.S. PERSHAN [2] au lieu du vecteur habituel de POYNTING. (Ces deux vecteurs coïncident d'ailleurs en absence de moment quadrupolaire).

Enfin, il nous est possible de suggérer des raisons aux différences qui existent entre nos résultats et ceux de divers auteurs et en particulier de mettre en évidence l'importance théorique de l'existence éventuelle d'un moment quadrupolaire.

1ère PARTIE -

DETERMINATION DES EXCITATIONS ELECTRIQUE ET
MAGNETIQUE A L'AIDE D'UNE THEORIE MOLECULAIRE

I- RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

1° Milieus isotropes.

Les premiers travaux, suivant le schéma indiqué dans l'introduction générale, ont porté sur les milieux isotropes sans tenir compte du quadrupôle. Le P.R.N. est alors dû à la dissymétrie moléculaire. Le calcul est effectué en déterminant les moments microscopiques dipolaires électrique et magnétique des molécules. La moyenne statistique sur les orientations équiprobables des molécules, permet d'en déduire les densités macroscopiques des moments.

M. BORN [4] et R. de MALLEMAN [10] ont utilisé une description classique du comportement des molécules constituant le milieu matériel. Les premiers calculs quantiques ont été effectués par L. ROSENFELD [11], E.U. CONDON [12] et d'autres [13, 14]. Ces travaux ont, entre autres, été poursuivis par A. MOSCOWITZ [15] et I. TINOCO [16].

Au terme d'un calcul quantique analogue aux précédents, R.H. TERWIEL, F. MAZUR [17], W.J.A. MAASKANT, L.J. OOSTERHOFF [18] ont été amenés à calculer le moment quadrupolaire pour effectuer un calcul statistique plus élaboré dans lequel ils tiennent compte des radiations secondaires émises par les molécules, des effets de fluctuation du champ microscopique et des effets de corrélation entre molécules.

A. CREMIEU, P. SMET et J. TILLIEU [19] en utilisant une méthode variation-perturbation mise au point par M. KARPLUS, H.J. KOLKER [20] et C. MAVROYANNIS, M.J. STEPHEN [21], ont établi une expression quantique du P.R.N. qui ne fait intervenir que la fonction d'onde de l'état fondamental non perturbé.

2° Milieus anisotropes.

Dans les solides cristallins, M.J. VOLKENSTEIN [22] a complété le travail de M. BORN [4] et tout en restant dans le cadre d'une description classique, a signalé qu'il est nécessaire de tenir compte du quadrupôle.

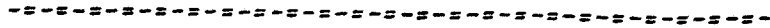
H. NAKANO et H. KIMURA [23] ont traité le cas d'un milieu anisotrope formé de polymères orientés, en négligeant les interactions entre polymères. Ils tiennent

compte en principe du moment quadrupolaire électrique mais d'une manière qui ne nous paraît pas parfaitement cohérente.

R.M. HORNREICH et S. SHTRIKMAN [24] ont envisagé le cas particulier d'un cristal à électrons délocalisés décrit par la théorie des bandes.

Un historique plus étoffé peut être consulté dans l'ouvrage de J.P. MATHIEU [25] pour les milieux isotropes et dans la thèse de J. BILLARD [26] pour les milieux anisotropes.

II- ETUDE SOMMAIRE DU RAPPORT ENTRE DESCRIPTION QUANTIQUE ET DESCRIPTION CLASSIQUE DU CRISTAL



1° Description quantique du cristal étudié.

Nous étudions, dans ce travail, le P.R.N. d'un cristal moléculaire, c'est-à-dire d'un cristal considéré comme un assemblage ordonné de molécules identiques entre lesquelles agissent des forces de VAN DER WAALS, qui sont suffisamment faibles pour pouvoir être négligées, au moins en première approximation.

a) Un tel cristal peut alors être décrit par un opérateur hamiltonien de la forme

$$H_c = \sum_{m=1}^{M_c} H_m \quad (3)$$

où H_m est l'hamiltonien décrivant, suivant le cas, la molécule m située dans une certaine maille élémentaire du cristal, ou les molécules situées dans une telle maille, de telle sorte que l'indice m peut être envisagé comme distinguant les différentes mailles du cristal qui est supposé en contenir M_c .

En toute généralité, H_m décrit le mouvement des électrons et des noyaux de la maille m . Toutefois, le plus souvent, on utilise l'approximation de BORN-OPPENHEIMER en supposant les noyaux fixes, de sorte que H_m est alors l'hamiltonien électronique de la maille m .

b) La forme (3) permet d'écrire la fonction d'onde du cristal

$$\Psi_c (v_1, v_2, \dots, v_{M_c}) = \prod_{m=1}^{M_c} \Psi_m (v_m) \quad (4)$$

où v_m désigne l'ensemble des variables nécessaires pour décrire les noyaux et électrons (éventuellement, les électrons seulement) de la maille m .

$\Psi_m (v_m)$, fonction d'onde décrivant la maille m , obéit à l'équation "monomoléculaire"

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_m}{\partial t} = H_m \Psi_m (v_m) \quad (5)$$

En principe, les fonctions Ψ_m peuvent être différentes d'une maille à l'autre, mais, si l'on suppose que toutes les molécules ou mailles sont dans leur état fondamental, toutes les fonctions Ψ_m sont formellement identiques et ne diffèrent que par leurs arguments. D'autre part, si les molécules sont diamagnétiques, leur état fondamental non perturbé peut être décrit par une fonction propre réelle.

2° Etude de la perturbation par une onde lumineuse.

a) Nous soumettons le cristal à l'action d'une onde plane monochromatique, de pulsation ω et nombre d'onde \vec{k} ($|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ avec λ dans le domaine des longueurs d'onde de la lumière visible).

En utilisant une jauge de Coulomb ($\phi = 0$), l'onde est décrite par le potentiel vecteur

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 \exp [i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})] + \vec{A}_0^* \exp [-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})] \quad (6)$$

$$= \sum_{\epsilon=\pm 1} \vec{A}_0^\epsilon \exp [i \epsilon (\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})] \quad (6')$$

qui obéit à la condition $\text{div} \vec{A} = 0$

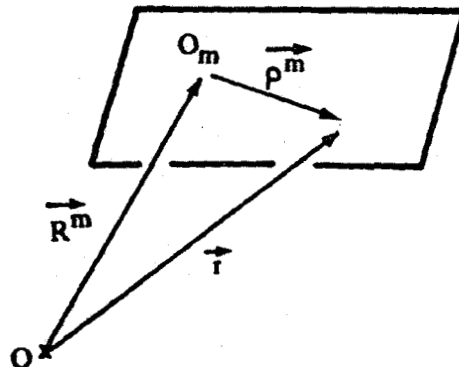


Fig. 1

Le vecteur \vec{r} est mesuré à partir d'une origine 0 quelconque. Dans la maille m, en choisissant une origine O_m ($\vec{OO}_m = \vec{R}^m$, $\vec{r} = \vec{R}^m + \vec{\rho}^m$), le potentiel (6) peut être écrit

$$\vec{A}(\vec{\rho}^m, t; \vec{R}^m) = \sum_{\vec{k}} \vec{A}_0^{\vec{k}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}^m) \exp[i\epsilon(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{\rho}^m)] \quad (6'')$$

b) Il est important de remarquer qu'à l'intérieur d'une maille (éventuellement, d'un ensemble connexe de mailles), on peut effectuer un développement multipolaire de l'onde plane et ne garder que ses premiers termes (suivant les phénomènes à interpréter), puisque λ est comprise entre 4 000 et 8 000 Å, alors que la longueur d'une maille est de quelques angströms.

Pour obtenir ce développement multipolaire, il est commode d'effectuer le changement de jauge de 2e espèce proposée par J. FIUTAK [27], à l'aide de la fonction génératrice

$$f = \vec{\rho}^m \cdot \vec{A}(\vec{R}^m, t) + \frac{1}{2} \vec{\rho}^m \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}^m} [\vec{\rho}^m \cdot \vec{A}(\vec{R}^m, t)] \quad (7)$$

On obtient ainsi un nouveau potentiel-vecteur

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{\rho}^m, t; \vec{R}^m) &= \vec{A}(\vec{\rho}^m, t; \vec{R}^m) = \vec{\nabla}_{\vec{\rho}^m} f \\ &= \frac{1}{2} \vec{\rho}^m \cdot [i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} \\ &\quad - i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t}] \\ &- \frac{1}{2} \vec{\rho}^m \cdot [i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} \\ &\quad - i(\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t}] \end{aligned} \quad (8)$$

et un nouveau potentiel scalaire (non nul)

$$\tilde{\phi}(\vec{\rho}^m, t; \vec{R}^m) = \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\omega}{c} \vec{\rho}^m \cdot [i \vec{A}_0 \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} - i \vec{A}_0^* \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t}] \\
 &+ \frac{1}{2} \frac{\omega}{c} (\vec{\rho}^m \otimes \vec{\rho}^m) : [(\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} \\
 &\quad + (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t}] \quad (9)
 \end{aligned}$$

c) Les champs électrique et magnétique, dans la maille m, sont obtenus à partir des potentiels \vec{A} et $\hat{\phi}$ par les formules habituelles ou, plus simplement, à partir de \vec{A} par

$$\vec{E}(\vec{\rho}^m, t; \vec{R}^m) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (10-1)$$

$$\vec{B}(\vec{\rho}^m, t; \vec{R}^m) = \text{rot}_{\vec{\rho}^m} \vec{A}$$

(Dans les dérivations, \vec{R}^m est considéré comme un vecteur constant).

Nous aurons surtout besoin des valeurs des champs à l'origine O_m de la maille m ($\vec{\rho}^m = \vec{0}$) et nous poserons

$$\begin{aligned}
 \vec{E}(t; \vec{R}^m) = \vec{E}(\vec{0}, t; \vec{R}^m) &= -\frac{1}{c} \left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right)_{O_m} = \vec{E}_0 \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} \\
 &\quad + \vec{E}_0^* \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t} \quad (10'-1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \vec{B}(t; \vec{R}^m) = \vec{B}(\vec{0}, t; \vec{R}^m) &= (\text{rot}_{\vec{\rho}^m} \vec{A})_{O_m} = \vec{B}_0 \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} \\
 &\quad + \vec{B}_0^* \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t} \quad (10'-2)
 \end{aligned}$$

d) Envisageons maintenant l'action de cette onde sur les particules (noyaux et électrons) localisées dans la maille m. Elle peut être décrite à partir de l'hamiltonien perturbé

$$H_m = \sum_n \frac{1}{2\pi_n} (\vec{p}_n^m - \frac{e_n}{c} \vec{A}_n^m)^2 + \sum_n e_n \hat{\phi}_n^m + \sum_j \left\{ \frac{1}{2\pi} (\vec{p}_j^m - \frac{e}{c} \vec{A}_j^m)^2 - \frac{e\hbar}{\pi c} \vec{S}_j \cdot \text{rot} \vec{A} \right\} + \sum_j e \phi_j + V \quad (11)$$

\vec{A}_j^m symbolise la fonction $\vec{A}(\vec{p}_j^m, t; \vec{R}^m)$.

L'indice n indique un noyau de masse π_n , de charge e_n et de quantité de mouvement \vec{p}_n^m ; l'indice j désigne un électron de charge e (prise en valeur algébrique), de masse π et de quantité de mouvement \vec{p}_j^m .

Nous négligeons les termes de spin du noyau, mais nous tenons compte du spin de l'électron par l'intermédiaire de l'opérateur \vec{S}_j .

En développant l'hamiltonien (11), compte tenu de (8) et (9), des définitions (10) et en ne gardant que les termes nécessaires à l'étude du P.R.N., on obtient l'hamiltonien

$$H_m = H_m^{(0)} + H_m^{(1)} \quad (12)$$

avec

$$H_m^{(0)} = \sum_n \frac{1}{2\pi_n} \vec{p}_n^m{}^2 + \sum_j \frac{1}{2\pi} \vec{p}_j^m{}^2 + V \quad (12-1)$$

$$H_m^{(1)} = - \vec{\mu}_m^e \cdot \vec{G}(t, \vec{R}^m) - \mu_m^b \cdot \vec{B}(t, \vec{R}^m) - \vec{q}_m : (\vec{\nabla} \otimes \vec{E})_{O_m} \quad (12-2)$$

Dans cette expression, on a introduit des opérateurs définis à partir de l'origine O_m

- l'opérateur moment dipolaire électrique de la maille m

$$\vec{\mu}_m^e = \sum_n e_n \vec{p}_n^m + \sum_j e \vec{p}_j^m \quad (13-1)$$

- l'opérateur moment dipolaire magnétique de la maille m non perturbée

$$\mu_m^b(o) = \sum_n \frac{e_n}{2\pi n c} (\vec{\rho}_n^m \wedge \vec{p}_n^m) + \frac{e}{2\pi c} \sum_j (\vec{\rho}_j^m \wedge \vec{p}_j^m + 2 \hbar \vec{S}_j) \quad (13-2)$$

- l'opérateur moment quadrupolaire électrique de la maille m

$$\vec{q}_m^* = \frac{1}{2} \sum_n e_n (\vec{\rho}_n^m \otimes \vec{\rho}_n^m) + \frac{1}{2} e \sum_j (\vec{\rho}_j^m \otimes \vec{\rho}_j^m) \quad (13-3)$$

D'autre part, le gradient du champ électrique vaut

$$\begin{aligned} (\vec{\nabla} \otimes \vec{\mathcal{E}})_{0_m} &= - \frac{1}{c} \left[\vec{\nabla} \otimes \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right]_{0_m} \\ &= - \frac{e}{c} \left[(\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} \right. \\ &\quad \left. + (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t} \right] \quad (14) \end{aligned}$$

3° Définition d'un élément de volume classique.

a) Pour comparer les résultats de l'étude quantique aux équations de MAXWELL, c'est-à-dire pour faire le lien entre la description microscopique (moléculaire) du cristal et sa description macroscopique (au sens de la théorie des milieux continus), il faut définir les champs électrique, magnétique et les excitations correspondantes dans ce que H.A. LORENTZ [6], L. ROSENFELD [28] et d'autres auteurs appellent un "volume infiniment petit physique" (au sens macroscopique du terme), ce que l'on peut aussi appeler un élément de volume classique, c'est-à-dire un élément ΔV dans lequel les champs macroscopiques ne fluctuent pas trop vite et peuvent être considérés comme ayant chacun une valeur "locale" bien définie, celle qui figure dans les équations macroscopiques de MAXWELL.

b) Dans la suite de l'étude quantique, nous verrons qu'il faut calculer des moyennes quantiques d'opérateur G de la forme

$$\langle \Psi_c | G | \Psi_c \rangle \quad (15)$$

Dans les cas qui nous intéressent, l'opérateur G peut être écrit comme la somme d'opérateurs G_m relatifs à chacune des M mailles appartenant au volume ΔV . Il convient toutefois de remarquer que l'opérateur G_m peut avoir une valeur qui dépend de la position de la maille m

$$G = \sum_m G_m(0)$$

En vertu de (4) et de la condition de normalisation $\langle \Psi_m | \Psi_m \rangle = 1$, la moyenne (15) peut être écrite

$$\langle \Psi_c | G | \Psi_c \rangle = \sum_m \langle \Psi_m | G_m(0) | \Psi_m \rangle \quad (16)$$

Comme nous le verrons, compte tenu de l'ordre de perturbation nécessaire à notre étude, les moyennes de type (16) peuvent être écrites

$$\begin{aligned} \sum_m \langle \Psi_m | G_m(0) | \Psi_m \rangle = \sum_m \left\{ \langle \Psi_m^{(0)} | G_m(0) | \Psi_m^{(0)} \rangle \right. \\ \left. + \langle \Psi_m^{(1)} | G_m(0) | \Psi_m^{(0)} \rangle + \langle \Psi_m^{(0)} | G_m(0) | \Psi_m^{(1)} \rangle \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

où $\Psi_m^{(0)}$ est une fonction qui a la même forme dans toute maille, tandis que $\Psi_m^{(1)}$ est une fonction qui varie d'une maille à l'autre.

Pour être plus précise, choisissons une maille origine m_a . Une maille m est repérée par rapport à l'origine O_a de m_a par un vecteur ($\vec{R}^m = \vec{R}^a + \vec{R}^{am}$)

$$\vec{R}^{am} = n_1 \vec{R}_1 + n_2 \vec{R}_2 + n_3 \vec{R}_3$$

où $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3$ sont les trois vecteurs de base du cristal et n_1, n_2, n_3 des nombres entiers.

L'équation déterminant la fonction $\Psi_m^{(1)}$ (voir plus loin) montre que l'on a la relation ($\varepsilon = \pm 1$)

$$\Psi_m^{(1)} = \sum_{\varepsilon} \psi_a^{(1)\varepsilon} \exp[-i\varepsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^{am}] e^{i(\varepsilon\omega - \omega_0)t} \quad (18)$$

et l'on voit que

$$\Psi_a^{(1)} = \sum_{\epsilon} \psi_a^{(1)\epsilon} e^{i\epsilon(\omega - \omega_0)t}$$

est la fonction correspondant à la maille origine m_a

c) Cas du moment dipolaire électrique

Comme cela est précisé dans l'appendice A, puisque chaque maille est neutre dans le cas d'un cristal moléculaire, le moment dipolaire électrique du cristal ou de ΔV défini par rapport à une origine 0 est égal à la somme des moments de maille définis par rapport à une origine 0_m propre à chaque maille et choisie de façon que ces origines se déduisent les unes des autres dans une translation du réseau.

En sommant sur $M = (2N + 1)^3$ mailles situées dans le volume ΔV symétriquement par rapport à la maille origine, on peut donc écrire

$$\sum_{m=1}^{(2N+1)^3} \left\{ \langle \psi_m^{(0)} | \vec{\mu}_m^e | \psi_m^{(1)} \rangle + \langle \psi_m^{(1)} | \vec{\mu}_m^e | \psi_m^{(0)} \rangle \right\} =$$

$$\left\{ \langle \psi_a^{(0)} | \vec{\mu}_a^e | \psi_a^{(1)} \rangle + \langle \psi_a^{(1)} | \vec{\mu}_a^e | \psi_a^{(0)} \rangle \right\} \times$$

$$\sum_{n_1=-N}^N \sum_{n_2=-N}^N \sum_{n_3=-N}^N \exp [i (n_1 \vec{k} \cdot \vec{R}_1 + n_2 \vec{k} \cdot \vec{R}_2 + n_3 \vec{k} \cdot \vec{R}_3)]$$

$$= \left\{ \langle \psi_a^{(0)} | \vec{\mu}_a^e | \psi_a^{(1)} \rangle + \langle \psi_a^{(1)} | \vec{\mu}_a^e | \psi_a^{(0)} \rangle \right\} \prod_{u=1,2,3} L_u \quad (19)$$

en posant $L_u = \sum_{n=-N}^N \exp (in a_u)$, $a_u = \vec{k} \cdot \vec{R}_u$

Le facteur L_u est facile à calculer

$$L_u = \sum_{n=-N}^N [\exp (ia_u)]^n =$$

$$\frac{1 - \exp [i (N + 1) a_u]}{1 - \exp (ia_u)} + \frac{1 - \exp [-i (N + 1) a_u]}{1 - \exp (-ia_u)} - 1$$

Nous avons déjà indiqué que a_u est faible.

En effet, nous pouvons le prendre de l'ordre de 10^{-3}

$$a_u = \vec{k} \cdot \vec{R}_u \sim 2\pi \frac{R}{\lambda}$$

De manière un peu plus précise, en prenant pour longueur d'onde une valeur moyenne du domaine optique ($\lambda = 6\ 000 \text{ \AA}$) et en choisissant pour R une valeur proche de la dimension d'une maille ($1 \text{ \AA} < R < 10 \text{ \AA}$), on voit que l'on a

$$10^{-3} < a_u < 10^{-2}$$

Si nous prenons un volume ΔV tel que N soit compris entre 10 et 100, nous avons alors

$$Na_u \sim \frac{1}{10}$$

d'où

$$\exp(iea_u) \sim 1 + iea_u$$

$$\exp(i\epsilon(N+1)a_u) \sim 1 + i\epsilon(N+1)a_u$$

Le facteur L_u a donc pour valeur

$$L_u \sim 2N + 1 \tag{20}$$

Ce résultat indique que, dans un volume comprenant suivant les dimensions des mailles, entre environ $8 \cdot 10^3$ et $8 \cdot 10^6$ mailles, le champ électromagnétique de l'onde lumineuse peut être considéré comme constant et égal à la valeur qu'il possède dans la maille "centrale" m_a . C'est cet élément de volume ΔV (indiqué ΔV_a ou ΔV_m s'il est nécessaire de le localiser au sein du cristal fini) que nous pouvons choisir comme "élément de volume classique" au sens indiqué plus haut.

On voit, d'autre part, que l'approximation dipolaire, utilisée primitivement dans une maille, peut être étendue au volume ΔV .

On peut donc écrire, d'après (19)

$$\sum_{m=1}^M \langle \psi_m | \vec{\mu}_m^e | \psi_m \rangle = M \langle \psi_a | \vec{\mu}_a^e | \psi_a \rangle \quad (21)$$

où $\langle \psi_a | \vec{\mu}_a^e | \psi_a \rangle$ est une fonction qui dépend de la position de la maille m_a dans le cristal par l'intermédiaire du facteur $\exp(i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^a)$.

d) Cas des moments quadrupolaire électrique et dipolaire magnétique.

Le moment quadrupolaire ne peut être ramené à la somme de moments identiques. D'après l'appendice A, on a

$$\vec{q} = \sum_m \vec{q}_m + \sum_m (\vec{R}^m \otimes \vec{\mu}_m^e)$$

on a donc

$$\begin{aligned} & \sum_{m=1}^{(2N+1)^3} \left\{ \langle \psi^{(0)}_m | \vec{q}_m | \psi^{(1)}_m \rangle + \langle \psi^{(1)}_m | \vec{q}_m | \psi^{(0)}_m \rangle \right\} = \\ & \left\{ \langle \psi^{(0)}_a | \vec{q}_a | \psi^{(1)}_a \rangle + \langle \psi^{(1)}_a | \vec{q}_a | \psi^{(0)}_a \rangle \right\} \prod_{u=1,2,3} L_u \\ & + 2 \sum_{\epsilon} \sum_{u=1}^3 n_u \sum_{n=N}^N \\ & \left\{ \langle \psi^{(0)}_a | \vec{\mu}_a^e | \psi^{(1)\epsilon}_a \rangle e^{i(\epsilon\omega - \omega_0)t} n_u \vec{R}_u \exp(-i\epsilon n_u \vec{k} \cdot \vec{R}_u) \prod_{u' \neq u} L_{u'}^{-\epsilon} \right. \\ & \left. + \langle \psi^{(1)\epsilon}_a | \vec{\mu}_a^e | \psi^{(0)}_a \rangle e^{-i(\epsilon\omega - \omega_0)t} n_u \vec{R}_u \exp(i\epsilon n_u \vec{k} \cdot \vec{R}_u) \prod_{u' \neq u} L_{u'}^{\epsilon} \right\} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\text{avec } L_u^{\epsilon} = \sum_{n=N}^N \exp(i\epsilon n a_u) = L_u^{-\epsilon}$$

Le calcul de $\prod_u L_u$ a été fait au paragraphe précédent.

Il faut maintenant évaluer des termes du type

$$\sum_{n_1=-N}^N n_1 \vec{R}_1 \exp (i n_1 \vec{k} \cdot \vec{R}_1) = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \sum_{n_1=-N}^N \exp (i n_1 \vec{k} \cdot \vec{R}_1) \quad (23)$$

Si nous choisissons l'axe des x selon \vec{R}_1 , il suffit de calculer

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial k_x} \sum_{n_1=-N}^N \exp (i n_1 k_x R_1) =$$

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial k_x} \left\{ \frac{1 - \exp i (N + 1) k_x R_1}{1 - \exp (i k_x R_1)} + \frac{1 - \exp (-i) (N + 1) k_x R_1}{1 - \exp (-i k_x R_1)} - 1 \right\}$$

or on a

$$\frac{\partial}{\partial k_x} \frac{1 - \exp i (N + 1) k_x R_1}{1 - \exp (i k_x R_1)} =$$

$$\frac{-i (N + 1) R_1 \exp (i (N + 1) k_x R_1) [1 - \exp (i k_x R_1)] + i R_1 \exp (i k_x R_1) [1 - \exp (i (N + 1) k_x R_1)]}{[1 - \exp (i k_x R_1)]^2}$$

En développant les exponentielles jusqu'aux termes en k_x^2 , nous obtenons

d'une part

$$\frac{\partial}{\partial k_x} \frac{1 - \exp [i (N + 1) k_x R_1]}{1 - \exp [i k_x R_1]} = \frac{i}{2} N (N + 1) R_1$$

D'autre part

$$\frac{\partial}{\partial k_x} \frac{1 - \exp [(-i) (N + 1) k_x R_1]}{1 - \exp [(-i) k_x R_1]} = - \frac{i}{2} N (N + 1) R_1$$

Aussi au 1er ordre près en k_x , l'expression (23) est nulle et nous en déduisons donc que, même pour l'opérateur moment quadrupolaire, l'expression (22) peut être ramenée à une somme sur les moments quadrupolaires de maille

$$\begin{aligned}
 & \sum_{m=1}^{(2N+1)^3} \left\{ \langle \psi_m^{(0)} | \vec{q}_m | \psi_m^{(1)} \rangle + \langle \psi_m^{(1)} | \vec{q}_m | \psi_m^{(0)} \rangle \right\} = \\
 & (2N+1)^3 \left\{ \langle \psi_a^{(0)} | \vec{q}_a | \psi_a^{(1)} \rangle + \langle \psi_a^{(1)} | \vec{q}_a | \psi_a^{(0)} \rangle \right\} \quad (24)
 \end{aligned}$$

Le cas du moment dipolaire magnétique est semblable au cas du moment quadrupolaire électrique, en effet (Voir Appendice A)

$$\vec{\mu}^b(0) = \sum_m \vec{\mu}_m^b(0) + \sum_m \vec{R}^m \wedge \sum_{\alpha=1}^{K_m} g_{m\alpha} \vec{p}_\alpha^m$$

on a alors

$$\begin{aligned}
 & \sum_{m=1}^{(2N+1)^3} \left\{ \langle \psi_m^{(0)} | \mu_m^b(0) | \psi_m^{(1)} \rangle + \langle \psi_m^{(1)} | \mu_m^b(0) | \psi_m^{(0)} \rangle \right\} = \\
 & (2N+1)^3 \left\{ \langle \psi_a^{(0)} | \mu_a^b(0) | \psi_a^{(1)} \rangle + \langle \psi_a^{(1)} | \mu_a^b(0) | \psi_a^{(0)} \rangle \right\} \quad (25)
 \end{aligned}$$

e) Les équations (21, 24, 25) nous permettent d'introduire la notion classique de densité locale (volumique) $g(\vec{R}^a, t)$ relative à la grandeur G . En effet, on peut écrire de manière générale

$$g(\vec{R}^a, t) = \frac{M}{\Delta V} \langle \psi_a | G_a | \psi_a \rangle \quad (26)$$

Pour la comparaison avec la théorie classique de MAXWELL, $g(\vec{R}^a, t)$ peut être traitée comme une fonction continue de la position \vec{R}^a (alors notée \vec{R}) et du temps t .

Comme $\Delta V = Mv$ (v volume d'une maille élémentaire), ceci revient à poser

$$g(\vec{R}^a, t) = \frac{1}{v} \langle \psi_a | G_a | \psi_a \rangle \quad (26')$$

ou encore

$$g(\vec{R}^a, t) = \mathcal{N} \langle \psi_a | G_a | \psi_a \rangle \quad (26'')$$

avec \mathcal{N} nombre de mailles par unité de volume.

III- ETUDE QUANTIQUE D'UNE MAILLE

Les résultats du paragraphe II montrent que nous pouvons nous borner à calculer des éléments matriciels comportant uniquement des grandeurs (opérateurs et fonctions) relatives à une maille quelconque du cristal, c'est-à-dire utiliser les définitions (12) et (13). Au moins à titre temporaire, nous pouvons alléger les notations en supprimant l'indice m des symboles figurant dans (12) et (13).

1° Fonction d'onde de la maille perturbée.

a) Développement de la fonction d'onde.

Nous écrivons la fonction d'onde de la maille perturbée par l'onde la plus neuve en utilisant le procédé habituel de la méthode de variation perturbative [19], c'est-à-dire en développant suivant les puissances des divers paramètres de perturbation, soit pour les besoins de notre étude

$$\Psi(\vec{\rho}_n, \vec{\rho}_j, t) = \Psi^{(0)}(\vec{\rho}_n, \vec{\rho}_j, t) + \Psi^{(1)}(\vec{\rho}_n, \vec{\rho}_j, t) \quad (27)$$

($\vec{\rho}_n$ symbolise les rayons vecteurs des noyaux, $\vec{\rho}_j$ ceux des électrons de la maille considérée, mesurés à partir de l'origine choisie dans cette maille. De façon symbolique, nous noterons $\Psi(\vec{\rho}_n, \vec{\rho}_j, t) = \Psi(\vec{\rho}, t)$.)

Nous supposons que le système est perturbé à partir de son état fondamental d'énergie $E_0^0 = \hbar\omega_0$ et nous pouvons écrire

$$\Psi^{(0)}(\vec{\rho}; t) = \psi_0^{(0)}(\vec{\rho}) e^{-i\omega_0 t} \quad (28-1)$$

avec
$$\hbar\omega_0 \psi_0^{(0)} = H^{(0)} \psi_0^{(0)} \quad (28-1')$$

$$\Psi^{(1)}(\vec{\rho}; t) = \vec{F}_1^+(\vec{\rho}) \cdot \vec{G}_0^+ \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i(\omega - \omega_0)t}$$

$$\begin{aligned}
 & + \vec{F}_1^+ (\vec{\rho}) \cdot \vec{G}_0^{*+} \exp (i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i(\omega + \omega_0) t} \\
 & + \vec{F}_2^+ (\vec{\rho}) \cdot \vec{B}_0^+ \exp (-i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i(\omega - \omega_0) t} \\
 & + \vec{F}_2^- (\vec{\rho}) \cdot \vec{B}_0^{*-} \exp (i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i(\omega + \omega_0) t} \\
 & + \vec{y}^+ (\vec{\rho}) : (\vec{V} \otimes \vec{G})_0^+ \exp (-i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{i(\omega - \omega_0) t} \\
 & + \vec{y}^- (\vec{\rho}) : (\vec{V} \otimes \vec{G})_0^{*-} \exp (i \vec{k} \cdot \vec{R}) e^{-i(\omega + \omega_0) t}
 \end{aligned}$$

(28-2)

b) Conditions de normalisation.

Les vecteurs \vec{F}_1^\pm , \vec{F}_2^\pm et le tenseur \vec{y}^\pm ($\pm = \pm 1$) doivent satisfaire à certaines conditions pour que la fonction d'onde du système perturbé soit normalisée à l'unité

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

En utilisant (28) et en tenant compte de l'égalité $\langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle = 1$, on obtient les relations suivantes *

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

(29-1)

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

(29-2)

$$\langle \psi_0^{(0)*} \vec{y}^+ \rangle + \langle \vec{y}^- * \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \psi_0^{(0)*} \vec{y}^- \rangle + \langle \vec{y}^+ * \psi_0^{(0)} \rangle = 0$$

(29-3)

* Nous poserons $\langle \alpha^* \beta \rangle = \int \alpha^* (\vec{\rho}) \beta (\vec{\rho}) d\rho$

c) Equations d'évolution.

La fonction d'onde $\Psi(\vec{\rho}, t)$ doit être solution de l'équation d'évolution

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{\rho}, t)}{\partial t} = H\Psi(\vec{\rho}, t)$$

En séparant les différents ordres, nous obtenons

- à l'ordre zéro
=====

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^{(0)}}{\partial t} = H^{(0)} \Psi^{(0)} \quad (30-1)$$

- à l'ordre un
=====

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^{(1)}}{\partial t} = H^{(0)} \Psi^{(1)} + H^{(1)} \Psi^{(0)} \quad (30-2)$$

Cette équation doit être vérifiée quel que soit t. Ceci nous permet d'écrire en vertu de (12) et de (28-2) ($\epsilon = \pm 1$)

$$-\hbar(\epsilon\omega - \omega_0) \vec{F}_1^\epsilon - H^{(0)} \vec{F}_1^\epsilon + \vec{\mu}^e \psi_0^{(0)} = 0 \quad (31-1)$$

$$-\hbar(\epsilon\omega - \omega_0) \vec{F}_2^\epsilon - H^{(0)} \vec{F}_2^\epsilon + \vec{\mu}^b \psi_0^{(0)} = 0 \quad (31-2)$$

$$-\hbar(\epsilon\omega - \omega_0) \vec{F}_y^\epsilon - H^{(0)} \vec{F}_y^\epsilon + \vec{F}_q \psi_0^{(0)} = 0 \quad (31-3)$$

2° Calcul de la moyenne quantique des moments dipolaires électrique et magnétique et du moment quadrupolaire électrique.

a) Cas du moment dipolaire électrique.

Lorsque la maille élémentaire étudiée se trouve dans l'état décrit par la fonction d'onde $\Psi(\vec{\rho}, t)$, la valeur observable du moment dipolaire électrique $\vec{\mu}^e$ est fournie par la moyenne quantique

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle = \langle \Psi | \vec{\mu}^e | \Psi \rangle \quad (32)$$

d'où, en utilisant le développement (28) de Ψ , on obtient

- à l'ordre zéro, le moment électrique permanent (qui est nul pour un cristal non polaire)

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | \vec{\mu}^e | \Psi^{(0)} \rangle \quad (32-1)$$

- à l'ordre un

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}^e \rangle^{(1)} &= \langle \Psi^{(0)} | \vec{\mu}^e | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \vec{\mu}^e | \Psi^{(0)} \rangle \\ &= 2 \operatorname{Re} \langle \Psi^{(0)} | \vec{\mu}^e | \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (32-2)$$

En introduisant la relation (28), l'égalité (32-2) devient

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}^e \rangle^{(1)} &= \overset{\pm}{\alpha}' \cdot \overset{\pm}{G} + \frac{\overset{\pm}{\alpha}''}{\omega} \cdot \frac{\partial \overset{\pm}{G}}{\partial t} \\ &+ \overset{\pm}{\beta}' \cdot \overset{\pm}{B} + \frac{\overset{\pm}{\beta}''}{\omega} \cdot \left(\frac{\partial \overset{\pm}{B}}{\partial t} \right) \\ &+ \overset{\pm}{X}' : (\vec{\nabla} \otimes \overset{\pm}{G}) + \frac{\overset{\pm}{X}''}{\omega} : \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \otimes \overset{\pm}{G}) \end{aligned} \quad (33)$$

En posant

$$\overset{\pm}{\alpha}' = \operatorname{Re} \langle \psi_o^{(0)*} | \vec{\mu}^e \otimes (\overset{\pm}{F}_1^+ + \overset{\pm}{F}_1^-) \rangle \quad (34-1)$$

$$\overset{\pm}{\alpha}'' = \operatorname{Im} \langle \psi_o^{(0)*} | \vec{\mu}^e \otimes (\overset{\pm}{F}_1^+ - \overset{\pm}{F}_1^-) \rangle \quad (34-2)$$

$$\overset{\pm}{\beta}' = \operatorname{Re} \langle \psi_o^{(0)*} | \vec{\mu}^e \otimes (\overset{\pm}{F}_2^+ + \overset{\pm}{F}_2^-) \rangle \quad (34-3)$$

$$\overset{\pm}{\beta}'' = \operatorname{Im} \langle \psi_o^{(0)*} | \vec{\mu}^e \otimes (\overset{\pm}{F}_2^+ - \overset{\pm}{F}_2^-) \rangle \quad (34-4)$$

$$\overset{\pm}{X}' = \operatorname{Re} \langle \psi_o^{(0)*} | \vec{\mu}^e \otimes (\overset{\pm}{y}^+ + \overset{\pm}{y}^-) \rangle \quad (34-5)$$

Nous utilisons, pour les contractions des tenseurs, les conventions préconisées par l'Union Internationale de Physique pure et appliquée : par ex.

$$\overset{\pm}{A} : (\vec{b} \otimes \vec{c}) = A_{uvw} b_w c_v$$

$$\chi'' = \text{Im} \langle \psi_{\mathbf{o}}^{(\mathbf{o})} \cdot \vec{\mu}^e \otimes (\vec{y}^+ - \vec{y}^-) \rangle \quad (34-6)$$

Si la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{o}}^{(\mathbf{o})}$ est choisie réelle, comme cela est possible pour les molécules diamagnétiques, on voit facilement que les tenseurs α'' , β' et χ'' sont nuls.

b) Cas du moment dipolaire magnétique.

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

$$\vec{\mu}_{\mu}^b = \vec{\mu}_{\mu}^b(\mathbf{o}) + \vec{\mu}_{\mu}^b(\mathbf{l}) \quad (35-1)$$

avec l'opérateur moment permanent :

$$\vec{\mu}_{\mu}^b(\mathbf{o}) = \sum_n \frac{e_n}{2\pi n c} (\vec{\rho}_n^m \wedge \vec{p}_n^m) + \frac{e}{2\pi c} \sum_j (\vec{\rho}_j^m \wedge \vec{p}_j^m + 2\hbar \vec{S}_j) \quad (35-2)$$

et l'opérateur moment induit :

$$\vec{\mu}_{\mu}^b(\mathbf{l}) = - \sum_n \frac{e_n^2}{2\pi n c^2} \vec{\rho}_n^m \wedge \vec{\mathcal{A}}(\vec{\rho}_n^m, t; \vec{R}^m) - \frac{e}{2\pi c} \sum_j \vec{\rho}_j^m \wedge \vec{\mathcal{A}}(\vec{\rho}_j^m, t; \vec{R}^m) \quad (35-3)$$

A l'aide de l'expression (8), nous obtenons (en repérant les électrons et les noyaux par un indice unique j')

$$\vec{\mu}_{\mu}^b(\mathbf{l}) = \sum_{j'} \frac{e_{j'}^2}{4\pi_{j'} c^2} \left\{ \vec{\rho}_{j'} \otimes \vec{\rho}_{j'} - (\vec{\rho}_{j'} \cdot \vec{\rho}_{j'}) \vec{\delta} \right\} \cdot \vec{\mathcal{B}}(t, \vec{R}^m)$$

La moyenne quantique du moment dipolaire magnétique est alors de la forme

$$\langle \vec{\mu}_{\mu}^b \rangle = \langle \vec{\mu}_{\mu}^b \rangle(\mathbf{o}) + \langle \vec{\mu}_{\mu}^b \rangle(\mathbf{l}) \quad (36)$$

avec le moment permanent (nul pour les substances diamagnétiques)

$$\langle \vec{\mu}^b \rangle^{(0)} = \langle \psi^{(0)} | \vec{\mu}^b(0) | \psi^{(0)} \rangle \quad (36-1)$$

et le moment magnétique induit*

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}^b \rangle^{(1)} &= \langle \psi^{(0)} | \vec{\mu}^b(0) | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \vec{\mu}^b(0) | \psi^{(0)} \rangle \\ &+ \langle \psi^{(0)} | \vec{\mu}^b(1) | \psi^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (36-2)$$

A l'aide de l'expression (28), nous obtenons, en ne gardant que les termes nécessaires à l'étude du P.R.N.

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}^b \rangle^{(1)} &= \vec{\alpha}' \cdot \vec{\mathcal{G}} + \frac{1}{\epsilon} \vec{\alpha}'' \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{G}}}{\partial t} \\ &+ \vec{\alpha}' \cdot \vec{\mathcal{B}} + \frac{1}{\epsilon} \vec{\alpha}'' \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{B}}}{\partial t} \end{aligned} \quad (37)$$

En posant

$$\vec{\alpha}' = \text{Re} \langle \psi_0^{(0)*} | \vec{\mu}^b(0) \otimes (\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^-) \rangle \quad (38-1)$$

$$\vec{\alpha}'' = \text{Im} \langle \psi_0^{(0)*} | \vec{\mu}^b(0) \otimes (\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^-) \rangle \quad (38-2)$$

$$\begin{aligned} \vec{\alpha}' &= \text{Re} \langle \psi_0^{(0)*} | \vec{\mu}^b(0) \otimes (\vec{F}_2^+ + \vec{F}_2^-) \rangle \\ &+ \sum_{j'} \frac{e_{j'}^2}{4\pi_{j'} c^2} \langle \psi_0^{(0)*} | \vec{\rho}_{j'}^+ \otimes \vec{\rho}_{j'}^+ - (\vec{\rho}_{j'}^+ \cdot \vec{\rho}_{j'}^+) \vec{\delta} | \psi_0^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (38-3)$$

$$\vec{\alpha}'' = \text{Im} \langle \psi_0^{(0)*} | \vec{\mu}^b(0) \otimes (\vec{F}_2^+ - \vec{F}_2^-) \rangle \quad (38-4)$$

Remarque En adoptant un mode de raisonnement analogue à celui du paragraphe (II-3 - d), il est possible de montrer que l'expression de la moyenne quantique du moment dipolaire magnétique induit $\langle \psi^{(0)} | \vec{\mu}^b(1) | \psi^{(0)} \rangle$ calculée sur le volume ΔV s'exprime en fonction de la moyenne quantique du moment induit d'une maille.

Si la fonction d'onde $\psi^{(0)}$ est réelle, $\vec{\sigma}'$ et $\vec{\xi}''$ sont nuls.

c) Cas du moment quadrupolaire électrique.

La moyenne quantique du moment quadrupolaire électrique est de la forme

$$\langle \vec{q} \rangle = \langle \vec{q} \rangle^{(0)} + \langle \vec{q} \rangle^{(1)} \quad (39)$$

avec, à l'ordre zéro, le moment quadrupolaire permanent

$$\langle \vec{q} \rangle^{(0)} = \langle \psi^{(0)} | \vec{q} | \psi^{(0)} \rangle \quad (39-1)$$

à l'ordre (1), le moment quadrupolaire induit

$$\begin{aligned} \langle \vec{q} \rangle^{(1)} &= \langle \psi^{(0)} | \vec{q} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \vec{q} | \psi^{(0)} \rangle \\ &= 2\text{Re} \langle \psi^{(0)} | \vec{q} | \psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (39-2)$$

Le développement (28) de la fonction d'onde permet d'écrire, en ne conservant que les termes utiles pour l'étude du P.R.N.

$$\langle \vec{q} \rangle^{(1)} = \vec{v}' \cdot \vec{G} + \frac{\vec{\xi}''}{\omega} \cdot \frac{\partial \vec{G}}{\partial t} \quad (40)$$

En posant

$$\vec{v}' = \text{Re} \langle \psi^{(0)*} | \vec{q} \otimes (\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^-) \rangle \quad (41-1)$$

$$\vec{v}'' = \text{Im} \langle \psi^{(0)*} | \vec{q} \otimes (\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^-) \rangle \quad (41-2)$$

Si la fonction d'onde $\psi^{(0)}$ est réelle, le tenseur \vec{v}'' est nul.

3° Propriétés de symétrie des tenseurs moléculaires et relations entre eux.

Les tenseurs introduits par les définitions (34), (38) et (41) sont des tenseurs moléculaires (ou matériels) qui dépendent de la nature du cristal étudié mais non du champ électromagnétique qui lui est appliqué. Ils possèdent, en général, certaines propriétés de symétrie que nous allons rappeler ou établir ; d'autre part, ils ne sont pas tous indépendants les uns des autres et nous allons montrer quelles relations existent entre certains d'entre eux.

a) Propriétés de symétrie des tenseurs moléculaires.

Rappelons d'abord, pour mémoire, les relations bien connues

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha'_{uv} = \alpha'_{vu} \end{array} \right. \quad (42-1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha''_{uv} = -\alpha''_{vu} \end{array} \right. \quad (42-2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi'_{uv} = \xi'_{vu} \end{array} \right. \quad (42-3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi''_{uv} = -\xi''_{vu} \end{array} \right. \quad (42-4)$$

D'autre part, l'opérateur \ddagger étant symétrique, d'après l'expression (41), nous avons

$$\left\{ \begin{array}{l} v'_{uvw} = v'_{vuw} \end{array} \right. \quad (43-1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v''_{uvw} = v''_{vuw} \end{array} \right. \quad (43-2)$$

L'équation (31-3) permet de montrer facilement que la fonction tensorielle $\ddagger y^\epsilon$ est symétrique. Soit

$$y^\epsilon_{uv} = y^\epsilon_{vu}$$

Nous en déduisons immédiatement d'après les expressions (34-5) et (34-6)

$$\left\{ \begin{array}{l} X'_{uvw} = X'_{uwv} \\ X''_{uvw} = X''_{uwv} \end{array} \right. \quad (44-1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} X'_{uvw} = X'_{uwv} \\ X''_{uvw} = X''_{uwv} \end{array} \right. \quad (44-2)$$

b) Relations entre certains tenseurs.

α- Multiplions par $F_2^{\epsilon *}$ l'équation (31-1) relative à la direction u, et intégrons sur l'espace de configuration. Nous obtenons

$$\begin{aligned} - \hbar (\epsilon\omega - \omega_0) < F_{2v}^{\epsilon *} F_{1u}^{\epsilon} > - < F_{2v}^{\epsilon *} H_{\sigma}^{(0)} F_{1u}^{\epsilon} > \\ + < F_{2v}^{\epsilon *} \mu_u^e \psi_o^{(0)} > = 0 \end{aligned} \quad (45-1)$$

De même, multiplions par $F_{1u}^{\epsilon *}$ l'équation (31-2) relative à la direction v, intégrons et prenons la complexe conjuguée de l'expression obtenue ; il vient :

$$\begin{aligned} - \hbar (\epsilon\omega - \omega_0) < F_{2v}^{\epsilon * *} F_{1u}^{\epsilon} > - < F_{2v}^{\epsilon * *} H_{\sigma}^{(0)} F_{1u}^{\epsilon} > \\ + < \psi_o^{(0)*} \mu_v^{b(o)} F_{1u}^{\epsilon} > = 0 \end{aligned} \quad (45-2)$$

Des équations (45-1, 45-2) découle la relation

$$< F_{2v}^{\epsilon * *} \mu_u^e \psi_o^{(0)} > = < \psi_o^{(0)*} \mu_v^{b(o)} F_{1u}^{\epsilon} > \quad (46)$$

Un calcul analogue portant sur les équations (31-1) et (31-3) amène au résultat

$$< \psi_o^{(0)*} q_{vw} F_{1u}^{\epsilon} > = < y_{vw}^{\epsilon * *} \mu_u^e \psi_o^{(0)} > \quad (47)$$

β - Les expressions (46) et (47) vont nous permettre d'établir des relations entre certains tenseurs.

- En effet, d'après (34-3), nous avons

$$\beta'_{uv} = \text{Re} \langle \psi_o^{(o)*} \mu_u^e (F_{2v}^+ + F_{2v}^-) \rangle \quad (48)$$

et, d'après (38-1)

$$\sigma'_{uv} = \text{Re} \langle \psi_o^{(o)*} \mu_u^{b(o)} (F_{1v}^+ + F_{1v}^-) \rangle \quad (49)$$

La relation (46) permet alors de montrer que

$$\beta'_{uv} = \sigma'_{vu} \quad (50-1)$$

De même, nous avons

$$\beta''_{uv} = -\sigma''_{vu} \quad (50-2)$$

- De façon analogue, nous avons d'après (34-5, 41-1)

$$\chi'_{uvw} = \text{Re} \langle \psi_o^{(o)*} \mu_u^e (y_{vw}^+ + y_{vw}^-) \rangle \quad (51)$$

$$v'_{uvw} = \text{Re} \langle \psi_o^{(o)*} q_{uv} (F_{1w}^+ + F_{1w}^-) \rangle \quad (52)$$

La relation (47) permet alors d'écrire

$$\chi'_{uvw} = v'_{wvu} \quad (53-1)$$

De même, il est possible de montrer

$$\chi''_{uvw} = -v''_{wvu} \quad (53-2)$$

4° Comparaison avec les formules fournies par la théorie des perturbations.

a) Expression de certains éléments matriciels.

Désignons par $\left\{ \psi_{\ell}^0(\vec{\rho}) \right\}$ ($\ell = 0, 1, 2, \dots$) l'ensemble orthonormé complet des fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé de la maille m. Le caractère complet de cet ensemble est exprimé par la relation de fermeture

$$\sum_{\ell} \psi_{\ell}^0(\vec{\rho}) \psi_{\ell}^{0*}(\vec{\rho}') = \delta(\vec{\rho} - \vec{\rho}') \quad (54)$$

et l'on a

$$H^{(0)} \psi_{\ell}^{(0)} = \hbar \omega_{\ell} \psi_{\ell}^{(0)} \quad (55)$$

En multipliant les équations (31) par $\psi_{\ell}^{(0)*}$ et en intégrant sur l'espace de configuration, nous obtenons ($\omega_{0\ell} = \omega_0 - \omega_{\ell}$)

$$\langle \psi_{\ell}^{(0)*} \vec{F}_1^e \rangle = \frac{\langle \psi_{\ell}^{(0)*} \vec{u}^e \psi_0^{(0)} \rangle}{\hbar (\epsilon\omega - \omega_{0\ell})} \quad (56-1)$$

$$\langle \psi_{\ell}^{(0)*} \vec{F}_2^e \rangle = \frac{\langle \psi_{\ell}^{(0)*} \vec{u}^b \psi_0^{(0)} \rangle}{\hbar (\epsilon\omega - \omega_{0\ell})} \quad (56-2)$$

$$\langle \psi_{\ell}^{(0)*} \vec{F}_y^e \rangle = \frac{\langle \psi_{\ell}^{(0)*} \vec{q} \psi_0^{(0)} \rangle}{\hbar (\epsilon\omega - \omega_{0\ell})} \quad (56-3)$$

b) Comparaison avec les termes obtenus par la théorie des perturbations.

Les différentes grandeurs que nous avons calculées ont été obtenues par R.H. TERWIEL et P. MAZUR [17] à l'aide de la théorie des perturbations.

Nous pouvons comparer nos résultats (34, 38, 41) aux leurs en utilisant (54).

Ainsi par exemple, nous avons

$$\text{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \mu_e^+ \otimes (F_1^+ + F_1^-) \rangle = \sum_{\lambda} \text{Re} \langle \psi_0^{(0)*} \mu_e^+ \psi_{\lambda}^0 \rangle \otimes \langle \psi_{\lambda}^{0*} (F_1^+ + F_1^-) \rangle \quad (57)$$

L'utilisation des relations (56) conduit alors (en remplaçant \vec{B} par $-c \text{rot} \int \vec{E} dt$) à

$$\begin{aligned} \langle \mu_u^e \rangle &= 2 \text{Re} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | \mu_u^e | \lambda \rangle \langle \lambda \rangle \langle \mu_v^e | 0 \rangle > \frac{\omega_{0\lambda}}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \dot{E}_v \\ &+ 2 \text{Im} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | \mu_u^e | \lambda \rangle \langle \lambda \rangle \langle \mu_v^e | 0 \rangle > \frac{1}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \dot{E}_v \\ &- 2c \text{Im} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | \mu_u^e | \lambda \rangle \langle \lambda \rangle \langle \mu_s^b(0) | 0 \rangle > \frac{1}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \partial_w \dot{E}_v \epsilon_{swv} \\ &+ \frac{2c}{\omega^2} \text{Re} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | \mu_u^e | \lambda \rangle \langle \lambda \rangle \langle \mu_s^b(0) | 0 \rangle > \frac{\omega_{0\lambda}}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \partial_w \dot{E}_v \epsilon_{swv} \\ &+ 2 \text{Re} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | \mu_u^e | \lambda \rangle \langle \lambda \rangle \langle q_{vw} | 0 \rangle > \frac{\omega_{0\lambda}}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \partial_w \dot{E}_v \\ &+ 2 \text{Im} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | \mu_u^e | \lambda \rangle \langle \lambda \rangle \langle q_{vw} | 0 \rangle > \frac{1}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \partial_w \dot{E}_v \end{aligned} \quad (58)$$

$$\begin{aligned}
 \langle \mu_u^b \rangle = & \sum_{\lambda} \text{Re} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | \mu_u^b(0) | \lambda \rangle \langle \lambda | \mu_v^b(0) | 0 \rangle \frac{\omega_{0\lambda}}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \beta_v \\
 & + \sum_{j'} \frac{e^{j'1}}{2\pi_{j',c}^2} \left\{ \langle 0 | \rho_{j' u} \rho_{j' v} | 0 \rangle - \langle 0 | \rho_{j' s} \rho_{j' s} | 0 \rangle \delta_{uv} \right\} \beta_v^2 \\
 & + 2 \text{Im} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | \mu_u^b(0) | \lambda \rangle \langle \lambda | \mu_v^b(0) | 0 \rangle \frac{1}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \beta_v \\
 & + 2 \text{Re} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | \mu_u^b(0) | \lambda \rangle \langle \lambda | \mu_v^e | 0 \rangle \frac{\omega_{0\lambda}}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \dot{\mathcal{C}}_v \\
 & + 2 \text{Im} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | \mu_u^b(0) | \lambda \rangle \langle \lambda | \mu_v^e | 0 \rangle \frac{1}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \dot{\mathcal{C}}_v
 \end{aligned}
 \tag{59}$$

$$\begin{aligned}
 \langle q_{uv} \rangle = & 2 \text{Re} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | q_{uv} | \lambda \rangle \langle \lambda | \mu_v^e | 0 \rangle \frac{\omega_{0\lambda}}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \dot{\mathcal{C}}_v \\
 & + 2 \text{Im} \left\{ \sum_{\lambda} \langle 0 | q_{uv} | \lambda \rangle \langle \lambda | \mu_v^e | 0 \rangle \frac{1}{\hbar (\omega^2 - \omega_{0\lambda}^2)} \right\} \dot{\mathcal{C}}_v
 \end{aligned}
 \tag{60}$$

Ces expressions sont analogues à celles de R.H. TERMIEL et P. MAZUR.

IV - DEFINITION MICROSCOPIQUE DES EXCITATIONS ELECTRIQUE ET
MAGNETIQUE.

1° Détermination des équations de MAXWELL à partir des équations de LORENTZ.

A partir des équations microscopiques de H.A. LORENTZ suivant une méthode indiquée par cet auteur [6], et appliquée ensuite avec diverses modifications par L. ROSENFELD [28] et d'autres [30], [31], on établit les équations auxquelles obéissent les champs macroscopiques \vec{E} et \vec{B} . Ces équations comportent les densités de moments \vec{P} , \vec{Q} , \vec{M} en nous en tenant aux seuls termes nécessaires à notre étude. On a ainsi

$$\text{rot } \vec{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (61-1)$$

$$\text{rot } \vec{B} = \frac{1}{c} \left[\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial}{\partial t} (\vec{P} - \text{div. } \vec{Q}) + 4\pi c \text{ rot } \vec{M} \right] \quad (61-2)$$

$$\text{div } \vec{E} = 4\pi \text{ div } (\vec{P} - \text{div. } \vec{Q}) \quad (61-3)$$

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (61-4)$$

Si nous négligeons les radiations secondaires des molécules, c'est-à-dire si nous considérons que le champ microscopique est le champ de l'onde incidente, les densités de moment dipolaire électrique \vec{P} , quadrupolaire électrique \vec{Q} et dipolaire magnétique \vec{M} , dans le cas d'un cristal diamagnétique, valent d'après (26") :

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \mathcal{N} \langle \vec{\mu}^e (\vec{R}) \rangle \\ &= \mathcal{N} \frac{\vec{\mu}^e}{\alpha} \cdot \vec{E} + \frac{\mathcal{N}}{\omega} \vec{B}'' \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \mathcal{N} \frac{\vec{\mu}^e}{\chi} : (\vec{\nabla} \otimes \vec{E}) \end{aligned} \quad (62-1)$$

$$\vec{Q} = \mathcal{N} \frac{\vec{\mu}^e}{\nu} \cdot \vec{E} \quad (62-2)$$

$$\vec{M} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 \quad (62-3)$$

avec
$$\vec{M}_1 = \frac{\mathcal{N}}{\omega} \vec{\sigma}'' \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (63-1) \quad \vec{M}_2 = \mathcal{N} \vec{\xi}' \cdot \vec{B} \quad (63-2)$$

Dans ces expressions, on a remplacé la variable notée \vec{R}^a dans (26), par la variable \vec{R} qui est désormais considérée comme un vecteur variant de manière continue d'un élément de volume ΔV (ou dV) à un autre, conformément au mode de description habituel en théorie des milieux continus.

Pour pouvoir identifier les équations (61) aux équations de MAXWELL, les auteurs cités posent

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi (\vec{P} - \overrightarrow{\text{div.}} \vec{Q}) \quad (64-1)$$

$$\vec{H} = \vec{B} - 4\pi \vec{M} \quad (64-2)$$

c'est-à-dire donnent une définition microscopique des excitations électrique et magnétique.

Toutefois, l'étude de l'invariance (cf IV-3) des tenseurs matériels sous l'effet d'un changement de l'origine microscopique O_m choisie dans la maille m , nous permet de justifier le choix d'une définition de l'excitation électrique analogue à celle proposée par L. LANDAU et E. LIFCHITZ [8], soit *

$$\vec{D}' = \vec{E} + 4\pi (\vec{P}' - \overrightarrow{\text{div.}} \vec{Q}') + 4\pi c \vec{rot} \int \vec{M}_1 dt \quad (65-1)$$

Nous devons alors choisir pour l'excitation magnétique

$$\vec{H}' = \vec{B} - 4\pi \vec{M}_2 \quad (65-2)$$

* Remarque : L'examen de l'équation (65-1) permet de montrer que les termes dont nous n'avons pas tenu compte dans (37) et dans (40) sont des coefficients de $\vec{\nabla} \otimes \vec{\nabla} \otimes \vec{E}$, alors que l'explication du P.R.N. ne nécessite que le coefficient de $\vec{\nabla} \otimes \vec{E}$.

Avec des deux définitions (65), les équations (61) ont encore une forme identique à celle des équations de MAXWELL, soit en l'absence de densités de charge et de courant

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (66-1) \quad \text{div} \vec{B} = 0 \quad (66-3)$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{H}' = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}'}{\partial t} \quad (66-2) \quad \text{div} \vec{D}' = 0 \quad (66-4)$$

2° Définition des tenseurs matériels macroscopiques et propriétés de symétrie.

A partir des tenseurs moléculaires microscopiques introduits précédemment (34, 38, 41), nous définissons des tenseurs matériels macroscopiques

$$\epsilon_{M,uv} = \delta_{uv} + 4\pi \mathcal{N} \alpha'_{uv} \quad (67-1) \quad \xi_{M,uv} = \delta_{uv} - 4\pi \mathcal{N} \xi'_{uv} \quad (67-2)$$

$$\beta_{M,uv} = 4\pi \mathcal{N} \beta''_{uv} \quad (67-3) \quad \sigma_{M,uv} = 4\pi \mathcal{N} \sigma''_{uv} \quad (67-4)$$

$$\beta_{M,uvw} = \frac{c}{\omega} \beta_{M,us} \epsilon_{swv} \quad (67-5) \quad \sigma_{M,uvw} = \frac{c}{\omega} \sigma_{M,sv} \epsilon_{uws} \quad (67-6)$$

$$\chi_{M,uvw} = 4\pi \mathcal{N} \chi'_{uvw} \quad (67-7) \quad \nu_{M,uvw} = 4\pi \mathcal{N} \nu'_{uvw} \quad (67-8)$$

$$\Gamma_{uvw} = -\beta_{M,uvw} + \chi_{M,uvw} - \nu_{M,uvw} + \sigma_{M,uvw} \quad (67-9)$$

* Remarques sur les notations

1) avec la convention choisie pour définir $\nu_{M,uvw}$, nous avons

$$Q_{uw} = \frac{1}{4\pi} \nu_{M,uvw} E_v$$

2) Dans l'expression (1) de l'excitation électrique, nous notons le tenseur d'ordre 3

- $\vec{\Gamma}$ quand on choisit la définition traditionnelle de l'excitation électrique (64-1)

- $\vec{\Gamma}$ quand on prend la définition (65-1) de L. LANDAU et E. LIFCHITZ.

En tenant compte des expressions (62) des divers moments et des conventions ci-dessus, l'excitation électrique, dans un corps diamagnétique, peut être écrite

$$D'_u = \epsilon_{M,uv} E_v + \Gamma_{uvw} \partial_w E_v \quad (68-1)$$

De même, l'excitation magnétique vaut

$$H'_u = \xi_{M,uv} B_v \quad (68-2)$$

Les relations établies pour les coefficients microscopiques (42, 43, 44, 50, 53) permettent de montrer, pour les coefficients macroscopiques correspondants, les relations de symétrie suivantes :

$$\epsilon_{M,uv} = \epsilon_{M,vu} \quad (69-1) \quad \xi_{M,uv} = \xi_{M,vu} \quad (69-2)$$

$$\beta_{M,uvw} = -\beta_{M,uwv} \quad (69-3) \quad \sigma_{M,uvw} = -\sigma_{M,wvu} \quad (69-4)$$

$$\sigma_{M,uv} = -\beta_{M,vu} \quad (69-5)$$

$$\chi_{M,uvw} = \chi_{M,uwv} \quad (69-6) \quad \nu_{M,uvw} = \nu_{M,wvu} \quad (69-7)$$

$$\beta_{M,uvw} = \sigma_{M,vuw} \quad (69-8) \quad \chi_{M,uvw} = \nu_{M,vuw} \quad (69-9)$$

De ces relations, nous déduisons le caractère antisymétrique par rapport aux deux premiers indices du tenseur Γ_{uvw} responsable du P.R.N., soit

$$\Gamma_{uvw} = -\Gamma_{vuw} \quad (70)$$

Les relations de symétrie obtenues entraînent le caractère "hermitique" du tenseur caractéristique du milieu. En effet, exprimons l'excitation électrique à l'aide d'une fonction complexe

$$D'^c_u = \epsilon^c_{uv}(\omega, \vec{k}) E^c_v \quad (71)$$

$$\text{avec } \epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{M,uv}(\omega) + i \Gamma_{uvw}(\omega) k_w \quad (72)$$

Les relations de symétrie conduisent immédiatement à la relation d'hermiticité

$$\epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{vu}^{c*}(\omega, \vec{k}) \quad (73)$$

3° Etude de l'invariance dans un changement d'origine.

Il nous faut chercher maintenant si les tenseurs matériels introduits ou si seulement certains d'entre eux sont invariants par rapport à l'origine choisie pour définir le potentiel-vecteur de l'onde lumineuse perturbatrice.

Nous avons vu au chapitre II, comment on pouvait utiliser le changement de phase de cette onde lorsqu'on passe d'un point à un autre du cristal ou lorsqu'on change l'origine O -et le changement corrélatif de la fonction d'onde perturbée- pour choisir une origine O_m dans chaque maille et effectuer, à partir de O_m , un développement de type "dipolaire" du potentiel-vecteur à l'intérieur de chaque maille. Le changement d'une maille à une autre est alors exprimé par un facteur $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$ qui mesure la variation du champ électrique ou magnétique d'une maille à l'autre et laisse inchangés les tenseurs moléculaires qui apparaissent comme des "coefficients" de \vec{E} ou \vec{B} au point O_m . Ce résultat est satisfaisant car il exprime l'homogénéité physique que l'on a attribuée implicitement au cristal étudié.

Il nous reste maintenant à chercher comment les tenseurs moléculaires varient lorsque l'on effectue un changement de l'origine O_m choisie dans la maille m . Nous allons pour cela utiliser la méthode proposée par P. SMET [29] et examiner si les tenseurs définis au paragraphe (III-2) sont invariants lorsque l'origine est choisie en un autre point \vec{O}_m de la maille cristalline, tel que

$$\vec{O}_m \vec{O}_m = \vec{R}^m - \vec{R}^m = \vec{\tau} \quad (74)$$

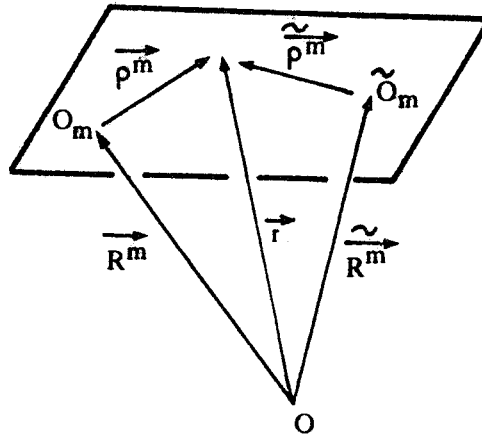


Fig. 2

a) Variation des potentiels électromagnétiques.

Il faut d'abord étudier la transformation des potentiels (8, 9) \vec{A} et $\hat{\phi}$ introduits au paragraphe (II-2).

Les nouveaux potentiels sont

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{\rho}_{j'}^{\sim}, t; \vec{R}^{\sim}) &= \frac{1}{2} \vec{\rho}_{j'}^{\sim} \cdot \left[i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}^{\sim}) e^{i\omega t} \right. \\ &\quad \left. - i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}^{\sim}) e^{-i\omega t} \right] \\ &- \frac{1}{2} \vec{\rho}_{j'}^{\sim} \cdot \left[i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}^{\sim}) e^{i\omega t} \right. \\ &\quad \left. - i (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}^{\sim}) e^{-i\omega t} \right] \end{aligned} \quad (75-1)$$

$$\begin{aligned} \phi(\vec{\rho}_j^m, t; \vec{R}^m) &= \frac{1}{c} \vec{\rho}_j^m \cdot \left[i \vec{A}_0 \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} - i \vec{A}_0^* \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t} \right] \\ &+ \frac{1}{2} \frac{1}{c} (\vec{\rho}_j^m \otimes \vec{\rho}_j^m) : \left\{ (\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} \right. \\ &\quad \left. + (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t} \right\} \end{aligned} \quad (75-2)$$

avec $\vec{\rho}_j^m = \vec{r}_j - \vec{r}$, $\vec{R}^m = \vec{\rho}_j^m - \vec{r}$ (76)

Puisque la distance $|\vec{r}|$ est de l'ordre des dimensions de la maille cristalline, nous pouvons écrire

$$\exp(i \varepsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) = (1 + i \varepsilon \vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(i \varepsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) \quad (77)$$

On peut facilement montrer que le choix d'une nouvelle origine équivaut à effectuer sur les potentiels (8, 9) \vec{A} et $\hat{\phi}$ la transformation de jauge caractérisée par la fonction Λ tel que

$$\begin{aligned} \vec{A} &= \vec{A} + \vec{\nabla}_m \Lambda_j, & \hat{\phi} &= \hat{\phi} - \frac{1}{c} \frac{\partial \Lambda_j}{\partial t} \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \Lambda_j &= \vec{r} \cdot \left[\vec{A}_0 \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} + \vec{A}_0^* \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t} \right] \\ &+ \frac{i}{2} (\vec{r} \otimes \vec{\rho}_j^m) : \left[(\vec{k} \otimes \vec{A}_0) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} \right. \\ &\quad \left. - (\vec{k} \otimes \vec{A}_0^*) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{i}{2} (\vec{\rho}_j^m, \otimes \vec{\tau}) : & \left[(\vec{k} \otimes \underline{\vec{A}}_0) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} \right. \\
 & \left. - (\vec{k} \otimes \underline{\vec{A}}_0^*) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t} \right] \\
 -\frac{i}{2} (\vec{\tau} \otimes \vec{\tau}) : & \left[(\vec{k} \otimes \underline{\vec{A}}_0) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} \right. \\
 & \left. - (\vec{k} \otimes \underline{\vec{A}}_0^*) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t} \right] \quad (78)
 \end{aligned}$$

En ne conservant que les termes d'ordre 1 par rapport au vecteur d'onde \vec{k} , les champs électrique et magnétique deviennent dans le nouveau repère si l'on tient compte de (77)

$$\begin{aligned}
 \vec{C}^{\uparrow 2} = \vec{C}^{\uparrow} - \frac{\varepsilon}{c} \vec{\tau} \cdot & \left[(\vec{k} \otimes \underline{\vec{A}}_0) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{i\omega t} \right. \\
 & \left. + (\vec{k} \otimes \underline{\vec{A}}_0^*) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}^m) e^{-i\omega t} \right] \quad (79-1)
 \end{aligned}$$

$$\vec{\nabla} \otimes \vec{C}^{\uparrow 2} = \vec{\nabla} \otimes \vec{C}^{\uparrow} \quad (79-2)$$

$$\vec{B}^{\uparrow 2} = \vec{B}^{\uparrow} \quad (79-3)$$

L'hamiltonien du système est alors de la forme

$$\vec{H} = H_0 - \vec{\mu}^e \cdot \vec{C}^{\uparrow 2} - \vec{\mu}^b(o) \cdot \vec{B}^{\uparrow 2} - \frac{\vec{\mu}}{q} : \vec{\nabla} \otimes \vec{C}^{\uparrow 2} \quad (80)$$

Les opérateurs définis par rapport à la nouvelle origine \vec{O}_m sont exprimés à partir des anciens par les relations suivantes

$$\vec{\mu}^e = \sum_n e_n \vec{\rho}_n^{\uparrow 2} + \sum_j e_j \vec{\rho}_j^{\uparrow 2} = \vec{\mu}^e - \left(\sum_n e_n + \sum_j e_j \right) \vec{\tau}$$

Repérons les noyaux et les électrons par un indice unique j'

$$\vec{\mu}^{\sim} e = \vec{\mu} e - (\sum_{j'} e_{j'}) \vec{\tau} \quad (81-1)$$

$$\begin{aligned} \vec{\mu}^{\sim} b(o) &= \sum_n \frac{e_n}{2\pi n c} (\vec{\rho}_n^{\sim} \wedge \vec{p}_n^{\sim}) + \sum_j \frac{e}{2\pi c} (\vec{\rho}_j^{\sim} \wedge \vec{p}_j^{\sim}) + 2\hbar \vec{S}_j^{\sim} \\ &= \vec{\mu}^{\sim} b(o) - \sum_{j'} \frac{e_{j'}}{2\pi j', c} (\vec{\tau} \wedge \vec{p}_{j'}^{\sim}) \end{aligned} \quad (81-2)$$

$$\begin{aligned} \vec{q}^{\sim} &= \frac{1}{2} \sum_n e_n (\vec{\rho}_n^{\sim} \otimes \vec{\rho}_n^{\sim}) + \frac{1}{2} \sum_j e (\vec{\rho}_j^{\sim} \otimes \vec{\rho}_j^{\sim}) \\ &= \vec{q} - \sum_{j'} e_{j'} (\vec{\tau} \otimes \vec{p}_{j'}^{\sim})_s + \sum_{j'} \frac{e_{j'}}{2} (\vec{\tau} \otimes \vec{\tau}) \end{aligned} \quad (81-3)$$

b) Transformation de la fonction d'onde.

Lorsque les potentiels électromagnétiques subissent une transformation de jauge de deuxième espèce $\Lambda_{j'}$, l'équation d'évolution du système demeure formellement invariante si la fonction d'onde est modifiée par une transformation de première espèce

$$\vec{\Psi} = \Psi \exp \left[\frac{ie}{\hbar c} \sum_{j'} \Lambda_{j'} \right]$$

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

$$(\Psi^{(0)} + \Psi^{(1)}) = \left\{ \vec{\Psi}^{(0)} + \vec{\Psi}^{(1)} \right\} \left\{ 1 - \frac{ie}{\hbar c} \sum_{j'} \Lambda_{j'} \right\}$$

$\Lambda_{j'}$, étant du premier ordre par rapport aux paramètres de perturbation, nous obtenons en séparant les différents ordres

$$\begin{aligned} \psi^{(0)} &= \tilde{\psi}^{(0)} \\ \psi^{(1)} &= \tilde{\psi}^{(1)} - \frac{ie}{\hbar c} \sum_{j'} \Lambda_{j'} \tilde{\psi}^{(0)} \end{aligned} \quad (82)$$

La fonction $\tilde{\psi}^{(1)}$ peut être développée en fonction de vecteurs et tenseurs \vec{F}_1^{ϵ} , \vec{F}_2^{ϵ} , y^{ϵ} et des paramètres des champs \vec{G}_0 , \vec{D}_0 , $\vec{V} \otimes \vec{G}_0$ par des formules analogues à (28-2).

En utilisant les relations (78,79) et en réunissant les termes correspondant au même paramètre de perturbation nous obtenons à partir de (82)

$$\vec{F}_1^{\epsilon} = \vec{F}_1^{\epsilon} + \frac{\epsilon}{\hbar \omega} \sum_{j'} e_{j'} \vec{\tau} \psi^{(0)} \quad (83-1)$$

$$\vec{F}_2^{\epsilon} = \vec{F}_2^{\epsilon} + \frac{i}{2\hbar c} \sum_{j'} e_{j'} (\vec{\tau} \wedge \vec{\rho}_m) \psi^{(0)} - \frac{i\epsilon\omega}{2c} \vec{\tau} \wedge \vec{F}_1^{\epsilon} \quad (83-2)$$

$$y^{\epsilon} = y^{\epsilon} + (\vec{F}_1^{\epsilon} \otimes \vec{\tau})_s + \frac{\epsilon}{2\hbar\omega} (\sum_{j'} e_{j'}) (\vec{\tau} \otimes \vec{\tau}) \psi^{(0)} \quad (83-3)$$

Les relations ci-dessus permettent de montrer que les conditions de normalisation (29) sont encore satisfaites pour les fonctions \vec{F}_1^{ϵ} , \vec{F}_2^{ϵ} , y^{ϵ}

$$\langle \psi^{(0)} | \vec{F}_1^{\epsilon} \rangle + \langle \vec{F}_1^{\epsilon} |^* \psi^{(0)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \vec{F}_1^{\epsilon} \rangle + \langle \vec{F}_1^{\epsilon} |^* \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (84-1)$$

$$\langle \psi^{(0)} | \vec{F}_2^{\epsilon} \rangle + \langle \vec{F}_2^{\epsilon} |^* \psi^{(0)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \vec{F}_2^{\epsilon} \rangle + \langle \vec{F}_2^{\epsilon} |^* \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (84-2)$$

$$\langle \psi^{(0)} | y^{\epsilon} \rangle + \langle y^{\epsilon} |^* \psi^{(0)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | y^{\epsilon} \rangle + \langle y^{\epsilon} |^* \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (84-3)$$

c) Invariance des équations d'évolution.

L'invariance de la forme de l'équation d'évolution (31-1) a été montrée par P. SMET [29]. De manière analogue, il est possible de démontrer l'invariance de (31-2). Quant à l'équation (31-3), nous pouvons montrer son invariance. En effet, en tenant compte de (81-3, 83-3), nous avons

$$\begin{aligned}
 & - \hbar (\epsilon\omega - \omega_0) \left\{ \tilde{y}^\epsilon + (\tilde{F}_1^\epsilon \otimes \overset{\sim}{\tau})_S + \frac{\epsilon}{2\hbar\omega} (\sum_{j'} e_{j'}) (\overset{\sim}{\tau} \otimes \overset{\sim}{\tau}) \psi_0^{(o)} \right\} \\
 & - H^{(o)} \left\{ \tilde{y}^\epsilon + (\tilde{F}_1^\epsilon \otimes \overset{\sim}{\tau})_S + \frac{\epsilon}{2\hbar\omega} (\sum_{j'} e_{j'}) (\overset{\sim}{\tau} \otimes \overset{\sim}{\tau}) \psi_0^{(o)} \right\} \\
 & + \left\{ \tilde{q} + \sum_{j'} e_{j'} (\overset{\sim}{\tau} \otimes \overset{\sim}{\rho}_{j'}^m)_S - \frac{1}{2} \sum_{j'} e_{j'} (\overset{\sim}{\tau} \otimes \overset{\sim}{\tau}) \right\} \psi_0^{(o)} \quad (85)
 \end{aligned}$$

Les relations (76, 81-1) permettent d'écrire

$$\sum_{j'} e_{j'} (\overset{\sim}{\tau} \otimes \overset{\sim}{\rho}_{j'}^m)_S = (\overset{\sim}{\mu}^e \otimes \overset{\sim}{\tau})_S + \sum_{j'} e_{j'} (\overset{\sim}{\tau} \otimes \overset{\sim}{\tau}) \quad (86)$$

L'équation (85) peut être alors transformée, soit :

$$\begin{aligned}
 & - \hbar (\epsilon\omega - \omega_0) \tilde{y}^\epsilon - H^{(o)} \tilde{y}^\epsilon + \tilde{q} \psi_0^{(o)} \\
 & + \left\{ \left[- \hbar (\epsilon\omega - \omega_0) \tilde{F}_1^\epsilon - H^{(o)} \tilde{F}_1^\epsilon + \overset{\sim}{\mu}^e \psi_0^{(o)} \right] \otimes \overset{\sim}{\tau} \right\}_S \\
 & - \frac{\epsilon}{2\hbar\omega} \left\{ (\sum_{j'} e_{j'}) (\hbar (\epsilon\omega - \omega_0) \psi_0^{(o)} + H^{(o)} \psi_0^{(o)}) \right\} \left\{ \overset{\sim}{\tau} \otimes \overset{\sim}{\tau} \right\} \\
 & + \frac{1}{2} (\sum_{j'} e_{j'}) (\overset{\sim}{\tau} \otimes \overset{\sim}{\tau}) \psi_0^{(o)} = 0 \quad (87)
 \end{aligned}$$

De l'invariance de la forme de l'équation d'évolution concernant \tilde{F}_1^ϵ et de la relation (28-1'), nous déduisons l'invariance de l'équation d'évolution pour \tilde{y}^ϵ

$$-\hbar (\epsilon\omega - \omega_0) \vec{y}^{\epsilon} - H^{(0)} \vec{y}^{\epsilon} + \vec{q} \psi_0^{(0)} = 0 \quad (88)$$

d) Etude de la variation des tenseurs moléculaires $\vec{\chi}'$, $\vec{\beta}''$, $\vec{\nu}'$, $\vec{\sigma}''$.

L'invariance du tenseur $\vec{\alpha}'$ dans un changement d'origine est bien connue. Nous allons examiner ce que deviennent les tenseurs $\vec{\chi}'$, $\vec{\nu}'$, $\vec{\beta}''$, $\vec{\sigma}''$ dans un changement d'origine

α) En tenant compte de (81-1, 83-3), le coefficient χ'_{uvw} (34-5) peut être écrit

$$\begin{aligned} \chi'_{uvw} &= \text{Re} \langle \psi_0^{(0)} \tilde{\mu}_u^e (y_{vw}^+ + y_{vw}^-) \rangle \\ &+ (\sum_{j'} e_{j'}) \text{Re} \langle \psi_0^{(0)} \tau_u (y_{vw}^+ + y_{vw}^-) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \text{Re} \langle \psi_0^{(0)} \tilde{\mu}_u^e (F_{lv}^+ \tau_w + F_{lw}^+ \tau_v + F_{lv}^- \tau_w + F_{lw}^- \tau_v) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} (\sum_{j'} e_{j'}) \text{Re} \langle \psi_0^{(0)} \tau_u (F_{lv}^+ \tau_w + F_{lw}^+ \tau_v + F_{lv}^- \tau_w + F_{lw}^- \tau_v) \rangle \\ &- \frac{\sum_{j'} e_{j'}}{2\hbar\omega} \text{Re} \langle \psi_0^{(0)} \left[\tilde{\mu}_u^e + (\sum_{j'} e_{j'}) \tau_u \right] \left[\tau_v \tau_w - \tau_v \tau_w \right] \psi_0^{(0)} \rangle \\ &= \tilde{\chi}'_{uvw} + \frac{1}{2} (\sum_{j'} e_{j'}) \tau_u \left\{ \langle \psi_0^{(0)} y_{vw}^+ \rangle + \langle y_{vw}^+ * \psi_0^{(0)} \rangle \right. \\ &\left. + \langle \psi_0^{(0)} y_{vw}^- \rangle + \langle y_{vw}^- * \psi_0^{(0)} \rangle \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \text{Re} \langle \psi_0^{(0)} \tilde{\mu}_u^e (F_{lv}^+ \tau_w + F_{lw}^+ \tau_v + F_{lv}^- \tau_w + F_{lw}^- \tau_v) \rangle \\ &+ \frac{1}{4} (\sum_{j'} e_{j'}) \tau_u \tau_w \left\{ \langle \psi_0^{(0)} F_{lv}^+ \rangle + \langle \psi_0^{(0)} F_{lv}^- \rangle \right. \\ &\left. + \langle F_{lv}^+ * \psi_0^{(0)} \rangle + \langle F_{lv}^- * \psi_0^{(0)} \rangle \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{4} (\sum_{j'} e_{j'}) \tau_u \tau_v \left\{ \langle \psi_o^{(o)} \tilde{F}_{lw}^+ \rangle + \langle \psi_o^{(o)} \tilde{F}_{lw}^- \rangle \right. \\
 & \left. + \langle \tilde{F}_{lw}^+ * \psi_o^{(o)} \rangle + \langle \tilde{F}_{lw}^- * \psi_o^{(o)} \rangle \right\} \quad (89)
 \end{aligned}$$

Compte tenu des conditions de normalisation (84-1), la variation de χ' due au changement d'origine est donnée par

$$\begin{aligned}
 \Delta \chi'_{uvw} &= \chi'_{uvw} - \tilde{\chi}'_{uvw} \\
 &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \langle \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_u^e (F_{lv}^+ \tau_w + F_{lv}^- \tau_v + F_{lv}^- \tau_w + F_{lv}^+ \tau_v) \rangle \quad (90)
 \end{aligned}$$

Cette expression satisfait bien à la même condition de symétrie que χ'_{uvw} (44-1), soit

$$\Delta \chi'_{uvw} = \Delta \chi'_{uvw} \quad (91)$$

β) De la même façon, compte tenu des relations (81-3, 83-1, 84-1, 86), le coefficient v'_{uvw} (41-1) a pour variation

$$\begin{aligned}
 v'_{uvw} - \tilde{v}'_{uvw} &= \operatorname{Re} \langle \psi_o^{(o)} q_{uv} (F_{lw}^+ + F_{lw}^-) \rangle - \operatorname{Re} \langle \psi_o^{(o)} q_{uv} (\tilde{F}_{lw}^+ + \tilde{F}_{lw}^-) \rangle \\
 \Delta v'_{uvw} &= \frac{1}{2} \tau_u \operatorname{Re} \langle \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_v^e (F_{lw}^+ + F_{lw}^-) \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \tau_v \operatorname{Re} \langle \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_u^e (F_{lw}^+ + F_{lw}^-) \rangle \quad (92)
 \end{aligned}$$

et l'on a bien $\Delta v'_{uvw} = \Delta v'_{vuw}$ (93)

D'autre part, on peut vérifier que l'on a

$$\Delta \chi'_{uvw} = \Delta v'_{wvu} \quad (94)$$

relation qui découle de (53-1)

γ) Calculons maintenant la variation du tenseur σ''_{uv} (38-2) en tenant compte des relations (81-2, 83-1)

$$\begin{aligned}
 \sigma''_{uv} &= \text{Im} \langle \psi_o^{(o)} \mu_u^{b(o)} (F_{lv}^+ - F_{lv}^-) \rangle \\
 &= \tilde{\sigma}''_{uv} + \frac{2 (\sum_n e_n + \sum_j e_j)}{\hbar \omega} \tau_v \text{Im} \langle \psi_o^{(o)} \mu_u^{b(o)} \psi_o^{(o)} \rangle \\
 &+ \sum_n \frac{e_n}{2\pi_n c} \text{Im} \langle \psi_o^{(o)} (\vec{\tau} \wedge \vec{p}_n^m)_u (\tilde{F}_{lv}^+ - \tilde{F}_{lv}^-) \rangle \\
 &+ \sum_j \frac{e_j}{2\pi c} \text{Im} \langle \psi_o^{(o)} (\vec{\tau} \wedge \vec{p}_j^m)_u (\tilde{F}_{lv}^+ - \tilde{F}_{lv}^-) \rangle \\
 &+ \frac{(\sum_n e_n + \sum_j e_j)}{\hbar \omega c} \tau_v \left\{ \sum_n \frac{e_n}{\pi_n} \text{Im} \langle \psi_o^{(o)} (\vec{\tau} \wedge \vec{p}_n^m)_u \psi_o^{(o)} \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \sum_j \frac{e_j}{\pi} \text{Im} \langle \psi_o^{(o)} (\vec{\tau} \wedge \vec{p}_j^m)_u \psi_o^{(o)} \rangle \right\} \quad (95)
 \end{aligned}$$

Introduisons la relation (54) dans les éléments matriciels. Il apparaît l'expression $\langle \psi_o^{(o)} \vec{p}_n^m \psi_\ell^{(o)} \rangle$, qui a pour valeur

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_o^{(o)} \vec{p}_n^m \psi_\ell^{(o)} \rangle &= i \pi_n \omega_{o\ell} \langle \psi_o^{(o)} \vec{p}_n^m \psi_\ell^{(o)} \rangle \\
 &= i \pi_n \omega_{o\ell} \langle \psi_o^{(o)} (\vec{p}_n^m - \vec{\tau}) \psi_\ell^{(o)} \rangle \\
 &= i \pi_n \omega_{o\ell} \langle \psi_o^{(o)} \vec{p}_n^m \psi_\ell^{(o)} \rangle \quad (96)
 \end{aligned}$$

La variation de σ'' vaut alors

$$\begin{aligned}
 \Delta \sigma''_{uv} &= \sigma''_{uv} - \tilde{\sigma}''_{uv} \\
 &= \frac{1}{2c} \epsilon_{usr} \tau_s \sum_\ell \omega_{o\ell} \text{Re} \langle \psi_o^{(o)} \mu_r^e \psi_\ell^{(o)} \rangle \langle \psi_\ell^{(o)*} (\tilde{F}_{lv}^+ - \tilde{F}_{lv}^-) \rangle
 \end{aligned} \quad (97)$$

Une formule analogue à (56-1) peut être établie pour $\langle \psi_l^{(o)*} \tilde{F}_{lv}^E \rangle$.
La variation de σ'' devient

$$\Delta \sigma''_{uv} = \frac{\omega}{c} \epsilon_{usr} \tau_s \sum_l \frac{\omega_{ol}}{\hbar (\omega^2 - \omega_{ol}^2)} \operatorname{Re} \langle \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_r^e \psi_l^{(o)} \rangle \langle \psi_l^{(o)*} \tilde{\mu}_v^e \psi_o^{(o)} \rangle \quad (98)$$

δ) Un calcul très analogue au précédent fournit le résultat

$$\Delta \beta''_{uv} = \beta''_{uv} - \beta''_{vu} = -\frac{\omega}{2c} \tau_s \epsilon_{vsr} \operatorname{Re} \langle \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_u^e (F_{lr}^+ + F_{lr}^-) \rangle$$

qui peut être mis sous la forme

$$\Delta \beta''_{uv} = -\frac{\omega}{c} \tau_s \epsilon_{vsr} \sum_l \frac{\omega_{ol}}{\hbar (\omega^2 - \omega_{ol}^2)} \operatorname{Re} \langle \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_u^e \psi_l^{(o)} \rangle \langle \psi_l^{(o)*} \tilde{\mu}_r^e \psi_o^{(o)} \rangle \quad (99)$$

On peut remarquer que ces expressions (98) et (99) vérifient bien la relation

$$\Delta \sigma''_{uv} = -\Delta \beta''_{vu} \quad (100)$$

qui pouvait être déduite de (50-1).

e) Invariance du tenseur $\overset{\rightarrow}{\Gamma}$

Les résultats précédents montrent que les différents tenseurs figurant dans les expressions de $\overset{\rightarrow}{\mu}^e$, \vec{q} , $\overset{\rightarrow}{\mu}^{b(o)}$ ne sont pas invariants dans un changement d'origine à l'intérieur d'une maille. Toutefois, dans l'étude de propagation on est amené à introduire le tenseur $\overset{\rightarrow}{\Gamma}$ qui, lui, est bien invariant.

D'après les relations (67)

$$\Gamma_{uvw} = 4\pi \mathcal{N} \left\{ -\frac{c}{\omega} \beta''_{us} \epsilon_{swv} + \chi'_{uvw} - v'_{uvw} + \frac{c}{\omega} \sigma''_{sv} \epsilon_{uws} \right\} \quad (101)$$

En vertu du choix des origines O_m (paragraphe II-3-c) la variation de $\vec{\Gamma}$, dans le passage de O_m à \tilde{O}_m , est donc

$$\Delta\Gamma_{uvw} = 4\pi \mathcal{N} \left(-\frac{c}{\omega} \Delta\beta''_{us} \epsilon_{swv} + \Delta\chi'_{uvw} - \Delta v'_{uvw} + \frac{c}{\omega} \Delta\sigma''_{sv} \epsilon_{uws} \right) \quad (102)$$

expression qui, d'après (93, 94, 100) est bien antisymétrique en u et v, comme il se doit d'après (70).

Compte tenu des relations (57, 90, 92, 98, 99) et de l'identité

$$\begin{aligned} \tau_p \epsilon_{spr} \epsilon_{swv} < \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_u^e \psi_\ell^{(o)} > < \psi_\ell^{(o)*} \tilde{\mu}_r^e \psi_o^{(o)} > = \\ (\epsilon_{swv})^2 < \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_u^e \psi_\ell^{(o)} > < \psi_\ell^{(o)*} \tilde{\mu}_v^e \psi_o^{(o)} > \tau_w \\ - (\epsilon_{swv})^2 < \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_u^e \psi_\ell^{(o)} > < \psi_\ell^{(o)*} \tilde{\mu}_w^e \psi_o^{(o)} > \tau_v \end{aligned}$$

la variation de $\vec{\Gamma}$ peut être écrite

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma_{uvw} &= 4\pi \mathcal{N} \sum_l \frac{\omega_{ol}}{\hbar (\omega^2 - \omega_{ol}^2)} \times \\ &\text{Re} \left\{ \begin{aligned} &< \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_u^e \psi_\ell^{(o)} > < \psi_\ell^{(o)*} \tilde{\mu}_w^e \psi_o^{(o)} > \tau_v \quad \textcircled{1} \\ &- < \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_w^e \psi_\ell^{(o)} > < \psi_\ell^{(o)*} \tilde{\mu}_v^e \psi_o^{(o)} > \tau_u \quad \textcircled{2} \\ &+ (\epsilon_{swv})^2 < \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_u^e \psi_\ell^{(o)} > < \psi_\ell^{(o)*} \tilde{\mu}_v^e \psi_o^{(o)} > \tau_w \quad \textcircled{3} \\ &- (\epsilon_{swv})^2 < \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_u^e \psi_\ell^{(o)} > < \psi_\ell^{(o)*} \tilde{\mu}_w^e \psi_o^{(o)} > \tau_v \quad \textcircled{4} \\ &+ (\epsilon_{suw})^2 < \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_w^e \psi_\ell^{(o)} > < \psi_\ell^{(o)*} \tilde{\mu}_v^e \psi_o^{(o)} > \tau_u \quad \textcircled{5} \\ &- (\epsilon_{suw})^2 < \psi_o^{(o)} \tilde{\mu}_u^e \psi_\ell^{(o)} > < \psi_\ell^{(o)*} \tilde{\mu}_v^e \psi_o^{(o)} > \tau_w \quad \textcircled{6} \end{aligned} \right\} \quad (103) \end{aligned}$$

Dans l'expression (103), nous avons numéroté les termes pour pouvoir vérifier plus aisément la nullité de $\Delta\Gamma_{uvw}$

α) Il va de soi que pour $u = v$ on a

$$\Delta\Gamma_{uvw} = 0$$

par suite de l'antisymétrie.

β) Si les indices u et w sont égaux et différents de v , seuls les termes 1, 2, 3, 4 sont différents de zéro mais 1 et 4 d'une part, 2 et 3 d'autre part se détruisent mutuellement.

γ) Le cas des indices v et w égaux et différents de u est déduit du cas précédent et de l'antisymétrie sur les deux premiers indices.

δ) Si les trois indices sont différents, les six termes sont non nuls mais se détruisent par paires selon (1, 4), (2, 5) et (3, 6).

Ayant envisagé tous les cas possibles concernant les différentes valeurs des indices u, v, w , nous pouvons donc conclure à l'invariance du tenseur $\overset{\equiv}{\Gamma}$ dans un changement d'origine.

L'étude quantique nous a donc permis, pour le cas d'un cristal moléculaire diamagnétique, d'établir de façon univoque des relations entre les tenseurs responsables du P.R.N., contrairement aux études de type phénoménologique qui conduisent, comme nous le verrons dans la 2e partie, à plusieurs relations possibles.

Cette méthode permet également de montrer l'invariance du tenseur $\overset{\text{I}}{\Gamma}$ et de choisir entre les différentes définitions proposées pour l'excitation électrique.

Signalons, incidemment, que l'on retrouve les résultats du cas isotrope en effectuant à partir des formules (62) une moyenne sur les orientations équiprobables des molécules.

La poursuite de cette étude quantique pour un cristal déterminé comporterait le calcul du tenseur $\overset{\text{I}}{\Gamma}$ à partir des caractéristiques moléculaires du cristal. Ceci impliquerait l'évaluation d'un certain nombre de composantes indépendantes, fixé de manière générale par nos relations (69) ; ce nombre pourrait encore le plus souvent être réduit en utilisant la symétrie cristalline.

2^{nde} PARTIE -

CONTRIBUTION A LA DEFINITION DE LA DENSITE
DE COURANT D'ENERGIE



La lecture des articles traitant de la symétrie du tenseur $\overset{\rightarrow}{\gamma}$ d'un point de vue phénoménologique (c'est-à-dire utilisant le principe de conservation de l'énergie) fait apparaître la diversité des définitions données pour le vecteur "densité de courant d'énergie". Nous examinons si l'habituel vecteur de POYNTING permet de rendre compatibles le principe de conservation de l'énergie et les relations de symétrie que nous avons obtenues. Devant la réponse négative, nous partons alors des équations de LORENTZ pour justifier l'emploi d'un autre vecteur : le vecteur de PERSHAN.

$\overset{\rightarrow}{\gamma}$ D'autre part, la comparaison des propriétés de symétrie du tenseur $\overset{\rightarrow}{\gamma}$ trouvées par différents auteurs est rendue plus difficile par suite de la diversité des choix qui ont été faits pour définir les excitations électrique et magnétique. Nous montrons comment, à partir des relations que nous venons d'établir, il est possible d'expliquer les résultats phénoménologiques des différents auteurs.

La lecture des articles traitant de la symétrie du tenseur γ d'un point de vue phénoménologique (c'est-à-dire utilisant le principe de conservation de l'énergie) fait apparaître la diversité des définitions données pour le vecteur "densité de courant d'énergie". Nous examinons si l'habituel vecteur de POYNTING permet de rendre compatibles le principe de conservation de l'énergie et les relations de symétrie que nous avons obtenues. Devant la réponse négative, nous partons alors des équations de LORENTZ pour justifier l'emploi d'un autre vecteur : le vecteur de PERSHAN.

D'autre part, la comparaison des propriétés de symétrie du tenseur γ trouvées par différents auteurs est rendue plus difficile par suite de la diversité des choix qui ont été faits pour définir les excitations électrique et magnétique. Nous montrons comment, à partir des relations que nous venons d'établir, il est possible d'expliquer les résultats phénoménologiques des différents auteurs.



I- CONSERVATION DE L'ENERGIE

1° Etude effectuée à l'aide du vecteur de POYNTING.

a) A partir des équations (61), en multipliant l'équation (61-1) par \vec{B} et l'équation (61-2) par \vec{E} , nous obtenons une relation de la forme

$$\operatorname{div} (\vec{E} \wedge \vec{B}) = -\frac{1}{c} \left\{ \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{B} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + 4\pi \vec{E} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\vec{P} - \operatorname{div} \vec{Q}) + 4\pi c \vec{E} \cdot \operatorname{rot} \vec{M} \right\} \quad (104)$$

Nous avons (compte tenu de 61-1)

$$\begin{aligned} \vec{E} \cdot \operatorname{rot} \vec{M} &= \vec{M} \cdot \operatorname{rot} \vec{E} - \operatorname{div} (\vec{E} \wedge \vec{M}) \\ &= -\frac{1}{c} \vec{M} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} - \operatorname{div} (\vec{E} \wedge \vec{M}) \end{aligned} \quad (105)$$

En prenant les définitions (64) pour les excitations électrique et magnétique, nous pouvons alors écrire la relation (104) sous la forme traditionnelle

$$\operatorname{div} (\vec{E} \wedge \vec{H}) = -\frac{1}{c} \left(\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) \quad (106)$$

Le vecteur $\vec{E} \wedge \vec{H}$, appelé vecteur de POYNTING, est habituellement interprété comme le vecteur exprimant la densité de courant d'énergie. La variation d'énergie dans le volume V du cristal est alors donnée par l'expression

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{c} \int_V \left(\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) dv \quad (107)$$

Toutefois, de manière générale, pour un milieu non absorbant soumis à une onde monochromatique, le principe de conservation de l'énergie implique que le flux du vecteur densité de courant d'énergie \vec{S} à travers une surface limitant le milieu soit nul sur une période de l'onde. Il convient donc de chercher, si l'identification de \vec{S} au vecteur $\vec{E} \wedge \vec{H}$ entraîne cette propriété.

Pour effectuer ce calcul, nous décomposons l'excitation électrique en deux vecteurs \vec{D}_1 et \vec{D}_2 .

\vec{D}_2 comprend les termes qui dépendent du quadrupôle et \vec{D}_1 les termes qui n'en dépendent pas (voir 31-3, 34-5, 41-1)

$$\vec{D}_1 = \overset{\rightarrow}{\epsilon} \cdot \vec{E} - \overset{\rightarrow}{\beta}_M : \vec{\nabla} \otimes \vec{E} \quad (108-1)$$

$$\vec{D}_2 = (\overset{\rightarrow}{\chi}_M - \overset{\rightarrow}{\nu}_M) : \vec{\nabla} \otimes \vec{E} \quad (108-2)$$

L'excitation magnétique \vec{H} a pour valeur (compte tenu de (62-3, 63, 64-2))

$$\vec{H} = \overset{\rightarrow}{\zeta} \cdot \vec{M} + \frac{\overset{\rightarrow}{\sigma}}{\omega} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (109)$$

L'intégrale (107) peut être décomposée en deux parties

$$I_1 = \frac{1}{c} \int_V (\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}_1}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}) dv \quad (110)$$

$$I_2 = \frac{1}{c} \int_V (\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}_2}{\partial t}) dv \quad (111)$$

Les relations de symétrie (69) permettent d'écrire I_1 sous la forme

$$I_1 = \frac{1}{2c} \frac{\partial}{\partial t} \int_V (\epsilon_{M,uv} E_u E_v + \xi_{M,uv} B_u B_v - 2 \beta_{M,uvw} E_u \frac{\partial}{\partial w} E_v) dv \quad (112)$$

La moyenne sur une période de cette intégrale est bien nulle.

Montrons que de façon générale, la moyenne sur une période de l'intégrale I_2 n'est pas nulle.

$$I_2 = \frac{1}{c} \int_V E_u \partial_w E_v \theta_{uvw} dv \quad (113)$$

en posant $\theta_{uvw} = \chi_{M,uvw} - \nu_{M,uvw}$

La relation (69-9) entraîne pour le tenseur $\overset{\rightarrow}{\theta}$ la relation d'antisymétrie

$$\theta_{uvw} = -\theta_{vuw} \quad (114)$$

- Dans le cas où une seule onde peut se propager (c'est-à-dire si une seule vitesse est possible), l'intégrale I_2 est nulle.

En effet, nous pouvons alors prendre l'onde sous la forme

$$E_u = E_u^0 \cos [\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \psi]$$

et alors

$$I_2 = \frac{k_w \omega}{c} \int_V E_u E_v \theta_{uvw} dv \quad (115)$$

La relation (114) permet alors de montrer que I_2 est nulle.

- Mais de façon générale, plusieurs ondes peuvent se propager avec des vitesses différentes, c'est-à-dire il peut exister plusieurs vecteurs d'onde. Examinons le cas de deux ondes se propageant avec des vecteurs d'onde différents notés \vec{k}^l et \vec{k}^m .

Le champ résultant est alors la somme des deux champs

$$\vec{E} = \vec{E}^l + \vec{E}^m$$

avec

$$\vec{E}^{\ell \text{ ou } m} = E^{\circ \ell \text{ ou } m} \cos(\omega t - \vec{k}^{\ell \text{ ou } m} \cdot \vec{r} + \varphi^{\ell \text{ ou } m})$$

Le calcul de la moyenne de I_2 sur une période T (notée \bar{I}_2) conduit à

$$\begin{aligned} \bar{I}_2 = & \frac{\omega}{2c} \int_V \left\{ E_u^{\circ \ell} E_v^{\circ \ell} k_w^{\ell} + E_u^{\circ m} E_v^{\circ m} k_w^m \right\} \theta_{uvw} dv \\ & + \frac{\omega}{2c} \int_V \left\{ E_u^{\circ \ell} E_v^{\circ m} k_w^m + E_u^{\circ m} E_v^{\circ \ell} k_w^{\ell} \right\} \\ & \times \cos \left[(\vec{k}^{\ell} - \vec{k}^m) \cdot \vec{r} + \varphi^m - \varphi^{\ell} \right] \theta_{uvw} dv \end{aligned} \quad (116)$$

L'antisymétrie du tenseur $\overset{\uparrow}{\theta}$ entraîne la nullité du premier terme, mais le second terme est différent de zéro si \vec{k}^{ℓ} et \vec{k}^m ne sont pas égaux.

Cependant, en effectuant un calcul analogue à celui proposé par V.M. AGRANOVICH et V.L. GINZBURG [32] (cf appendice B), qui, grâce à l'emploi des transformées de FOURIER, permet de tenir compte facilement de l'existence de plusieurs vecteurs d'onde différents, il est possible de démontrer la conservation de l'énergie pour un milieu infini.

En effet, la relation (108-2) peut être écrite en notation complexe

$$D_u^{2c}(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{uv}^{2c}(\omega, \vec{k}) E_v^c(\omega, \vec{k}) \quad (117)$$

avec

$$\epsilon_{uv}^{2c}(\omega, \vec{k}) = i (\chi_{M,uvw} - \nu_{M,uvw}) k_w \quad (118)$$

Compte tenu des relations de symétrie (69), le tenseur ϵ_{uv}^{2c} est hermitique

$$\epsilon_{uv}^{2c}(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{vu}^{2c*}(\omega, \vec{k}) \quad (119)$$

Cette égalité est de la même forme que l'égalité (B-10). Et un calcul semblable à celui de l'appendice B permet donc de rendre compte de la conservation de l'énergie pour un milieu infini.

b) En choisissant comme expression des excitations électrique et magnétique les relations (65) et en adoptant un procédé analogue à celui employé au paragraphe (I-1-a), nous obtenons une relation qui a la même forme que la relation habituelle

$$\operatorname{div} (\vec{E} \wedge \vec{H}') = - \frac{1}{c} (\vec{E} \frac{\partial \vec{D}'}{\partial t} + \vec{H}' \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}) \quad (120)$$

En utilisant la notation complexe de l'excitation électrique (71) et en écrivant l'excitation magnétique

$$H_u^{c'} = \xi_{M,uv} B_v^c$$

un calcul analogue à celui rappelé à l'appendice B, permet alors de rendre compte de la conservation de l'énergie seulement pour un milieu infini.

Le vecteur $\vec{E} \wedge \vec{H}'$ n'est donc pas non plus satisfaisant pour exprimer la densité de courant d'énergie.

2° Etude effectuée à l'aide du vecteur densité de courant d'énergie proposé par P.S. PERSHAN.

a) Justification

L'analyse de la méthode employée au paragraphe III-1 pour faire apparaître le vecteur de POYNTING révèle le caractère arbitraire des regroupements effectués. Nous pouvons également remarquer que ces regroupements ne respectent pas les différents ordres de grandeur. En effet $\frac{1}{c} \overrightarrow{\operatorname{div}} \cdot \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t}$ est la divergence de la partie symétrique d'un tenseur, tandis que $\overrightarrow{\operatorname{rot}} M$ est la divergence de la partie antisymétrique du même tenseur. D'ailleurs dans le raisonnement qui permet d'effectuer le passage

des équations de LORENTZ aux équations de MAXWELL, ces deux termes proviennent de la valeur moyenne du même courant : celui que L. ROSENFELD appelle le courant d'inhomogénéité spatiale.

Ces remarques amènent à effectuer sur le groupement $(\vec{\text{rot}} \vec{M} - \frac{1}{c} \vec{\text{div}} \cdot \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t})$ les opérations effectuées précédemment sur $\vec{\text{rot}} \vec{M}$. L'analogie de la relation (105) est alors

$$\vec{E} \cdot \vec{\text{rot}} \vec{M} - \frac{1}{c} \vec{E} \cdot (\vec{\text{div}} \cdot \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t}) = \vec{M} \cdot \vec{\text{rot}} \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} : \vec{\nabla} \otimes \vec{E} - \text{div} (\vec{E} \wedge \vec{M}) - \frac{1}{c} \text{div} \cdot (\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t}) \quad (121)$$

L'équation (104) peut alors être écrite

$$\text{div} (\vec{E} \wedge \vec{B} - 4\pi \vec{E} \wedge \vec{M} - \frac{4\pi}{c} \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t}) = -\frac{1}{c} (\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{B} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} - 4\pi \vec{M} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \cdot \vec{E} + 4\pi \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} : \vec{\nabla} \otimes \vec{E}) \quad (122)$$

Il paraît donc nécessaire pour exprimer la densité de courant d'énergie dans un milieu possédant un moment quadrupolaire, d'utiliser un autre vecteur que le traditionnel vecteur de POYNTING. Nous allons montrer que le vecteur proposé par P.S. PERSHAN [9]

$$\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H} - \frac{4\pi}{c} \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} \quad (123)$$

convient à cet usage.

Ce choix correspond à une nouvelle forme de la densité d'énergie w_p . Lorsque le moment quadrupolaire est nul, nous retrouvons les expressions habituelles.

Montrons maintenant que ce vecteur permet bien de vérifier le principe de conservation de l'énergie.

Compte tenu des expressions (62) des moments \vec{P} , \vec{Q} et \vec{M} et des symétries des différents tenseurs (69), la variation d'énergie dans le volume V du cristal a pour valeur

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} = \int_V \frac{\partial w_p}{\partial t} dv = \frac{1}{c} \int_V \left\{ \epsilon_{M,uv} E_u \dot{E}_v + \xi_{M,uv} \dot{B}_u B_v \right. \\ + \frac{\beta_{M,uv}}{\omega} \ddot{B}_v E_u - \frac{\sigma_{M,uv}}{\omega} \dot{B}_u \dot{E}_v \\ \left. + \chi_{M,uvw} E_u \partial_w \dot{E}_v + \nu_{M,uvw} \dot{E}_v \partial_w E_u \right\} dv \end{aligned} \quad (124)$$

Les expressions des champs électrique et magnétique permettent de montrer que

$$\ddot{E}_u = -\omega^2 E_u \quad \ddot{B}_v = -\omega^2 B_v \quad (125)$$

D'autre part l'équation de MAXWELL (66-1) permet d'exprimer le champ magnétique en fonction du champ électrique. Nous obtenons alors, compte tenu de (67-5, 67-6)

$$\begin{aligned} \int_V \frac{\partial w_p}{\partial t} dv = \frac{1}{c} \int_V \left\{ \epsilon_{M,uv} E_u \dot{E}_v + \xi_{M,uv} \dot{B}_u B_v \right. \\ - \beta_{M,uvw} E_u \partial_w \dot{E}_v - \sigma_{M,uvw} \dot{E}_v \partial_w E_u \\ \left. + \chi_{M,uvw} E_u \partial_w \dot{E}_v + \nu_{M,uvw} \dot{E}_v \partial_w E_u \right\} dv \end{aligned}$$

En jouant sur les indices muets, nous changeons cette relation en

$$\int_V \frac{\partial w_p}{\partial t} dv = \frac{1}{2c} \int_V \left\{ \epsilon_{M,uv} E_u \dot{E}_v + \epsilon_{M,vu} E_v \dot{E}_u \right. \\ \left. + \xi_{M,uv} \dot{B}_u B_v + \xi_{M,vu} \dot{B}_v B_u \right\} dv \\ + \frac{1}{c} \int_V \left\{ -\beta_{M,uvw} E_u \partial_w \dot{E}_v - \sigma_{M,vuw} \dot{E}_u \partial_w E_v \right. \\ \left. + \chi_{M,uvw} E_u \partial_w \dot{E}_v + \nu_{M,vuw} \dot{E}_u \partial_w E_v \right\} dv$$

Compte tenu des relations entre les tenseurs (69), nous avons alors

$$\int \frac{\partial w_p}{\partial t} dv = \frac{1}{2c} \frac{\partial}{\partial t} \int \left\{ \epsilon_{M,uv} E_u E_v + \xi_{M,uv} B_u B_v \right. \\ \left. + 2 (\chi_{M,uvw} - \beta_{M,uvw}) E_u \partial_w E_v \right\} dv \quad (126)$$

La moyenne sur une période de la variation temporelle de l'énergie contenue dans un volume fini est donc bien nulle. Le vecteur, densité de courant d'énergie, et l'expression de la densité d'énergie proposés par P.S. PERSHAN permettent donc de vérifier la conservation de l'énergie pour un milieu limité.

b) Continuité de la composante normale du vecteur densité de courant d'énergie.

Pour que soit assurée la conservation de l'énergie, la composante normale du vecteur densité de courant d'énergie doit être continue à la surface de séparation entre deux milieux. Montrons que cette propriété est bien vérifiée pour le passage d'un milieu (1) sans quadrupôle (par exemple vide, liquide, etc...) à un milieu (2) possédant un moment quadrupolaire.

Multiplions l'expression de la condition de continuité (c - 5) par le champ électrique à la limite du milieu (1) noté $\vec{E}^{(1)}$

$$\vec{E}^{(1)} \cdot (\vec{H}^{(1)} \wedge \vec{n} - \frac{4\pi}{c} \vec{Q}^{(1)} \cdot \vec{n}) = \vec{E}^{(1)} \cdot (\vec{H}^{(2)} \wedge \vec{n} - \frac{4\pi}{c} \vec{Q}^{(2)} \cdot \vec{n}) \quad (127)$$

(\vec{n} normale à la surface de séparation).

Le champ $\vec{E}^{(1)}$ peut être décomposé en un champ $\vec{E}_{//}^{(1)}$ parallèle à la surface de séparation et un champ $\vec{E}_{\perp}^{(1)} = E_{\perp}^{(1)} \vec{n}$ normal à la surface de séparation. Compte tenu de la condition de continuité pour la composante tangentielle du champ électrique, (127) devient

$$\begin{aligned} (\vec{E}_{//}^{(1)} \wedge \vec{H}^{(1)}) \cdot \vec{n} - (\vec{E}_{\perp}^{(1)} \wedge \vec{n}) \cdot \vec{H}^{(1)} - \frac{4\pi}{c} E_{\perp}^{(1)} (\vec{n} \otimes \vec{n}) : \vec{Q}^{(1)} \\ - \frac{4\pi}{c} (\vec{E}_{//}^{(1)} \otimes \vec{n}) : \vec{Q}^{(1)} = (\vec{E}_{//}^{(2)} \wedge \vec{H}^{(2)}) \cdot \vec{n} - (\vec{E}_{\perp}^{(1)} \wedge \vec{n}) \cdot \vec{H}^{(2)} \\ - \frac{4\pi}{c} E_{\perp}^{(1)} (\vec{n} \otimes \vec{n}) : \vec{Q}^{(2)} - \frac{4\pi}{c} (\vec{E}_{//}^{(2)} \otimes \vec{n}) : \vec{Q}^{(2)} \end{aligned} \quad (128)$$

La composante normale du vecteur densité de courant d'énergie a pour valeur, si on tient compte des propriétés du produit mixte

$$\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{n} = (\vec{E}_{//}^{(1)} \wedge \vec{H}^{(1)}) \cdot \vec{n} - \frac{4\pi}{c} (\vec{E}_{//}^{(1)} \otimes \vec{n}) : \vec{Q}^{(1)} - \frac{4\pi}{c} (\vec{E}_{\perp}^{(1)} \otimes \vec{n}) : \vec{Q}^{(1)}$$

D'où, en tenant compte de (128), il vient

$$\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{n} - \vec{S}^{(2)} \cdot \vec{n} = \frac{4\pi}{c} (E_{\perp}^{(2)} - E_{\perp}^{(1)}) (\vec{n} \otimes \vec{n}) : \vec{Q}^{(2)} \quad (129)$$

Si nous utilisons l'équation de continuité (c - 5) dans la direction parallèle à \vec{n} et si le premier milieu ne contient pas de quadrupôle, on obtient

$$(\vec{n} \otimes \vec{n}) : \vec{Q}^{(2)} = (\vec{n} \otimes \vec{n}) : \vec{Q}^{(1)} = 0 \quad (130)$$

L'égalité ci-dessus entraîne bien le résultat cherché

$$\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{n} = \vec{S}^{(2)} \cdot \vec{n}$$

Nous avons donc pu montrer la continuité de la composante normale de \vec{S} entre un milieu sans quadrupôle et un milieu avec quadrupôle. Il ne nous a pas été possible d'établir qu'une telle continuité existe également entre deux milieux possédant chacun une densité quadrupolaire.

II- COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR DES METHODES MACROSCOPIQUES.

Nous allons maintenant comparer nos résultats à ceux obtenus par la plupart des auteurs qui ont traité du sujet de notre travail, avec des hypothèses et méthodes plus ou moins différentes.

- Il convient de remarquer, tout d'abord, que cette comparaison n'est pas facile, car les auteurs, par leur méthode purement phénoménologique, ne sont pas amenés à indiquer explicitement si, dans la relation

$$D_u = \epsilon_{uv} E_v + \gamma_{uvw} \partial_w E_v \quad (131)$$

le second terme contient ou non le facteur $\text{rot} \int \vec{M}_1 dt$, alors que la méthode microscopique amène tout naturellement à faire cette distinction, c'est-à-dire à prendre

- soit (correspondant à notre tenseur γ_{uvw})

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi (\vec{P} - \overrightarrow{\text{div.}} \vec{Q}) \quad (132)$$

- soit (correspondant à notre tenseur Γ_{uvw})

$$\vec{D}' = \vec{E} + 4\pi (\vec{P} - \overrightarrow{\text{div.}} \vec{Q}) + 4\pi c \overrightarrow{\text{rot}} \int \vec{M}_1 dt \quad (133)$$

De la méthode phénoménologique, il suit que le tenseur γ_{uvw} n'est pas toujours de manière apparente le même d'un auteur à l'autre, ni identique à l'un des nôtres ($\vec{\gamma}$ ou $\vec{\Gamma}$). C'est pourquoi nous l'affecterons de l'initiale de chaque auteur.

- Pour exprimer le champ magnétique, les auteurs adoptent souvent une relation analogue à (131)

$$B_u = \mu_{uv} H_v + \eta_{uvw} \partial_w H_v \quad (134)$$

Ils utilisent, alors, \vec{E} et \vec{H} comme couple de champs fondamentaux, tandis que le couple qui apparaît naturellement dans un calcul microscopique est (\vec{E}, \vec{B}) , ce qui rend la comparaison délicate.

Il suit, de ces deux remarques, que notre comparaison comporte une part de supputation, puisque nous sommes obligée d'introduire certaines hypothèses -jamais indiquées par les auteurs- pour retrouver les résultats de ceux-ci.

Les auteurs utilisent ou vérifient le principe de conservation de l'énergie de diverses manières qui peuvent être classées en trois catégories

- 1) Une première méthode introduite par L. LANDAU et E. LIFCHITZ est basée sur les relations d'ONSAGER en thermodynamique des phénomènes irréversibles.
- 2) La seconde méthode consiste à chercher les relations de symétrie auxquelles doivent satisfaire les tenseurs matériels, pour pouvoir définir à partir des champs et des excitations, une fonction vectorielle \vec{S} (identifiée à la densité de courant d'énergie) et une fonction scalaire w_p (identifiée à la densité d'énergie) susceptibles de conduire de la relation (106) à une équation de continuité

$$\operatorname{div} \vec{S} + \frac{\partial w_p}{\partial t} = 0$$

exprimant la conservation de l'énergie.

Nous pouvons appeler cette méthode "méthode de l'équation de continuité". Elle conduit, suivant les relations choisies pour les tenseurs, à diverses formes du vecteur densité de courant d'énergie et ne permet pas de choisir entre ces différentes formes.

- 3) Aussi N. ISAERT et J. BILLARD [33] proposent-ils une troisième méthode : dans un milieu inactif, les divers vecteurs densité de courant d'énergie prennent la même forme. Ils choisissent donc de calculer le flux d'énergie rayonnée à travers une surface placée dans le milieu d'immersion isotrope et inactif, entourant une lame formée du cristal étudié. L'application du principe de conservation de l'énergie leur permet alors d'obtenir les relations de symétrie des tenseurs.

Nous appellerons cette méthode "méthode de la lame immergée".

1° Méthodes basées sur les relations d'ONSAGER.

L. LANDAU et E. LIFCHITZ [8] considèrent que l'excitation magnétique \vec{H} peut être confondue avec le champ magnétique B ($\vec{\mu} = \vec{I}$) et ils prennent la relation (65-1) pour exprimer l'excitation électrique, relation qu'ils écrivent à l'aide des grandeurs complexes

$$D'_u{}^c = \epsilon_{uv} E_v^c + \Gamma_{uvw}^c \partial_w E_v^c$$

Utilisant le principe de symétrie des coefficients cinétiques, ils montrent alors l'antisymétrie des tenseurs Γ par rapport aux deux premiers indices. Ils établissent aussi que le principe de conservation de l'énergie permet d'annuler la partie imaginaire de Γ si l'on choisit pour exprimer la variation de la densité d'énergie l'expression

$$\frac{\partial w_P}{\partial t} = \frac{1}{c} \left(\vec{E} \frac{\partial \vec{D}'}{\partial t} + \vec{B} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right)$$

V.M. AGRANOVICH et V.L. GINZBURG [32] écrivent l'excitation électrique à l'aide de la relation entre transformées de FOURIER (voir appendice B)

$$D'_u{}^c(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{k}) E_v^c(\omega, \vec{k})$$

Par une méthode semblable à celle de L. LANDAU et E. LIFCHITZ, ils établissent pour les milieux non magnétiques, la relation

$$\epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{vu}^c(\omega, -\vec{k}) \quad (135)$$

Nous pouvons comparer nos résultats aux leurs en introduisant la quantité complexe exprimée à l'aide de nos tenseurs réels

$$\epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{M,uv} + i\Gamma_{M,uvw} k_w$$

Nous constatons que nos résultats sont en accord avec ceux de ces auteurs qui, pourtant, ne tiennent pas compte explicitement du quadrapôle ; toutefois, cette imprécision n'a pas d'effet quant à l'antisymétrie sur les deux

premiers indices de $\vec{\Gamma}$, puisque le groupement des termes dûs aux quadrupôles présente cette symétrie au même titre que le groupement des autres termes.

Signalons que, tout récemment, U. SCHLAGHECK [34] a considéré de façon phénoménologique, le terme de moment quadrupolaire, introduit quatre tenseurs analogues aux nôtres ($\chi_{M,uvw}$, $\nu_{M,uvw}$, $\beta_{M,uv}$, $\sigma_{M,uv}$) et établi, par la méthode thermodynamique de L. LANDAU et E. LIFCHITZ, des relations entre ces tenseurs semblables à celles que nous avons obtenues (69-5, 69-7, 69-8) par un calcul quantique.

2° Méthode de l'équation de continuité.

a) Cette méthode a, d'abord, été employée par F.I. FEDOROV [35] en utilisant respectivement les relations (131) et (134) pour exprimer les excitations électrique et magnétique

- Il choisit comme expression de la densité d'énergie l'expression habituelle

$$w_p = \frac{1}{2c} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B})$$

- Il suppose que les tenseurs $\vec{\gamma}^F$ et $\vec{\eta}^F$ possèdent les relations d'antisymétrie ci-dessous, dont on peut montrer qu'elles sont des conditions suffisantes pour satisfaire au principe de conservation de l'énergie.

$$\gamma_{uvw}^F = - \gamma_{vuw}^F \qquad \eta_{uvw}^F = - \eta_{vuw}^F$$

- Il obtient alors une expression de la densité de courant d'énergie différente du traditionnel vecteur de POYNTING $\vec{E} \wedge \vec{H}$, soit

$$\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H} + \frac{1}{2c} \left[\vec{\gamma}^F \cdot \left(\vec{E} \wedge \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) + \vec{\eta}^F \cdot \left(\vec{H} \wedge \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right) \right]$$

Dans cette expression, $\vec{\gamma}^F$ et $\vec{\eta}^F$ sont des tenseurs d'ordre 2, deux des tenseurs $\vec{\gamma}^F$ et $\vec{\eta}^F$ (antisymétriques pour leurs deux premiers indices).

Les résultats de F.I. FEDOROV sont différents des nôtres. Toutefois, on peut considérer que ses relations sont analogues aux nôtres si l'on admet qu'il a choisi, pour exprimer l'excitation électrique, la définition de L. LANDAU et E. LIFCHITZ (133) et pour l'excitation magnétique, l'expression (65-2). Ceci veut dire que nous pouvons effectuer la comparaison en prenant

$$\gamma_{uvw}^F = \Gamma_{uvw} \quad \eta_{uvw}^F = 0$$

En utilisant la valeur (67-9) que nous avons obtenue pour \vec{F} , la densité de courant d'énergie proposée par F.I. FEDOROV prend alors la forme (non indiquée par lui)

$$\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H}' - 2\pi \vec{E} \wedge \vec{M}_1 + 2\pi \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \wedge \int \vec{M}_1 dt - \frac{2\pi}{c} \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} + \frac{2\pi}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \cdot \vec{Q}$$

La densité d'énergie vaut alors

$$w_p = \frac{1}{2c} (\vec{E} \cdot \vec{D}' + \vec{H}' \cdot \vec{B})$$

b) A partir des expressions (131) et (134), V.N. ALEXANDROV [36], B.V. BOKUT, A.N. SERDYUKOV, F.I. FEDOROV [37], en exprimant la densité de courant d'énergie à l'aide du vecteur de POYNTING, trouvent pour la densité d'énergie

$$w_p = \frac{1}{2c} \left\{ \vec{D} \cdot [\epsilon]^{-1} \vec{D} + \vec{B} \cdot [\mu]^{-1} \vec{B} \right\} \quad (136)$$

Pour qu'il y ait conservation de l'énergie, les conditions suffisantes auxquelles doivent satisfaire les tenseurs γ_{uv}^A et η_{uv}^A sont

$$\gamma_{uvw}^A = -\gamma_{uvw}^A \quad (137-1)$$

$$\eta_{uvw}^A = -\eta_{uvw}^A \quad (137-2)$$

$$\epsilon_{us}^{-1} \gamma_{st}^A \mu_{tv} = \eta_{vu}^A \quad (137-3)$$

$\vec{\gamma}^A$ et $\vec{\eta}^A$ désignent les tenseurs duaux de $\vec{\gamma}^A$ et $\vec{\eta}^A$.

Nous pouvons constater qu'en négligeant le quadrupôle dans l'expression du vecteur densité de courant d'énergie proposée par P.S. PERSHAN (123), nous retrouvons le vecteur de POYNTING employé par ces auteurs.

Effectivement, notre expression de l'excitation électrique équivaut à la leur si nous ne tenons pas compte de l'existence éventuelle du quadrupôle, c'est-à-dire si nous annulons nos tenseurs $\chi_{M,uvw}$ et $\nu_{M,uvw}$ qui y sont liés. De plus, il faut considérer que V.N. ALEXANDROV, B.V. BOKUT et coll. ont pris l'expression traditionnelle de \vec{D} (64-1) et poser

$$\gamma_{uvw}^A = -\beta_{M,uvw} = \gamma_{uvw} \quad (138)$$

Compte tenu de (67-5) cette dernière relation équivaut d'ailleurs à

$$\gamma_{uv}^A = -\frac{c}{\omega} \beta_{M,uv} \quad (139)$$

La comparaison pour l'excitation magnétique est plus délicate ; il faut transformer la relation (134) qui, compte tenu de (137-2), peut être écrite

$$B_u = \mu_{uv} H_v + \eta_{us}^A (\text{rot } \vec{H})_s$$

En utilisant l'équation de MAXWELL liant \vec{H} et \vec{D} et en remplaçant \vec{D} par sa valeur, l'expression de V.N. ALEXANDROV, B.V. BOKUT et coll. peut être écrite

$$H_u = \xi_{M,uv} B_v - \frac{1}{c} \xi_{M,ut} \eta_{ts}^A \epsilon_{M,sv} \dot{E}_v + \frac{1}{c} \xi_{M,ut} \eta_{ts}^A \beta_{M,sv} \partial_w \dot{E}_v \quad (140)$$

$\vec{\xi}_M$ est l'inverse de $\vec{\mu}$ et a été introduit en (67-2)

Pour l'étude du P.R.N., le dernier terme de \vec{H} , qui est de l'ordre de \vec{k} , n'a pas à être envisagé. Si nous supposons que les auteurs cités ont pris l'expression traditionnelle de \vec{H} (64-2), nous obtenons alors une relation analogue à la nôtre qui, compte tenu de (62-3, 63-1, 63-2, 67-2, 67-4), peut être prise sous la forme

$$H_u = \xi_{M,uv} B_v - \frac{\sigma_{M,uv}}{\omega} \dot{E}_v \quad (141)$$

En effet, les relations (69-5, 137-3, 139) permettent de montrer que

$$\sigma_{M,uv} = \frac{\omega}{c} \xi_{M,ut} \eta_{ts}^A \epsilon_{M,sv}$$

condition pour que (140) soit identique à (141) au premier ordre près en \vec{k} .

En conclusion, en négligeant le quadrupôle dans nos expressions, nous retrouvons bien toutes les relations établies par ces auteurs.

3° Méthode de la lame immergée.

N. ISAERT, J. BILLARD [33] prennent l'excitation électrique sous la forme (1') et généralisent sous forme complexe l'expression (134) de l'excitation magnétique

$$B^c = \mu_{uv}^c H_v^c + \eta_{uvw}^c \partial_w H_v^c$$

Ils utilisent les propriétés de continuité des composantes tangentes du champ électrique et de l'excitation magnétique, soit en l'absence de courant superficiel

$$\vec{E}_{//}^{(1)} - \vec{E}_{//}^{(2)} = 0 \quad (142-1)$$

$$\vec{H}_{//}^{(1)} - \vec{H}_{//}^{(2)} = 0 \quad (142-2)$$

L'application du principe de conservation de l'énergie leur permet d'établir que, dans le cas des classes cristallines 422, 622, $\infty 2$, les parties imaginaires des tenseurs $\overset{\pm}{\gamma}^{cI}$ et $\overset{\pm}{\eta}^{cI}$ sont nulles et que les parties réelles, que nous noterons $\overset{\pm}{\gamma}^I$ et $\overset{\pm}{\eta}^I$, satisfont aux relations suivantes

$$\overset{\pm}{\gamma}_{uvw}^I = - \overset{\pm}{\gamma}_{uvw}^I$$

$$\overset{\pm}{\eta}_{uvw}^I = - \overset{\pm}{\eta}_{uvw}^I$$

$$\epsilon_{us}^{-1} \overset{\pm}{\gamma}_{st}^I \mu_{tv} = \overset{\pm}{\eta}_{vu}^I$$

$\overset{\pm}{\gamma}^I$ et $\overset{\pm}{\eta}^I$ étant des tenseurs d'ordre 2 duaux des tenseurs $\overset{\pm}{\gamma}^I$ et $\overset{\pm}{\eta}^I$ (antisymétriques pour leurs deux derniers indices)

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par V.N. ALEXANDROV [36], B.V. BOKUT et coll. [37], à propos desquels nous avons effectué la comparaison avec nos résultats. Remarquons qu'en utilisant la condition de continuité (142-2) au lieu de la condition (c - 5), N. ISAERT et J. BILLARD ne tiennent pas compte de l'existence d'une densité quadrupolaire.

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS OBTENUS PAR DES MÉTHODES MACROSCOPIQUES

Auteurs	Notions de départ	Conventions phénoménologiques	Relations de symétrie obtenues	Comparaison avec nos résultats
L. LANDAU et É. LIFCHITZ [8]	<ul style="list-style-type: none"> - principe de conservation de l'énergie - symétrie des coefficients cinétiques 	$\vec{D}' = \vec{D} + 4\pi c \vec{\text{rot}} \int \vec{M} dt$ $\vec{H} = \vec{B}$ $D'_u = \epsilon_{uv} E_v + \Gamma_{uvw}^c \partial_w E_v$	$\text{Im } \Gamma_{uvw}^c = 0$ $\text{Re } \Gamma_{uvw}^c = -\text{Re } \Gamma_{vuw}^c$	<p>Résultats en accord avec les nôtres, mais ces auteurs ne mentionnent pas le quadrupôle.</p>
V.M. AGRANOVICH et V.L. GINZBURG [32]	<ul style="list-style-type: none"> - symétrie des coefficients cinétiques - vérifient alors que cette symétrie permet de satisfaire au principe de conservation de l'énergie. 	$\vec{D}' = \vec{D} + 4\pi c \vec{\text{rot}} \int \vec{M} dt$ $\vec{H} = \vec{B}$ $D'_u(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{k}) E_v(\omega, \vec{k})$	$\epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{vu}^c(\omega, -\vec{k})$	<p>Résultats en accord avec les nôtres</p>
U. SCHLAGHECK [34]	<ul style="list-style-type: none"> - Relation de L. LANDAU et E. LIFCHITZ $\Gamma_{uvw}(\omega) = -\Gamma_{vuw}(\omega)$	$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi (\vec{P} - \vec{\text{div}} \cdot \vec{Q}) + 4\pi c \vec{\text{rot}} \int \vec{M} dt$ $D_u = \epsilon_{uv} E_v + \Gamma_{uvw} \partial_w E_v$ $P_u = \alpha_{uv}(\omega) E_v + \delta_{uvw}(\omega) \partial_w E_v + \beta_{uv}(\omega) B_v$ $M_u = \lambda_{uv}(\omega) E_v$ $Q_{uvw} = \theta'_{uvw}(\omega) E_v$	$\beta_{uv} = -\lambda_{vu}$ $\delta_{uvw} = \theta'_{vuw}$	<p>Résultats en accord avec les nôtres</p>
F.I. FEDOROV [35]	<ul style="list-style-type: none"> - principe de conservation de l'énergie avec $\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H} + \frac{1}{2c} (\vec{E} \lambda \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{H} \lambda \frac{\partial \vec{H}}{\partial t})$ $w_p = \frac{1}{2c} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B})$	$D_u = \epsilon_{uv} E_v + \gamma_{uvw} \partial_w E_v$ $B_u = \mu_{uv} H_v + \eta_{uvw} \partial_w H_v$	$\frac{F}{\gamma_{uvw}} = -\frac{F}{\gamma_{vuw}}$ $\frac{F}{\eta_{uvw}} = -\frac{F}{\eta_{vuw}}$	<p>F en fait γ_{uvw} est à identifier avec Γ_{uvw}^F et il faut prendre $\eta_{uvw}^F = 0$.</p>



Auteurs	Notions de départ	Conventions phénoménologiques	Relations de symétrie obtenues	Comparaison avec nos résultats
V.N. ALEXANDROV [36] G.V. BOKUT, A.N. SERDYUKOV, F.I. FEDOROV [37]	- principe de conservation de l'énergie avec $\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H}$ $w_p = \frac{1}{2c} \{ \vec{D} \cdot [\epsilon]^{-1} \vec{D} + \vec{B} \cdot [\mu]^{-1} \vec{B} \}$	$D_u = \epsilon_{uv} E_v + \gamma_{uvw}^A \partial_w E_v$ $B_u = \mu_{uv} H_v + \eta_{uvw}^A \partial_w H_v$	$\gamma_{uvw}^A = -\gamma_{uwv}^A$ $\eta_{uvw}^A = -\eta_{uwv}^A$ $\epsilon_{us}^{-1} \gamma_{st}^A \mu_{tv} = \eta_{vu}^A$	Implicitement, ils ne tiennent pas compte du quadrupôle et utilisent les
N. ISAERT J. BILLARD [33]	- principe de conservation de l'énergie avec $\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{B}$ dans le vide - conditions de continuité des composantes tangentielles de \vec{E} et \vec{H} Seulement pour les classes cristallines 422, 622, $\infty 2$	$D_u^c = \epsilon_{uv}^c E_v^c + \gamma_{uvw}^{cI} \partial_w E_v^c$ $B_u^c = \mu_{uv}^c H_v^c + \eta_{uvw}^{cI} \partial_w H_v^c$	- les parties imaginaires sont nulles - les parties réelles satisfont aux mêmes relations que $\vec{\gamma}^A$ et $\vec{\eta}^A$	formes usuelles $\vec{D} = \vec{E} + 4\vec{\Pi P}$ $\vec{H} = \vec{B} - 4\vec{\Pi M}$



CONCLUSION

Nous pouvons considérer que notre travail a permis de préciser les propriétés de symétrie que possède le tenseur γ (ou Γ) qui rend compte du P.R.N., pour un cristal moléculaire transparent diamagnétique appartenant à l'une des classes cristallines compatibles avec l'activité optique.

Il nous a également amenée à souligner l'importance du moment quadrupolaire électrique, (souvent négligé) qui intervient, quand il existe, pour trouver la forme convenable de la symétrie tensorielle, de la condition de continuité de la composante tangentielle de l'excitation magnétique de \vec{H} et de la définition d'un vecteur densité de courant d'énergie. (A propos de ce vecteur, il convient de signaler qu'il subsiste une difficulté relative à sa continuité au passage entre deux milieux possédant chacun une densité quadrupolaire).

Il serait intéressant de pouvoir vérifier expérimentalement les relations de symétrie proposées dans ce travail ; il ne semble pas toutefois que les techniques actuelles le permettent. Aussi l'utilisation de nos formules quantiques en vue d'un calcul numérique à propos d'un cristal particulier, est prématurée ; elle soulèverait d'ailleurs des problèmes non encore résolus, relatifs au calcul du P.R.N. d'une molécule. Néanmoins, la possibilité d'une comparaison avec l'expérience serait intéressante, en particulier dans la mesure où elle permettrait d'évaluer l'importance de l'approximation que nous avons faite en négligeant les radiations secondaires diffusées par les molécules du milieu.

Signalons enfin que les résultats obtenus dans l'étude principale, pour un cristal moléculaire, doivent être valables pour un cristal à électrons non localisés (métaux, semi-conducteurs par exemple), comme le suggère l'esquisse donnée dans l'appendice D.

APPENDICE A

"Additivité des moments et changements d'origine"

Notre travail comporte le calcul de la moyenne quantique, pour un milieu doué de périodicité, d'opérateurs comme le dipôle électrique, le dipôle magnétique ou le quadrupôle électrique. Nous allons, dans cet appendice, préciser la définition de ces opérateurs et leur variation, ainsi que celle de leurs moyennes quantiques, lorsqu'on effectue des changements d'origine.

Nous considérons un ensemble \mathcal{E} neutre (le cristal, par exemple, ou un élément de volume) de P particules chargées $e_{j'}$, ($j' = 1 \rightarrow P$), qui peut, pour divers besoins et de diverses manières, être subdivisé en sous-ensembles, notés m , neutres (des molécules, par exemple) ou chargés (les noyaux d'une part, les électrons de l'autre, par exemple). On a donc

$$\sum_{j'=1}^P e_{j'} = 0 \quad (\text{A - 1})$$

Si le sous-ensemble m contient les particules notées $e_{m\alpha}$ avec $\alpha = 1 \rightarrow K_m$, on a évidemment

$$\sum_m \sum_{\alpha=1}^{K_m} 1 = P \quad (\text{A - 2})$$

$$\sum_m \sum_{\alpha=1}^{K_m} e_{m\alpha} = \sum_m q_m = 0 \quad (\text{A - 3})$$

(pour une molécule neutre, $q_m = 0$)

I- EXAMEN DES OPERATEURS MOMENTS.

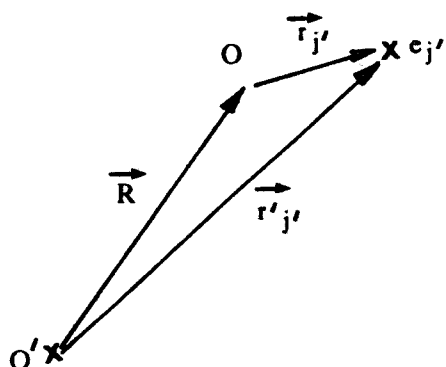
1° Moment dipolaire électrique (M.D.E.)

Fig. 3

$$\vec{\mu}^{e'} = \sum_{j'} e_{j'} \vec{r}'_{j'} = \sum_{j'} e_{j'} \vec{r}_{j'} + \sum_{j'} e_{j'} \vec{R} = \vec{\mu}^e \quad (\text{A - 4}')$$

On obtient l'invariance bien connue du M.D.E. pour un système de charge totale nulle.

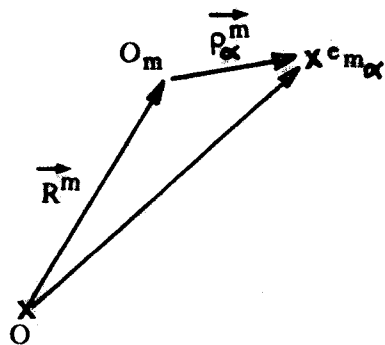


Fig. 4

a) Le M.D.E. de e est défini par

$$\vec{\mu}^e = \sum_{j'} e_{j'} \vec{r}_{j'} \quad (\text{A - 4})$$

où tous les vecteurs $\vec{r}_{j'}$ sont mesurés à partir d'une origine commune O.

Par rapport à une origine O' telle que $\vec{O'O} = \vec{R}$, on a

b) On peut aussi écrire (A - 4) de manière équivalente

$$\vec{\mu}^e = \sum_m \sum_{\alpha=1}^{K_m} e_{m\alpha} \vec{r}_{\alpha}^m = \sum_m \vec{\mu}_m^e(0) \quad (\text{A - 5})$$

où $\vec{\mu}_m^e(0)$ est le M.D.E. du sous-ensemble m mesuré à partir de l'origine commune O.

Il peut être utile d'introduire le moment $\vec{\mu}_m^e$ de m mesuré à partir d'une origine O_m , différente suivant chaque sous-ensemble m , soit

$$\vec{\mu}_m^e = \sum_{\alpha=1}^{K_m} e_{m\alpha} \vec{r}_{\alpha}^m \quad (\text{A - 6})$$

On a alors évidemment

$$\vec{\mu}_m^e(O) = \vec{\mu}_m^e + q_m \vec{R}^m \quad (\text{A - 7})$$

$$\vec{\mu}^e = \sum_m \vec{\mu}_m^e + \sum_m q_m \vec{R}^m \quad (\text{A - 8})$$

on n'a

$$\vec{\mu}^e = \sum_m \vec{\mu}_m^e \quad (\text{A - 9})$$

que si l'on a

$$q_m = 0 \quad \forall m$$

c'est-à-dire si tous les sous-ensembles m sont neutres.

2° Moment quadrupolaire électrique (M.Q.E.)

a) Le M.Q.E. de \mathcal{E} est défini, par rapport à O , par

$$\vec{q} = \sum_{j'} \frac{1}{2} e_{j'} \vec{r}_{j'} \otimes \vec{r}_{j'} \quad (\text{A - 10})$$

Par rapport à O' , on a de même

$$\begin{aligned} \vec{q}' &= \sum_{j'} \frac{1}{2} e_{j'} \vec{r}'_{j'} \otimes \vec{r}'_{j'} \\ &= \sum_{j'} \frac{1}{2} e_{j'} \vec{r}_{j'} \otimes \vec{r}_{j'} + \frac{1}{2} \vec{R} \otimes \sum_{j'} e_{j'} \vec{r}_{j'} + \frac{1}{2} (\sum_{j'} e_{j'} \vec{r}_{j'}) \otimes \vec{R} \\ &\quad + \sum_{j'} \frac{1}{2} e_{j'} \vec{R} \otimes \vec{R} \end{aligned}$$

Soit

$$\vec{q}' = \vec{q} + \frac{1}{2} (\vec{R} \otimes \vec{\mu}^e + \vec{\mu}^e \otimes \vec{R}) \quad (\text{A - 11})$$

b) Pour la décomposition en sous-systèmes, on a, avec des notations analogues à celles utilisées pour le M.D.E.

$$\vec{q} = \sum_m \sum_{\alpha=1}^{K_m} \frac{1}{2} e_{m\alpha} \vec{r}_\alpha^m \otimes \vec{r}_\alpha^m = \sum_m \vec{q}_m(o) \quad (\text{A - 12})$$

$$\vec{q}_m = \sum_{\alpha=1}^{K_m} \frac{1}{2} e_{m\alpha} \vec{\rho}_\alpha^m \otimes \vec{\rho}_\alpha^m \quad (\text{A - 13})$$

d'où

$$\begin{aligned} \vec{q} &= \sum_m \vec{q}_m + \frac{1}{2} \sum_m (\vec{R}^m \otimes \vec{\mu}_m^e + \vec{\mu}_m^e \otimes \vec{R}^m) \\ &\quad + \sum_m \frac{q_m}{2} \vec{R}^m \otimes \vec{R}^m \end{aligned} \quad (\text{A - 14})$$

Pour les sous-ensembles neutres, on a

$$\vec{q} = \sum_m \vec{q}_m + \frac{1}{2} \sum_m (\vec{R}^m \otimes \vec{\mu}_m^e + \vec{\mu}_m^e \otimes \vec{R}^m) \quad (\text{A - 14}')$$

3° Moment dipolaire magnétique permanent (M.D.M.P.)

a) Le M.D.M.P. de \mathcal{C} est défini, toujours par rapport à 0, par

$$\vec{\mu}^b(o) = \sum_j \frac{e_{j'}}{2\pi_{j,c}} \vec{r}_{j'} \wedge \vec{p}_{j'} = \sum_j g_{j'} \vec{r}_{j'} \wedge \vec{p}_{j'}$$

en notant

$$g_{j'} = \frac{e_{j'}}{2\pi_{j'}c}$$

Le M.D.M.P., par rapport à O' , est tel que l'on a

$$\vec{\mu}^{b'}(o) = \vec{\mu}^b(o) + \vec{R} \wedge \sum_{j'} g_{j'} \vec{p}_{j'} \quad (\text{A - 16})$$

b) Pour la décomposition en sous-systèmes m , on a

$$\vec{\mu}^b(o) = \sum_m \sum_{\alpha=1}^{K_m} g_{m\alpha} \vec{r}_{\alpha}^m \wedge \vec{p}_{\alpha}^m = \sum_m \vec{\mu}_m^b(o) \quad (\text{A - 17})$$

$$\vec{\mu}_m^b(o) = \sum_{\alpha=1}^{K_m} g_{m\alpha} \vec{\rho}_{\alpha}^m \wedge \vec{p}_{\alpha}^m \quad (\text{A - 18})$$

d'où

$$\vec{\mu}^b(o) = \sum_m \vec{\mu}_m^b(o) + \sum_m \vec{R}^m \wedge \sum_{\alpha=1}^{K_m} g_{m\alpha} \vec{p}_{\alpha}^m \quad (\text{A - 19})$$

II- EXAMEN DES MOYENNES QUANTIQUES DES OPERATEURS.

1° Notions générales.

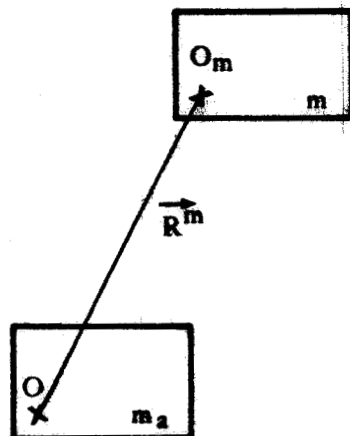


Fig. 5

a) Nous supposons maintenant que le système \mathcal{E} est un cristal possédant la symétrie de translation caractérisée par les vecteurs \vec{R}^m , mesurés à partir d'une maille (ou d'une molécule) origine m_a , choisie arbitrairement.

\mathcal{G} peut être décrit par la fonction d'onde $\Psi(\vec{R}, t)$ ou par la matrice-densité correspondante $\gamma = \gamma(\vec{R}, t)$ (\vec{R} désigne l'ensemble des vecteurs \vec{r}^a ou \vec{r}_a^m).

Si \mathcal{G} , dans son état fondamental d'énergie $E_0^{(0)} = \hbar\omega_0$, est soumis à une onde lumineuse plane monochromatique, de pulsation ω et de vecteur \vec{k} , on peut écrire ($\epsilon = \pm 1$)

$$\Psi(\vec{R}, t) = \Psi^{(0)}(\vec{R}) e^{-i\omega_0 t} + \sum_{\epsilon} \Psi^{(1)\epsilon}(\vec{R}) e^{i(\epsilon\omega - \omega_0)t} + \dots$$

et corrélativement, sous diverses formes

$$\begin{aligned} \gamma(\vec{R}, t) &= \gamma^{(0)}(\vec{R}) + \gamma^{(1)}(\vec{R}, t) + \dots \\ &= \gamma^{(0)}(\vec{R}) + \sum_{\epsilon} \gamma^{(1)\epsilon}(\vec{R}, t) + \dots \\ &= \gamma^{(0)}(\vec{R}) + \sum_{\epsilon} \bar{\gamma}^{(1)\epsilon}(\vec{R}) e^{i\epsilon\omega t} + \dots \end{aligned}$$

avec $\text{Tr } \gamma = \text{Tr } \gamma^{(0)} = 1$

$$\text{Tr } \gamma^{(1)} = \text{Tr } \gamma^{(1)\epsilon} = \text{Tr } \bar{\gamma}^{(1)\epsilon} = 0$$

b) Dans la suite de nos calculs, nous avons besoin de connaître le rapport entre les valeurs des fonctions ou opérateurs-densités en des points séparés par un vecteur \vec{R}^m .

En utilisant la symétrie du cristal, on obtient facilement, par exemple

$$\gamma^{(0)}(\vec{R} + \vec{R}^m) = \gamma^{(0)}(\vec{R}) \quad (\text{A - 20})$$

$$\bar{\gamma}^{(1)\epsilon}(\vec{R} + \vec{R}^m) = \bar{\gamma}^{(1)\epsilon}(\vec{R}) \exp(-i\epsilon\vec{k} \cdot \vec{R}^m) \quad (\text{A - 21})$$

En particulier, on a

$$\bar{\gamma}^{(1)\epsilon}(\vec{\rho}^m + \vec{R}^m) = \bar{\gamma}^{(1)\epsilon}(\vec{\rho}^m) \exp(-i\epsilon\vec{k} \cdot \vec{R}^m) \quad (\text{A - 21'})$$

$$= \bar{\gamma}_m^{(1)\epsilon} \exp(-i\epsilon\vec{k} \cdot \vec{R}^m) \quad (\text{A - 21''})$$

On a désigné par $\bar{\gamma}_m^{(1)\epsilon}$ la grandeur $\bar{\gamma}^{(1)\epsilon}$ dépendant de rayons-vecteurs $\vec{\rho}^m$ mesurés à partir de l'origine O_m choisie dans la maille m .

Dans la suite de cet appendice, nous utilisons, pour plus de concision, l'opérateur-densité dans le calcul des moyennes quantiques.

2° Moyenne quantique du M.D.E.

a) On a de manière générale

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}^e \rangle &= \langle \Psi | \vec{\mu}^e | \Psi \rangle = \text{Tr} (\gamma \vec{\mu}^e) \\ &= \text{Tr} (\gamma^{(0)} \vec{\mu}^e) + \sum_{\epsilon} \text{Tr} (\bar{\gamma}^{(1)\epsilon} \vec{\mu}^e) e^{i\epsilon\omega t} \\ &= \langle \vec{\mu}^e \rangle^{(0)} + \langle \vec{\mu}^e \rangle^{(1)} \end{aligned} \quad (\text{A} - 22)$$

On a introduit le M.D.E. permanent

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle^{(0)} = \text{Tr} (\gamma^{(0)} \vec{\mu}^e) \quad (\text{A} - 23)$$

(qui est nul pour un cristal non polaire)

et le M.D.E. induit

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle^{(1)} = \sum_{\epsilon} \text{Tr} (\bar{\gamma}^{(1)\epsilon} \vec{\mu}^e) e^{i\epsilon\omega t} \quad (\text{A} - 24)$$

b) En envisageant la décomposition de \mathcal{E} en ses sous-systèmes (mailles ou molécules), on a, d'après (A - 8)

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}^e \rangle^{(0)} &= \sum_m \text{Tr} (\gamma^{(0)} \vec{\mu}_m^e) + \sum_m q_m \vec{R}^m \text{Tr} \gamma^{(0)} \\ &= \sum_m \langle \vec{\mu}_m^e \rangle^{(0)} + \sum_m q_m \vec{R}^m \end{aligned} \quad (\text{A} - 25)$$

Pour des sous-ensembles m neutres, on a simplement

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle^{(0)} = \sum_m \langle \vec{\mu}_m^e \rangle^{(0)} \quad (\text{A - 25'})$$

D'autre part, en tenant compte de (A - 21''), on a

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}^e \rangle^{(1)} &= \sum_m \text{Tr} (\gamma^{(1)} \vec{\mu}_m^e) + \sum_m \sum_\epsilon q_m \vec{R}^m \text{Tr} (\bar{\gamma}^{(1)\epsilon}) e^{i\epsilon\omega t} \\ &= \sum_m \sum_\epsilon \text{Tr} (\gamma^{(1)\epsilon} \vec{\mu}_m^e) \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) \end{aligned} \quad (\text{A - 26})$$

relation que l'on peut écrire

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle^{(1)} = \sum_m \sum_\epsilon \langle \vec{\mu}_m^e \rangle^{(1)\epsilon} \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) \quad (\text{A - 26'})$$

en convenant que toutes les grandeurs figurant dans l'expression qui dépend du temps $\langle \vec{\mu}_m^e \rangle^{(1)\epsilon}$ sont évaluées à partir de l'origine 0_m de la maille m . [Il ne faut pas confondre $\langle \vec{\mu}_m^e \rangle^{(1)\epsilon}$ et $\langle \vec{\mu}_m^e \rangle^{(1)\epsilon}_m$]

3° Moyenne quantique du M.Q.E.

a) De la même manière que pour le M.D.E., on écrit

$$\langle \vec{q} \rangle = \langle \vec{q} \rangle^{(0)} + \langle \vec{q} \rangle^{(1)} \quad (\text{A - 29})$$

en introduisant le M.Q.E. permanent

$$\langle \vec{q} \rangle^{(0)} = \text{Tr} (\gamma^{(0)} \vec{q}) \quad (\text{A - 30})$$

et le M.Q.E. induit

$$\langle \vec{q} \rangle^{(1)} = \text{Tr} (\gamma^{(1)} \vec{q}) \quad (\text{A - 31})$$

$$= \sum_\epsilon \text{Tr} (\bar{\gamma}^{(1)\epsilon} \vec{q}) e^{i\epsilon\omega t} \quad (\text{A - 31'})$$

b) Compte tenu de la décomposition de \mathcal{E} , on a d'après (A - 14)

$$\begin{aligned} \langle \vec{q} \rangle^{(0)} &= \sum_{\mathbf{m}} \langle \vec{q}_{\mathbf{m}} \rangle^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} (\vec{R}^{\mathbf{m}} \otimes \langle \vec{\mu}_{\mathbf{m}}^e \rangle^{(0)} + \langle \vec{\mu}_{\mathbf{m}}^e \rangle^{(0)} \otimes \vec{R}^{\mathbf{m}}) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{m}} \frac{q_{\mathbf{m}}}{2} \vec{R}^{\mathbf{m}} \otimes \vec{R}^{\mathbf{m}} \end{aligned} \quad (\text{A - 32})$$

Pour des sous-ensembles neutres, on a

$$\langle \vec{q} \rangle^{(0)} = \sum_{\mathbf{m}} \langle \vec{q}_{\mathbf{m}} \rangle^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} (\vec{R}^{\mathbf{m}} \otimes \langle \vec{\mu}_{\mathbf{m}}^e \rangle^{(0)} + \langle \vec{\mu}_{\mathbf{m}}^e \rangle^{(0)} \otimes \vec{R}^{\mathbf{m}}) \quad (\text{A - 32}')$$

Pour des sous-ensembles neutres et non polaires, on a encore plus simplement

$$\langle \vec{q} \rangle^{(0)} = \sum_{\mathbf{m}} \langle \vec{q}_{\mathbf{m}} \rangle^{(0)} \quad (\text{A - 32}''')$$

D'autre part, en tenant compte de (A - 14', A - 21''), on a

$$\begin{aligned} \langle \vec{q} \rangle^{(1)} &= \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\epsilon} \text{Tr} (\bar{\gamma}^{(1)\epsilon} \vec{q}_{\mathbf{m}}) e^{i\epsilon\omega t} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\epsilon} \frac{1}{2} \vec{R}^{\mathbf{m}} \otimes \text{Tr} (\bar{\gamma}^{(1)\epsilon} \vec{\mu}_{\mathbf{m}}^e) e^{i\epsilon\omega t} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\epsilon} \frac{1}{2} \text{Tr} (\bar{\gamma}^{(1)\epsilon} \vec{\mu}_{\mathbf{m}}^e) \otimes \vec{R}^{\mathbf{m}} e^{i\epsilon\omega t} \\ &= \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\epsilon} \langle \vec{q}_{\mathbf{m}} \rangle^{(1)\epsilon} \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^{\mathbf{m}}) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\epsilon} \frac{1}{2} \vec{R}^{\mathbf{m}} \otimes \langle \vec{\mu}_{\mathbf{m}}^e \rangle^{(1)\epsilon} \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^{\mathbf{m}}) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\epsilon} \frac{1}{2} \langle \vec{\mu}_{\mathbf{m}}^e \rangle^{(1)\epsilon} \otimes \vec{R}^{\mathbf{m}} \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^{\mathbf{m}}) \end{aligned} \quad (\text{A - 33})$$

4° Moyenne quantique du M.D.M.P.

a) On a, de façon semblable

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}^b \rangle &= \text{Tr} (\gamma \vec{\mu}^b) \\ &= \text{Tr} (\gamma^{(0)} \vec{\mu}^b(o)) + \text{Tr} (\gamma^{(1)} \vec{\mu}^b(o)) + \text{Tr} (\gamma^{(0)} \vec{\mu}^b(1)) \end{aligned}$$

$\text{Tr} (\gamma^{(0)} \vec{\mu}^b(o))$ est le moment magnétique permanent, tandis que le moment magnétique induit a pour valeur

$$\text{Tr} (\gamma^{(1)} \vec{\mu}^b(o)) + \text{Tr} (\gamma^{(0)} \vec{\mu}^b(1))$$

b) On peut encore écrire

$$\langle \vec{\mu}^b \rangle(o) = \sum_m \langle \vec{\mu}_m^b \rangle(o) + \sum_m \vec{R}^m \wedge \sum_{\alpha=1}^{K_m} g_{m\alpha} \langle \vec{p}_\alpha^m \rangle(o) \quad (\text{A} - 36)$$

$$\text{Tr} (\gamma^{(1)} \vec{\mu}^b(o)) = \sum_m \sum_\epsilon \text{Tr} (\gamma_m^{(1)\epsilon} \vec{\mu}_m^b(o)) \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m)$$

$$+ \sum_m \sum_\epsilon \sum_{\alpha=1}^{K_m} \vec{R}^m \wedge g_{m\alpha} \text{Tr} (\gamma_m^{(1)\epsilon} \vec{p}_\alpha^m) \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m)$$

(A - 37)

Il est possible d'effectuer sur le moment magnétique induit des calculs semblables qui conduisent à des résultats analogues.

APPENDICE B

Calcul de la moyenne temporelle de la densité d'énergie par la méthode de V.M. AGRANOVICH et V.L. GINZBURG [32].

En utilisant une relation du type (65-1) et en appliquant le principe de causalité, V.M. AGRANOVICH et V.L. GINZBURG écrivent l'excitation électrique sous la forme :

$$D'_u(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int \epsilon_{uv}(t, t'; \vec{r}, \vec{r}') E_v(\vec{r}', t') d\vec{r}' \quad (B-1)$$

Lorsque les propriétés du milieu ne changent pas avec le temps, ϵ_{uv} n'est fonction que de la différence $t-t'$. Si le milieu est homogène [ce qui implique en toute rigueur qu'il soit illimité], ϵ_{uv} ne dépend que de la différence $\vec{r}-\vec{r}'$ et l'on a :

$$D'_u(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int_{V_\infty} \epsilon_{uv}(t-t'; \vec{r}-\vec{r}') E_v(\vec{r}', t') d\vec{r}' \quad (B-2)$$

(V_∞ indique que l'intégration porte sur tout l'espace).

En utilisant les transformées de FOURIER, l'expression (B-2) peut être écrite :

$$D'_u(\vec{r}, t) = \int_{V_\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{r}-\vec{r}') E_v(\vec{r}', \omega) e^{-i\omega t} \quad (B-3)$$

$$\text{avec } \epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{r}-\vec{r}') = \int \epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{k} \quad (B-4)$$

$$\text{et } E_v^c(\vec{r}', \omega) = \frac{1}{2\pi} \int E_v(\vec{r}', t') e^{i\omega t'} dt'$$

L'étude de la moyenne sur une période de l'expression $\int_V \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}'}{\partial t} dv$ (B-5) est ramenée au calcul de l'intégrale (voir par exemple [8] p. 335)

$$I = \int_V \left(\vec{E}^c \cdot \frac{\partial \vec{D}'^{c*}}{\partial t} + \vec{E}^{c*} \cdot \frac{\partial \vec{D}'^c}{\partial t} \right) d\vec{r} \quad (B-6)$$

(\vec{r} étant la variable permettant de repérer un point du milieu de volume V , $d\vec{r}$ étant l'élément d'intégration).

Avec des grandeurs complexes, dans le cas d'ondes monochromatiques, cette intégrale prend la forme :

$$I = \frac{i\omega}{c} \int_V \left(\vec{E}^c \cdot \vec{D}'^{c*} - \vec{E}^{c*} \cdot \vec{D}'^c \right) d\vec{r} \quad (B-7)$$

Si nous exprimons l'excitation électrique à l'aide de la relation (B-3), dans le cas d'ondes monochromatiques, nous avons :

$$I = \frac{i\omega}{c} \int_{V_\infty} \int_V \left\{ \epsilon_{uv}^{c*}(\omega, \vec{r}-\vec{r}') E_u^c(\vec{r}, \omega) E_v^{c*}(\vec{r}', \omega) \right\} d\vec{r} d\vec{r}' \\ - \frac{i\omega}{c} \int_{V_\infty} \int_V \left\{ \epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{r}-\vec{r}') E_u^c(\vec{r}, \omega) E_v^c(\vec{r}', \omega) \right\} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (B-8)$$

Dans la seconde partie de cette expression, nous pouvons intervertir \vec{r} et \vec{r}' si le volume V est infini. Permutons-y également les indices u et v ; il vient

$$I = \frac{i\omega}{c} \int_{V_\infty} \int_V \left\{ \epsilon_{uv}^{c*}(\omega, \vec{r}-\vec{r}') - \epsilon_{vu}^c(\omega, \vec{r}'-\vec{r}) \right\} E_u^c(\vec{r}, \omega) E_v^{c*}(\vec{r}', \omega) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (B-9)$$

Si le tenseur caractéristique du milieu est hermitique, c'est-à-dire si

$$\epsilon_{uv}^c(\omega, \vec{k}) = \epsilon_{vu}^{c*}(\omega, \vec{k}) \quad (B-10)$$

alors il est possible de démontrer, en vertu de (B-4), que

$$\varepsilon_{uv}^c(\omega, \vec{r}-\vec{r}') = \varepsilon_{vu}^{c*}(\omega, \vec{r}'-\vec{r})$$

relation qui entraîne la nullité de I, c'est-à-dire de l'expression (B-5)

APPENDICE C

Conditions de continuité aux dioptries
en présence de quadrupôle

a) Habituellement, la continuité de la composante tangentielle de \vec{H} est démontrée à partir de l'équation de MAXWELL

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (c - 1)$$

On calcule, pour cela, le flux du vecteur $\text{rot } \vec{H}$ à travers la surface ΔS d'un rectangle dont les côtés sont des infiniment petits parallèles respectivement à la normale et au plan tangent à la surface de séparation.

Si nous effectuons le même calcul à partir de l'équation analogue (61-2), nous constatons que la présence du quadrupôle modifie la condition de continuité.

En effet, choisissons un système d'axes orthonormés tel que \vec{Oz} soit parallèle à la normale \vec{n} à la surface de séparation, et les axes \vec{Ox} et \vec{Oy} tangents à cette surface.

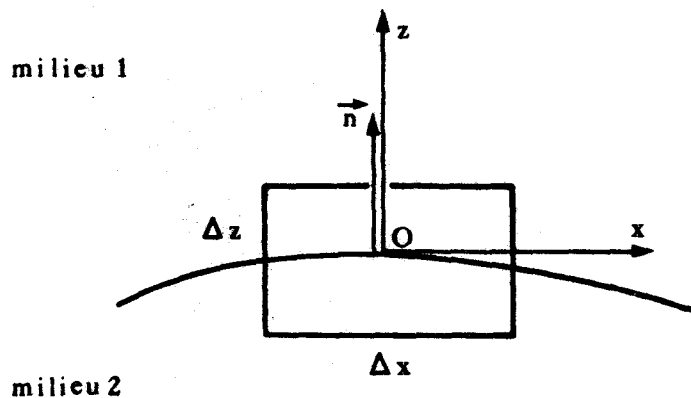


Fig. 6

Envisageons une surface rectangulaire infiniment petite de côtés Δx et Δz (voir figure n° 6), pour laquelle on fait tendre Δz vers 0.

En utilisant l'équation (61-2) et en y introduisant l'expression de l'excitation magnétique (64-2), nous pourrions écrire

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iint_{\Delta S} \vec{\text{rot}} \vec{H} \cdot \vec{dS} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left(\frac{-4\pi}{c} \right) \iint_{\Delta S} (\vec{\text{div}} \cdot \vec{Q}) \cdot \vec{dS} \\ + \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iint_{\Delta S} \frac{1}{c} \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \right) \cdot \vec{dS}$$

On a facilement, en supposant les diverses quantités bornées sur l'élément de surface

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iint_{\Delta S} (\vec{\text{div}} \cdot \vec{Q}) \cdot \vec{dS} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iint_{\Delta S} \left(\frac{\partial \dot{Q}_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{Q}_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \dot{Q}_{zy}}{\partial z} \right) dx dz \\ = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\int \left\{ \dot{Q}_{xy} \left(\frac{\Delta x}{2}, 0, z \right) - \dot{Q}_{xy} \left(-\frac{\Delta x}{2}, 0, z \right) \right\} dz \right. \\ \left. + \int \left\{ \dot{Q}_{zy} \left(x, 0, \frac{\Delta z}{2} \right) - \dot{Q}_{zy} \left(x, 0, -\frac{\Delta z}{2} \right) \right\} dx \right. \\ \left. + \iint \frac{\partial \dot{Q}_{yy}}{\partial y} dx dz \right] \\ = \left\{ \dot{Q}_{zy}^{(1)} - \dot{Q}_{zy}^{(2)} \right\} \Delta x$$

$\dot{Q}^{(1)}$ étant la valeur, à la surface de séparation, du quadrupôle dans le milieu (1).

D'autre part, on sait que

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iint_{\Delta S} \vec{\text{rot}} \vec{H} \cdot \vec{dS} = (H_x^{(1)} - H_x^{(2)}) \Delta x$$

On a aussi

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iint_{\Delta S} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \cdot \vec{dS} = 0 \quad \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iint_{\Delta S} \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \cdot \vec{dS} = 0$$

Ces résultats conduisent à la condition de continuité pour \vec{H} lorsqu'il existe une densité quadrupolaire

$$H_x^{(1)} - H_x^{(2)} = - \frac{4\pi}{c} \left(\dot{Q}_{zy}^{(1)} - \dot{Q}_{zy}^{(2)} \right) \quad (c - 2)$$

Si nous choisissons comme surface ΔS un rectangle de côtés Δy et Δz , nous obtenons la relation analogue

$$H_y^{(1)} - H_y^{(2)} = \frac{4\pi}{c} \left(\dot{Q}_{xz}^{(1)} - \dot{Q}_{xz}^{(2)} \right) \quad (c - 3)$$

b) Une relation supplémentaire relative à la continuité de certains termes quadrupolaires peut être obtenue en prenant un parallépipède infiniment petit de côtés Δx , Δy et Δz

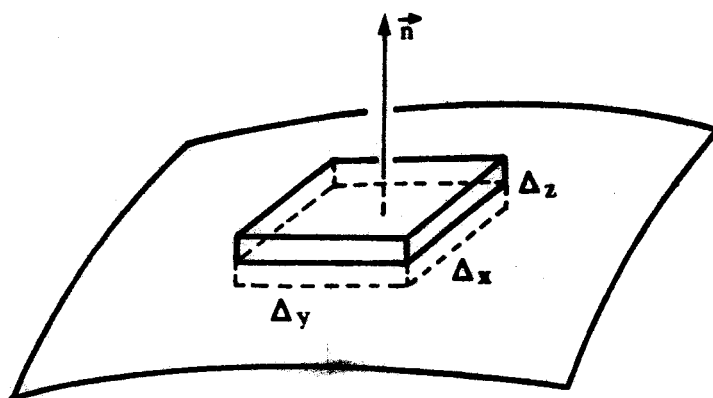


Fig. 7

L'équation (61-2) nous permet d'écrire

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left\{ \iiint_{\Delta v} \vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} \, dv + \iiint_{\Delta v} \frac{4\pi}{c} \vec{n} \cdot (\overrightarrow{\text{div}} \cdot \vec{Q}) \, dv \right\} =$$

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iiint_{\Delta v} \frac{1}{c} \vec{n} \cdot \left\{ \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \right\} \, dv$$

On a alors

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iiint \vec{n} \cdot (\overrightarrow{\text{div}} \cdot \vec{Q}) \, dv = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iint_{\Delta s} (\vec{n} \cdot \vec{Q}) \cdot \vec{dS}$$

$$= \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\iint \left\{ \dot{Q}_{zx} \left(\frac{\Delta x}{2}, y, z \right) - \dot{Q}_{zx} \left(-\frac{\Delta x}{2}, y, z \right) \right\} dy \, dz \right]$$

$$+ \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\iint \left\{ \dot{Q}_{zy} \left(x, \frac{\Delta y}{2}, z \right) - \dot{Q}_{zy} \left(x, -\frac{\Delta y}{2}, z \right) \right\} dx \, dz \right]$$

$$+ \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\iint \left\{ \dot{Q}_{zz} \left(x, y, \frac{\Delta z}{2} \right) - \dot{Q}_{zz} \left(x, y, -\frac{\Delta z}{2} \right) \right\} dx \, dy \right]$$

$$= \left[\dot{Q}_{zz}^{(1)} - \dot{Q}_{zz}^{(2)} \right] \Delta x \, \Delta y$$

D'autre part

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iiint_{\Delta v} (\vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{rot}} \vec{H}) \, dv$$

$$= \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\iint \left\{ H_y \left(\frac{\Delta x}{2}, y, z \right) - H_y \left(-\frac{\Delta x}{2}, y, z \right) \right\} dy \, dz \right]$$

$$- \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\iint \left\{ H_x \left(x, \frac{\Delta y}{2}, z \right) - H_x \left(x, -\frac{\Delta y}{2}, z \right) \right\} dx \, dz \right] = 0$$

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iiint_{\Delta v} \left(\vec{n} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + 4\pi \vec{n} \cdot \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \right) dv =$$

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \iiint \left(\frac{\partial E_z}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial P_z}{\partial t} \right) dx dy dz = 0$$

Il s'ensuit que

$$\overset{\bullet}{Q}_{zz}^{(1)} = \overset{\bullet}{Q}_{zz}^{(2)} \quad (c - 4)$$

c) Les trois relations de continuité (c - 2, c - 3, c - 4) ainsi obtenues peuvent être réunies dans la relation vectorielle

$$\vec{H}^{(1)} \wedge \vec{n} - \frac{4\pi}{c} \overset{\bullet}{Q}^{(1)} \cdot \vec{n} = \vec{H}^{(2)} \wedge \vec{n} - \frac{4\pi}{c} \overset{\bullet}{Q}^{(2)} \cdot \vec{n} \quad (c - 5)$$

Une relation analogue a été récemment publiée par U. SCHLAGHECK [34] à propos des cristaux appartenant aux classes $\bar{4}3m$ et 23 .

Notons que les autres conditions de continuité restent valables sous leur forme habituelle même en présence d'un quadrupôle

$$\vec{D}^{(1)} \cdot \vec{n} - \vec{D}^{(2)} \cdot \vec{n} = 0 \quad (c - 6)$$

$$\vec{E}^{(1)} \wedge \vec{n} - \vec{E}^{(2)} \wedge \vec{n} = 0 \quad (c - 7)$$

$$\vec{B}^{(1)} \cdot \vec{n} - \vec{B}^{(2)} \cdot \vec{n} = 0 \quad (c - 8)$$

APPENDICE D

Adaptation de l'étude du P.R.N. à un cristal décrit par la théorie des bandes.

Nous avons étudié, dans le texte principal, le cas d'un cristal moléculaire, c'est-à-dire d'un modèle à électrons localisés. Nous allons montrer que nos résultats généraux, concernant par exemple les propriétés de symétrie des grandeurs tensorielles introduites, sont aussi valables pour un cristal décrit par la théorie des bandes, c'est-à-dire pour un modèle à électrons délocalisés. La différence entre les deux méthodes de description quantique entraîne une différence assez grande dans le mode d'établissement des résultats généraux mentionnés, ainsi que dans le calcul effectif des éléments matriciels intervenant dans les divers tenseurs matériels que nous avons définis.

1° Notions générales.

a) Nous envisageons toujours un cristal soumis à une onde lumineuse monochromatique décrite ici par le potentiel vecteur

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\epsilon} \vec{A}_0^{\epsilon} \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{r}) e^{i\epsilon \omega t} \quad (D - 1)$$

\vec{r} est mesuré à partir d'une origine 0 quelconque que nous pouvons prendre à l'intérieur du cristal.

D'autre part, nous supposons vérifiée l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, de sorte que nous pouvons considérer des opérateurs dépendant uniquement des électrons.

L'hamiltonien du cristal peut alors être écrit

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} \quad (D - 2)$$

avec

$$H^{(1)} = \sum_{\epsilon} H^{(1)\epsilon} = \sum_{j=1}^N \sum_{\epsilon} \vec{p}_j \cdot \vec{A}_0^{\epsilon} \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{r}_j) e^{i\epsilon \omega t} \quad (D - 2')$$

$H^{(0)}$ est invariant sous l'effet d'une translation de symétrie \vec{R}^m qui porte sur tous les électrons, soit

$$H^{(0)}(\vec{R} + \vec{R}^m) = H^{(0)}(\vec{R}) \quad (D - 3)$$

tandis que l'on a

$$H^{(1)\epsilon}(\vec{R} + \vec{R}^m) = H^{(1)\epsilon}(\vec{R}) \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) \quad (D - 4)$$

b) Dans la méthode de HARTREE-FOCK qui est la base de la théorie des bandes, la fonction d'onde électronique pour un cristal à bandes complètes (nombre d'électrons N pair) est écrite sous forme d'un déterminant de SLATER constitué à partir de N spin orbitales $\Psi_j(\vec{r}, t) \delta(s)$.

Dans le cas d'un cristal perturbé, chaque orbitale est écrite sous la forme

$$\Psi_j(\vec{r}, t) = \Psi_j^{(0)}(\vec{r}) \exp\left(-i \frac{e_j^{(0)}}{\hbar} t\right) + \sum_j \Psi_j^{(1)\epsilon}(\vec{r}) \exp(i\epsilon \omega t) \times \exp\left(-i \frac{e_j^{(0)}}{\hbar} t\right)$$

$e_j^{(0)}$ est une "énergie orbitale" de HARTREE-FOCK et $\Psi_j^{(0)}(\vec{r})$ une orbitale, déterminées par résolution des équations de HARTREE-FOCK (indépendants du temps) pour le cristal non perturbé.

Les $\Psi_j^{(1)\epsilon}$ obéissent à des équations obtenues par la méthode de HARTREE-FOCK dépendant du temps. Dans le schéma non-couplé de cette

méthode (voir [38] p. 175 sq), on voit facilement que les hamiltoniens monoélectroniques de HARTREE-FOCK, que l'on peut noter $h^{(0)}$ et $h^{(1)\epsilon}$ par analogie avec $H^{(0)}$ et $H^{(1)\epsilon}$, possèdent encore respectivement les propriétés (D - 3) et (D - 4).

Il s'ensuit que, comme dans le cas N-électronique, on a

$$\Psi_j^{(1)\epsilon}(\vec{r} + \vec{R}^m) = \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) \Psi_j^{(1)\epsilon}(\vec{r}) \quad (D - 5)$$

tandis que la fonction $\Psi_j^{(0)}$ est invariante (à un facteur de phase près, que l'on retrouverait pour $\Psi_j^{(1)\epsilon}$).

2° Calcul des moyennes quantiques.

a) On sait (voir [39] p. 214) que, pour les opérateurs de la forme

$$G = \sum_{j=1}^N G_j$$

où G_j est un opérateur monoélectronique, la moyenne quantique de G peut être calculée (lorsque la fonction d'onde est antisymétrique) à l'aide de la matrice-densité réduite à un électron $\gamma(\vec{r}', \vec{r})$ (à ne pas confondre avec la matrice-densité pour N électrons notée $\gamma(\vec{R})$ dans l'appendice A). on a alors

$$\langle G \rangle = \text{Tr}(\gamma(\vec{r}'_1, \vec{r}_1) G_1)$$

où, par convention, l'opérateur G_1 agit sur la variable \vec{r}_1 ; on fait ensuite $\vec{r}'_1 = \vec{r}_1$ avant de calculer la trace.

D'autre part, dans la méthode HARTREE-FOCK, on a (voir [39] p. 223)

$$\gamma(\vec{r}'_1, \vec{r}_1) = \sum_{j=1}^N \Psi_j^*(\vec{r}'_1) \Psi_j(\vec{r}_1)$$

$$\begin{aligned}
 \text{d'où } \langle G \rangle &= \sum_{j=1}^N \int \Psi_j^* (\vec{r}_1) G_1 \Psi_j (\vec{r}_1) d\tau_1 \\
 &= \sum_{j=1}^N \langle \Psi_j | G_1 | \Psi_j \rangle
 \end{aligned}
 \tag{D - 6}$$

On a alors

$$\langle G \rangle = \langle G \rangle^{(0)} + \langle G \rangle^{(1)}
 \tag{D - 7}$$

$$\text{avec } \langle G \rangle^{(0)} = \sum_{j=1}^N \langle \Psi_j^{(0)} | G_1 | \Psi_j^{(0)} \rangle
 \tag{D - 7'}$$

$$\begin{aligned}
 \langle G \rangle^{(1)} &= \sum_{\epsilon} \langle G \rangle^{(1)\epsilon} \\
 &= \sum_{\epsilon} \sum_j \left[\langle \Psi_j^{(0)} | G_1 | \Psi_j^{(1)\epsilon} \rangle + \langle \Psi_j^{(1)\bar{\epsilon}} | G_1 | \Psi_j^{(0)} \rangle \right] e^{i\epsilon\omega t}
 \end{aligned}
 \tag{D - 7''}$$

en notant $\bar{\epsilon} = -\epsilon$

b) Les éléments matriciels figurant dans (D - 6) à (D - 7'') sont des intégrales tridimensionnelles portant sur tout le cristal. Lorsqu'on considère la constitution de celui-ci en mailles m (au nombre de M_c), on peut écrire, par exemple pour (D - 6)

$$\langle G \rangle = \sum_{m=1}^{M_c} \langle G \rangle_{(m)}
 \tag{D - 8}$$

où $\langle G \rangle_{(m)}$ est un élément matriciel calculé sur la maille m (tandis que les grandeurs y figurant sont, en général, définies à partir de l'origine O commune au cristal).

Remarque : Il ne faut pas confondre la quantité $\langle G \rangle_{(m)}$ qui est une intégrale étendue seulement à la maille m , et la quantité $\langle G_m \rangle_m$ introduite dans l'appendice A et qui désigne une intégrale où toutes les grandeurs (opérateurs, fonctions d'onde ou matrices-densités) sont définies à partir de l'origine O_m de la maille m , intégrale qui est étendue à tout le cristal.

En principe donc, on a, par exemple,

$$\langle \vec{\mu}_m^e \rangle_m^{(0)} \neq \langle \vec{\mu}_m^e \rangle_m^{(m)}$$

Toutefois, dans le modèle des électrons localisés, on a

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}_m^e \rangle_m^{(0)} &= \text{Tr} (\gamma_m^{(0)} \vec{\mu}_m^e) = \text{Tr} (\gamma_m^{(0)} \vec{\mu}_m^e) \prod_{m' \neq m} \text{Tr} \gamma_{m'}^{(0)} \\ &= \text{Tr} (\gamma_m^{(0)} \vec{\mu}_m^e) \end{aligned}$$

$\gamma_m^{(0)}$ est la matrice-densité décrivant la maille m (supposée sans interaction avec les autres mailles) et n'est sensiblement différente de zéro qu'à l'intérieur de la maille m , de sorte que l'on peut écrire alors

$$\langle \vec{\mu}_m^e \rangle_m^{(0)} \neq \langle \vec{\mu}_m^e \rangle_m^{(m)}$$

c) Cas du moment dipolaire électrique

Pour le moment dipolaire électrique (réduit ici à la partie due aux électrons), on a ainsi

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle = \sum_m \langle \vec{\mu}^e \rangle_m \quad (\text{D - 9})$$

avec

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle_m = \langle \vec{\mu}^e \rangle_m^{(0)} + \langle \vec{\mu}^e \rangle_m^{(1)} \quad (\text{D - 10})$$

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle_m^{(0)} = \sum_j \langle \Psi_j^{(0)} | \vec{\mu}_j^e | \Psi_j^{(0)} \rangle_m \quad (\text{D - 10'})$$

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle_m^{(1)} = \sum_{\epsilon} \langle \vec{\mu}^e \rangle_m^{(1)\epsilon}$$

$$= \sum_{\epsilon} \sum_j \left(\langle \Psi_j^{(0)} | \vec{\mu}_j^e | \Psi_j^{(1)\epsilon} \rangle_m + \langle \Psi_j^{(1)\bar{\epsilon}} | \vec{\mu}_j^e | \Psi_j^{(0)} \rangle_m \right) e^{i\epsilon\omega t} \quad (\text{D - 10''})$$

Dans ces relations, $\vec{\mu}_j^e$ est défini à partir de 0.

Si on pose (voir appendice A)

$$\vec{\mu}_1^e = \vec{\mu}_{1m}^e + e \vec{R}^m$$

on a

- d'une part

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}^e \rangle_{(m)}^{(0)} &= \sum_j \langle \Psi_j^{(0)} | \vec{\mu}_{1m}^e | \Psi_j^{(0)} \rangle_{(m)} + e \vec{R}^m \sum_j \langle \Psi_j^{(0)} | \Psi_j^{(0)} \rangle_{(m)} \\ &= \langle \vec{\mu}_m^e \rangle_{(m)}^{(0)} + e \vec{R}^m \frac{N}{M_c} \end{aligned} \quad (D - 11)$$

(globalement, pour le cristal, le second terme est compensé par la variation du M.D.E. dû aux noyaux)

- d'autre part

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}^e \rangle_{(m)}^{(1)\epsilon} &= \langle \vec{\mu}_m^e \rangle_{(m)}^{(1)\epsilon} \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) \\ &+ \sum_j \left[\langle \Psi_j^{(0)}(\vec{\rho}^m) | \Psi_j^{(1)\epsilon}(\vec{\rho}^m) \rangle_{(m)} + \langle \Psi_j^{(1)\bar{\epsilon}}(\vec{\rho}^m) | \Psi_j^{(0)}(\vec{\rho}^m) \rangle_{(m)} \right] \\ &\quad \times e \vec{R}^m \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) \end{aligned} \quad (D - 12)$$

Le second terme de (D - 12) est nul à cause de la condition de normalisation au premier ordre.

d) Cas du moment quadrupolaire électrique.

$$\langle \vec{q} \rangle = \sum_m \langle \vec{q} \rangle_{(m)} \quad (D - 13)$$

avec

$$\langle \vec{q} \rangle_{(m)} = \langle \vec{q} \rangle_{(m)}^{(0)} + \langle \vec{q} \rangle_{(m)}^{(1)} \quad (D - 14)$$

D'après la relation (A - 14), on peut écrire

$$\begin{aligned} \langle \vec{q} \rangle_{(m)}^{(0)} &= \langle \vec{q}_m \rangle_{(m)}^{(0)} + \frac{1}{2} (\vec{R}^m \otimes \langle \vec{\mu}_m^e \rangle_{(m)}^{(0)} + \langle \vec{\mu}_m^e \rangle_{(m)}^{(0)} \otimes \vec{R}^m) \\ &+ e \vec{R}^m \otimes \vec{R}^m \frac{N}{2M_c} \end{aligned} \quad (D - 15)$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{q} \rangle_{(m)}^{(1)\epsilon} &= \langle \vec{q}_m \rangle_{(m)}^{(1)\epsilon} \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) \\ &+ \frac{1}{2} \left[\vec{R}^m \otimes \langle \vec{\mu}_m^e \rangle_{(m)}^{(1)\epsilon} + \langle \vec{\mu}_m^e \rangle_{(m)}^{(1)\epsilon} \otimes \vec{R}^m \right] \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) \end{aligned} \quad (D - 16)$$

e) Cas du moment dipolaire magnétique permanent.

$$\langle \vec{\mu}^b(o) \rangle = \sum_m \langle \vec{\mu}^b(o) \rangle_{(m)} \quad (D - 17)$$

avec

$$\langle \vec{\mu}^b(o) \rangle_{(m)} = \langle \vec{\mu}^b(o) \rangle_{(m)}^{(0)} + \langle \vec{\mu}^b(o) \rangle_{(m)}^{(1)} \quad (D - 18)$$

$$\langle \vec{\mu}^b(o) \rangle_{(m)}^{(0)} = \langle \vec{\mu}^b(o) \rangle_{(m)}^{(0)} + \vec{R}^m \wedge \sum_j g_j \langle \vec{p}_j \rangle_{(m)}^{(0)} \quad (D - 19)$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}^b(o) \rangle_{(m)}^{(1)} &= \langle \vec{\mu}^b(o) \rangle_{(m)}^{(1)} \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) + \vec{R}^m \wedge \sum_j g_j \langle \vec{p}_j \rangle_{(m)}^{(1)} \exp(-i\epsilon \vec{k} \cdot \vec{R}^m) \end{aligned} \quad (D - 20)$$

3° Définition d'un "élément de volume infiniment petit physique" ΔV et des densités classiques.

Nous ne nous intéressons pas aux moments du cristal global, mais à la possibilité de définir un élément de volume ΔV dans lequel la phase de l'onde lumineuse peut être considérée comme constante, égale à sa valeur en un point de ΔV . Dans les éléments matriciels

$$\langle A \rangle_{\Delta V} = \mathcal{A} \Delta V$$

(où ρ est une densité volumique du type défini en théorie classique), les champs "constants" peuvent alors être mis en facteur, (voir plus loin), ce qui permet d'introduire les tenseurs matériels, de manière semblable à ce qui a été fait à propos d'un cristal moléculaire.

D'autre part, en procédant comme dans le texte principal, c'est-à-dire en considérant un élément de volume ΔV "centré" sur une maille m_a et contenant un nombre de mailles M de l'ordre de grandeur précisé p 14, on voit que, dans les expressions développées dans le paragraphe 2 de cet appendice, les termes en $\vec{R}^m \exp(-i\vec{\epsilon} \cdot \vec{R}^m)$ donnent une contribution nulle.

Finalement, on obtient ainsi

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle_{\Delta V}^{(0)} = M \langle \vec{\mu}_{m_a}^e \rangle_{(m_a)}^{(0)} \quad (D - 21)$$

$$\langle \vec{\mu}^e \rangle_{\Delta V}^{(1)\epsilon} = M \langle \vec{\mu}_{m_a}^e \rangle_{(m_a)}^{(1)\epsilon} \exp(-i\vec{\epsilon} \cdot \vec{R}^a) \quad (D - 22)$$

$$\langle \vec{q} \rangle_{\Delta V}^{(0)} = M \langle \vec{q}_{m_a} \rangle_{(m_a)}^{(0)} \quad (D - 23)$$

$$\langle \vec{q} \rangle_{\Delta V}^{(1)\epsilon} = M \langle \vec{q}_{m_a} \rangle_{(m_a)}^{(1)\epsilon} \exp(-i\vec{\epsilon} \cdot \vec{R}^a) \quad (D - 24)$$

$$\langle \overset{\sim}{\mu}^b \rangle_{\Delta V}^{(0)} = M \langle \overset{\sim}{\mu}_{m_a}^b \rangle_{(m_a)}^{(0)} \quad (D - 25)$$

$$\langle \overset{\sim}{\mu}^b \rangle_{\Delta V}^{(1)\epsilon} = M \langle \overset{\sim}{\mu}_{m_a}^b \rangle_{(m_a)}^{(1)\epsilon} \exp(-i\vec{\epsilon} \cdot \vec{R}^a) \quad (D - 26)$$

4° Usage de l'approximation dipolaire.

De manière générale, dans les éléments matriciels $\langle G \rangle^{(1)\epsilon}$, figurent les fonctions $\psi_j^{(1)\epsilon}$. Ces fonctions sont solutions d'équations qui sont obtenues par la méthode d'HARTREE-FOCK dépendant du temps ; dans ces équations monoélectroniques, le terme de perturbation $h^{(1)\epsilon}$ fait intervenir l'exponentielle $\exp(-i\vec{\epsilon} \cdot \vec{R})$

Les expressions (D - 21) à (D - 26) comportent maintenant des éléments matriciels du type ci-dessus mais où l'intégration est limitée à la maille m_a et où tous les termes figurant dans l'intégrand sont "mesurés" à partir de l'origine de la maille m_a . En particulier, on doit utiliser les fonctions $\Psi_j^{(1)\varepsilon}(\vec{\rho}^{m_a})$ dépendant du vecteur $\vec{\rho}^{m_a}$ mesuré à partir de l'origine de m_a et limité à l'étendue de la maille m_a . $\Psi_j^{(1)\varepsilon}(\vec{\rho}^{m_a})$ est alors solution de l'équation mentionnée ci-dessus où l'on doit prendre

$$h^{(1)\varepsilon} \sim \exp(-i\varepsilon \vec{k} \cdot \vec{\rho}^{m_a})$$

Puisque l'on cherche une solution de cette équation, limitée au volume m_a , on peut poser dans m_a

$$\exp(-i\varepsilon \vec{k} \cdot \vec{\rho}^{m_a}) \sim 1 - i\varepsilon \vec{k} \cdot \vec{\rho}^{m_a}$$

c'est-à-dire que l'on peut utiliser, à ce stade de la méthode pour les électrons non-localisés, l'approximation dipolaire qui est introduite à un stade plus précoce dans les cas des électrons localisés (voir p. 8).

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

- [1] F. ARAGO Mem. Cl. Sci. math. phys.,
Institut impérial de France
I 12 (1811) p. 93
- [2] J.B. BIOT Mem. Cl. sci. math. phys.
Institut impérial de France
I (1812) p. 1
- [3] J.W. GIBBS Am. J. Sci. III 23 (1882) p. 460
- [4] M. BORN Optik
Springer Verlag
- [5] W.F. BROWN, S. SHTRIKMAN, D. TREVES
J. Appl. Phys. 34 4 (1963) p. 1233
- [6] H.A. LORENTZ The theory of electrons
Dover Pub., Inc.
- [7] A.D. FOKKER -Phil. Mag. 39 (1920) p. 404
- Versl. Kon. Akad. Wet, 28 (1920) p. 1040
- [8] L. LANDAU, E. LIFCHITZ
VIII Electrodynamique des milieux continus
Mir, Moscou (1969) (p. 438 sq)
- [9] P.S. PERSHAN Phys. Rev. 130 3 (1963) p. 919
- [10] R. de MALLEMAN
- Revue générale des Sciences 38 (1927) p. 453
- Ann. Phys. 2 (1924) p. 137
- " " 4 (1925) p. 456

- [11] L. ROSENFELD Z. Physik 52 (1928) p. 161
- [12] E.U. CONDON Rev. Modern Phys. 9 (1937) p. 432
- [13] E.U. CONDON, W. ALTAR, H. EYRING
J. Chem. Phys. 5 (1937) p. 753
- [14] J.C. KIRKWOOD in "Documents on Modern Physics"
Vol 2 p. 214 sq Ed. Gordon and Breach
- [15] A. MOSCOWITZ Adv. Chem. Phys. 4 (1962) p. 67
- [16] I. TINOCO Adv. Chem. Phys 4 (1962) p. 113
- [17] R.H. TERWIEL, P. MAZUR Physica 30 (1964) p. 625
- [18] W.J.A. MAASKANT, L. J. OOSTERHOFF
Mol. Phys. 8 4 (1964) p. 319
- [19] A. CREMIEU, P. SMET, J. TILLIEU
C.R. Hebd. Sean. Acad. Sci. B 257 (1963) p. 843
- [20] M. KARPLUS, H.P. KOLKER
J. Chem. Phys. 39 6 (1963) p. 1493
- [21] C. MAVROYANIS, M.J. STEPHEN
Mol. Phys. 5 (1962) p. 637
- [22] M.V. VOL'KENSTEIN Z. eksperim. i teoret Fiz
20 4 (1950) p. 341
- [23] H. NAKANO, H. KIMURA J. Phys. Soc. Jap.
27 3 (1969) p. 519

- [24] R.M. HORNREICH, S. SHTRIKMAN Phys. Rev. 171 3
(1968) p. 1065
- [25] J.P. MATHIEU Les théories moléculaires du pouvoir
rotatoire naturel (1946) Ed. C.N.R.S.
- [26] J. BILLARD Thèse, Paris (1966)
- [27] J. FIUTAK Can. J. Phys.
41 (1963) p. 12
- [28] L. ROSENFELD Théorie des électrons
Hermann et Cie, Ed. Française (1951)
- [29] P. SMET Int. J. Quantum Chem. 3 (1969) p. 417
- [30] P. MAZUR, B.R.A. NIJBOER
Physica 19 (1953) p. 971
- [31] S.R. de GROOT The Maxwell equations
Studies in Statistical Mechanics Vol IV
NorthHolland
- [32] V.M. AGRANOVICH, V.L. GINZBURG
Spatial dispersion in crystal optics and the
theory of excitons. Interscience publishers
Ed. John Wiley
- [33] N. ISAERT, J. BILLARD C.R. Hebd. Sean. Acad. Sci. B
277 (1973) p. 277
- [34] U. SCHLAGHECK Z. Physik 266 (1974) p. 313

- [35] F.I. FEDOROV Opt. and Spectr. 6 (1959) p. 49
- [36] V.N. ALEXANDROV Sov. Phys. Cryst. 15, 5 (1971) p. 867
- [37] B.V. BOKUT, A. SERDYUKOV, F.I. FEDOROV
Sov. Phys. Cryst. 15, 5 (1971) p. 871
- [38] A. DALGARNO in "Perturbation theory and its applications
in quantum mechanics" p. 145 sq
(John Wiley & Sons, Inc)
- [39] P.O. LÖWDIN Adv. Chem. Phys. 2 (1959) p. 207

