

50376  
1983  
9

50376  
1983  
9

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE  
(U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE)

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Chantal DUPREZ - QUESNOIT



## **CONTRIBUTION A LA THEORIE QUANTIQUE DES PHENOMENES D'OPTIQUE NON - LINEAIRE**

Soutenue le 20 Juin 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président :	M. WERTHEIMER,	Professeur à l'Université de Lille 1
Rapporteurs :	M. DAUDEL,	Professeur à l'Université de Paris 6, Membre de l'Institut.
	M. BILLARD,	Professeur, Chef de service de Physique du Laboratoire des Ponts et Chaussées.
	M. TILLIEU,	Professeur à l'Université de Lille 1.
Examineurs :	M. CORTOIS,	Professeur à l'Université de Lille 1.
	M. LOCQUENEUX,	Professeur à l'Université de Lille 1.

*A mon mari*

*A Nathalie et Michaël*

Ce travail a été réalisé à l'U.E.R. de Physique Fondamentale au Laboratoire de Physique Théorique sous la direction de Monsieur le Professeur J. TILLIEU. Par ses questions pertinentes, ses conseils judicieux, il m'a aidée à approfondir cette recherche, à en élargir le champ. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur R. DAUDEL, membre de l'Institut et à Monsieur le Professeur J. BILLARD d'avoir accepté de rapporter sur ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur R. WERTHEIMER de me faire l'honneur de présider ce jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur J. CORTOIS et Monsieur le Professeur R. LOCQUENEUX d'avoir accepté de juger ce travail.

Je n'oublie pas le soutien de mes collègues de laboratoire.

Je remercie enfin ceux qui m'ont aidée dans la réalisation matérielle de ce mémoire, Madame BOERERZ pour la tâche ingrate de dactylographie, Messieurs FAUQUEMBERGUE et VILAIN pour la reproduction.

SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	3
Tableau des principaux effets d'optique linéaire et non-linéaire ..	5
Plan du travail .....	7
Remarque à propos des notations .....	8
<b>PARTIE I : SUR QUELQUES ASPECTS GÉNÉRAUX DE LA THÉORIE</b>	
<u>MOLÉCULAIRE</u> .....	11
<b>CHAPITRE 1 : Rappel sur les équations de MAXWELL, les équations de</b>	
<b>LORENTZ et leurs relations</b> .....	13
A - Equations microscopiques .....	14
B - Moyennes statistiques .....	16
C - Equations macroscopiques .....	17
<b>CHAPITRE 2 : Définition et calcul des propriétés caractérisant les phé-</b>	
<b>nomènes induits dans un milieu par une onde électromagnétique</b> .....	21
A - Calcul quantique des polarisations .....	22
B - Comparaison de la théorie et de l'expérience. Etude de la propa-	
gation d'une onde dans un milieu matériel .....	26
C - Correction de champ local .....	27
<b>PARTIE II : TRAITEMENT QUANTIQUE GÉNÉRAL DES PHÉNOMÈNES</b>	
<u>D'OPTIQUE NON-LINÉAIRE</u> .....	31
<b>CHAPITRE 1 : Examen des inconvénients liés à la notion de multipôle</b>	
<b>magnétique orbital</b> .....	33
<b>ARTICLE A : A propos des notions de susceptibilité magnétique dynamique</b>	
<b>et d'indice de réfraction</b> .....	37
<b>CHAPITRE 2 : Etude générale dans l'approximation du champ appliqué. In-</b>	
<b>troductio</b> n des moments multipolaires magnétoélectriques. Définition	
de tenseurs invariants dans un changement d'origine .....	41
A - Passage des équations microscopiques aux équations macroscopi-	
ques .....	41
B - Calcul quantique .....	43
a) Description du modèle	
b) Formalisme quantique et principaux résultats	

ARTICLE B : <i>Definition of Invariant Molecular Tensors in an Origin</i> <i>Change I General Formalism</i> .....	47
CHAPITRE 3 : Application aux cas particuliers de la réfraction et de l'effet FARADAY .....	61
ARTICLE C : <i>Definition of Invariant Molecular Tensors in an Origin</i> <i>Change II Refraction and Faraday Effect</i> .....	63
ARTICLE D : <i>Definition of Invariant Molecular Tensors in an Origin</i> <i>Change III Comparison of the Methods Suitable for the</i> <i>Obtainment of Invariant Tensors for Refraction and the</i> <i>FARADAY Effect</i> .....	75
CHAPITRE 4 : Correction de champ local .....	93
A - Rappel .....	93
B - Définition de tenseurs corrigés invariants. Cas particulier du pouvoir rotatoire naturel .....	94
ARTICLE E : <i>Gyration Tensor of an Anisotropic Medium Local Field Correc-</i> <i>tion</i> .....	97
<u>PARTIE III : INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DES MOMENTS MAGNÉ-</u> <u>TOÉLECTRIQUES SUR LA FORME DES ÉQUATIONS DE MAXWELL ET</u> <u>SUR L'USAGE DES CONCEPTS D'EXCITATIONS</u> .....	113
CHAPITRE 1 : De la part d'arbitraire dans l'énoncé des équations de MAXWELL .....	115
A - Forme des équations de MAXWELL .....	115
B - Etude de la propagation d'une onde monochromatique .....	118
a) Méthode utilisant la formulation "polarisations"	
b) Usage de la formulation "charges et courants"	
CHAPITRE 2 : Examen des concepts d'excitations .....	123
A - Considérations générales. Exemple de l'indice de réfraction ....	123
B - Définition possible des notions d'excitations électrique et magné- tique (dans le cas dynamique) .....	125
C - Commentaires sur les notions d'excitations .....	129

ARTICLE F : <i>Sur l'usage des notions d'excitations dans l'étude des phénomènes électromagnétiques dépendant du temps</i> .....	133
CHAPITRE 3 : Phénomènes indépendants du temps .....	137
A - Relation entre les composantes du moment magnétoélectrique d'ordre $n$ indépendant du temps .....	137
B - Expression des équations de MAXWELL pour les phénomènes indépendants du temps .....	139
C - Choix d'une formulation .....	141
CONCLUSION .....	145
APPENDICES	
APPENDICE $\alpha$ : Définition de la dispersion spatiale .....	151
APPENDICE $\beta$ : Expression des densités de charge et de courant de polarisation dans le cas d'ondes non monochromatiques .....	155
APPENDICE $\gamma$ : Etude de la variation des moments multipolaires électriques, magnétoélectriques et magnétiques dans le changement de microorigine. Obtention de tenseurs invariants par changement d'origine .....	159
A - Modification des opérateurs dans un changement de microorigine. ....	159
a) Multipôle électrique	
b) Multipôle magnétoélectrique	
c) Multipôle magnétique orbital	
B - Etude de la variation des moyennes quantiques des opérateurs multipolaires .....	164
APPENDICE $\delta$ : Correction de champ local .....	169
A - Equations microscopiques .....	169
a) Expressions des densités de charge et de courant de polarisation microscopiques	
b) Introduction de la densité de polarisation magnétoélectrique microscopique	
c) Détermination du champ microscopique	

B - Equations macroscopiques .....	176
a) Champ de MAXWELL	
b) Champ local	
c) Détermination des coefficients matériels corrigés	
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>183</b>

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

1 - L'optique non linéaire, entendue au sens large, peut être définie comme l'étude des effets optiques provoqués par l'action d'une ou plusieurs ondes électromagnétiques sur un milieu matériel (gaz, liquide, cristal). Les effets linéaires (c'est-à-dire du premier ordre par rapport au champ électrique ou au champ magnétique de l'onde) peuvent donc être considérés comme en faisant partie, au même titre que les effets proprement non-linéaires (par exemple, la génération de seconde harmonique) ; il en va de même pour les effets classés traditionnellement dans l'électro-optique (effet KERR, par exemple) ou la magnéto-optique (effet FARADAY, par exemple).

2 - La compréhension des divers effets étudiés par l'optique non-linéaire nécessite l'intervention de considérations de trois ordres :

. d'ordre électromagnétique, d'une part, dans le cadre de la théorie phénoménologique de MAXWELL, pour obtenir les relations constitutives (relations matérielles ou phénoménologiques) entre champs macroscopiques  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$  et excitations  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$  qui sont susceptibles de conduire aux effets constatés (par exemple, le pouvoir rotatoire naturel), d'autre part, dans le cadre de la théorie des électrons de LORENTZ, pour trouver les relations correspondantes qui doivent exister entre les champs microscopiques  $\mathbf{e}$  et  $\mathbf{b}$  et les grandeurs moléculaires du milieu (moments électriques, magnétiques...)

. d'ordre statistique, pour relier les grandeurs moléculaires et les grandeurs macroscopiques définies dans la première étape ci-dessus, et obtenir, pour chaque effet, une expression des coefficients phénoménologiques le caractérisant, à partir des grandeurs moléculaires adéquatement correspondantes ;

. d'ordre quantique, enfin, pour pouvoir calculer effectivement les grandeurs moléculaires, microscopiques, de nature tensorielle en général, à partir des caractéristiques moléculaires du milieu matériel.

3 - C'est à cette troisième étape que nous avons principalement consacré notre travail, en l'envisageant de manière systématique et en aboutissant à des formules générales, valables pour n'importe quel ordre de perturbation par les composantes des champs **E** et **B** des ondes électromagnétiques.

Nous avons ainsi généralisé les travaux d'assez nombreux auteurs qui ont développé le même type de théorie ou des types très voisins à propos, la plupart du temps, de tel ou tel phénomène particulier (par exemple pouvoir rotatoire naturel [25, 11] ; effet FARADAY [31, 61] ; seconde harmonique [5, 46, 22, 6]).

4 - Outre leur caractère général, les formules que nous obtenons pour les coefficients tensoriels (coefficients matériels) servant à caractériser les divers effets, présentent un trait important qui les différencie de certaines de celles précédemment indiquées par d'autres auteurs : elles sont invariantes dans un changement de l'origine qui sert à repérer, dans une molécule (ou une maille) du milieu, les diverses particules chargées la constituant. Cette propriété, que nous appelons invariance par changement de microorigine n'a été étudiée précédemment que par quelques auteurs (VAN VLECK pour la susceptibilité magnétique statique [69], BUCKINGHAM et al. pour le pouvoir rotatoire naturel [11]). Nous montrons que cette propriété est liée à l'usage, pour caractériser les propriétés d'une molécule, d'un ensemble de moments multipolaires électriques et magnétoélectriques, au lieu de l'ensemble habituellement utilisé de moments électriques et magnétiques.

5 - La détermination des coefficients matériels nécessite la connaissance du champ agissant sur la molécule, qui est la somme du champ appliqué et des champs émis par les différentes molécules. On procède par approximations successives en considérant d'abord que le champ agissant est le champ appliqué (approximation du champ appliqué), puis on tient compte des radiations secondaires en effectuant la correction de champ local.

6 - La modification du choix des propriétés moléculaires jugées les plus pertinentes amène alors à poser, à propos des équations macroscopiques de MAXWELL, quelques questions sur la forme qu'il convient de leur donner et sur les concepts primitifs à utiliser dans leur énoncé.

TABLEAU DES PRINCIPAUX EFFETS  
D'OPTIQUE LINEAIRE ET NON LINEAIRE

Phénomène	Termes des relations constitutives utilisés habituellement pour l'interprétation du phénomène	Notation de la thèse	Mise en évidence expérimentale
Réfraction	$\mathbf{P}_e^{(1)} = \alpha(\omega) \cdot \mathbf{E} \quad \mathbf{M}_b^{(1)} = \xi(\omega) \cdot \mathbf{B}$	$\alpha, \xi$	
Activité optique	$\mathbf{P}_e^{(1)} = \beta(\omega) \cdot \overset{\circ}{\mathbf{B}} + \chi(\omega) : \nabla \otimes \mathbf{E}$ $\mathbf{P}_e^{(2)} = \nu(\omega) \cdot \mathbf{E}$ $\mathbf{M}_b^{(1)} = \sigma(\omega) \cdot \overset{\circ}{\mathbf{E}}$	$\beta, \chi$ $\nu$ $\sigma$	1811 Arago [ Mem. Cl. Sci. math phys, Institut Imperial de France, I , 93 , (1811) ]
Effet Faraday	$\mathbf{P}_e^{(1)} = \alpha(\omega, B^{st}) : \overset{\circ}{\mathbf{E}} \otimes \mathbf{B}^{st}$ $\mathbf{M}_b^{(1)} = \xi(\omega, B^{st}) : \overset{\circ}{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{B}^{st}$		1845 Faraday [ Phil. Trans. <u>136</u> , 1 , (1846) ]
Effet Kerr	$\mathbf{P}_e^{(1)} = \alpha(\omega, E^{st}, E^{st}) : \mathbf{E} \otimes \mathbf{E}^{st} \otimes \mathbf{E}^{st}$ $+ \beta(\omega, E^{st}) : \overset{\circ}{\mathbf{B}} \otimes \mathbf{E}^{st}$ $\mathbf{M}_b^{(1)} = \sigma(\omega, E^{st}) : \overset{\circ}{\mathbf{E}} \otimes \mathbf{E}^{st}$ $+ \xi(\omega, E^{st}, E^{st}) : \mathbf{B} \otimes \mathbf{E}^{st} \otimes \mathbf{E}^{st}$		1875 Kerr [ Phil. Mag. <u>50</u> , 446 , (1875) ]

Phénomène	Termes des relations constitutives utilisés habituellement pour l'interprétation du phénomène	Mise en évidence expérimentale
Effet Cotton-Mouton	$\mathbf{P}_e^{(1)} = \alpha(\omega, B^{st}) : \overset{\circ}{\mathbf{E}} \otimes \mathbf{B}^{st}$ $+ \alpha(\omega, B^{st}, B^{st}) : \mathbf{E} \otimes \mathbf{B}^{st} \otimes \mathbf{B}^{st}$ $\mathbf{M}_b^{(1)} = \zeta(\omega, B^{st}, B^{st}) : \mathbf{B} \otimes \mathbf{B}^{st} \otimes \mathbf{B}^{st}$	1907 Cotton, Mouton [Annales de Chim. et de Phys., 8e série, XI, 145, (1907) ]
Seconde harmonique	$\mathbf{P}_e^{(1)} = \alpha(\omega, \omega) : \mathbf{E} \otimes \mathbf{E}$	1961 Franken, Hill, Peters Weinreich [Phys. Rev. Letters, 7, 118, (1961)]
Rectification optique	$\mathbf{P}_e^{(1)} = \alpha(\omega, -\omega) : \mathbf{E} \otimes \mathbf{E}$	1962 Bass, Franken, Ward, Weinreich [Phys. Rev. Letters, 9, 446, (1962)]
Troisième harmonique	$\mathbf{P}_e^{(1)} = \alpha(\omega, \omega, \omega) : \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} \otimes \mathbf{E}$	1962 Terhune, Maker, Savage [Phys. Rev. Letters, 8, 404, (1962)]
Activité optique non linéaire	$\mathbf{P}_e^{(1)} = \beta(\omega, \omega) : \mathbf{E} \otimes \overset{\circ}{\mathbf{B}}$ $+ \chi(\omega, \omega) : \mathbf{E} \otimes \nabla \otimes \mathbf{E}$ $\mathbf{P}_e^{(2)} = \nu(\omega, \omega) : \overset{\circ}{\mathbf{E}} \otimes \overset{\circ}{\mathbf{E}}$ $\mathbf{M}_b^{(1)} = \sigma(\omega, \omega) : \mathbf{E} \otimes \mathbf{E}$	1976 Ortman, Vogt [Opt. Comm., 16, 234, (1976)]
Seconde harmonique induite par un champ magnétique statique	$\mathbf{P}_e^{(1)} = \alpha(\omega, \omega, B^{st}) : \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} \otimes \mathbf{B}^{st}$	

## PLAN DU TRAVAIL

Les problèmes abordés dans notre thèse comportent divers aspects dont certains ont fait l'objet d'articles que l'on trouvera dans le corps de la thèse. Dans la première partie, nous résumons les travaux rencontrés dans la littérature, en exposant les principaux chapitres de la théorie de l'optique non-linéaire ; dans la seconde partie, après avoir souligné certains problèmes soulevés par les méthodes utilisées par les auteurs précédents, nous proposons une théorie quantique pour tous les effets d'optique non-linéaire. Les résultats, mis en évidence dans la seconde partie, amènent à s'interroger sur la forme des équations de MAXWELL et sur l'intérêt des concepts d'excitation, ce que nous abordons dans la troisième partie.

## REMARQUE À PROPOS DES NOTATIONS

Les articles sont repérés par des lettres de A à F. Dans la mesure du possible, nous avons utilisé dans le texte de la thèse les notations introduites dans les articles, en particulier dans les articles B, C, D, F. Lorsque l'utilisation d'une notation différente risque d'être gênante, nous précisons les différences dans le texte.

Chaque partie comporte une numérotation indépendante pour les équations et relations qu'elle contient. Lorsqu'on mentionne une équation d'une autre partie, d'un article, d'un appendice, le chiffre romain indiquant la partie, ou la lettre repérant l'article ou l'appendice est placé devant l'équation ; par exemple, l'équation 3 de la partie II est notée (II-3), l'équation 5 de l'article B, (B-5).

Lorsqu'on renvoie à un paragraphe ou à un chapitre d'une autre partie, pour éviter les confusions avec les équations, des lettres grasses sont employées, par exemple : paragraphe **III- 2 - A**, pour repérer le paragraphe A du chapitre 2 de la partie III.

PARTIE I

SUR QUELQUES ASPECTS GÉNÉRAUX  
DE LA THÉORIE MOLÉCULAIRE

Dans cette première partie, nous rappelons comment les équations de MAXWELL peuvent être retrouvées à partir des équations microscopiques de LORENTZ. Nous examinons ensuite comment les phénomènes induits dans un milieu par une onde électromagnétique ont été interprétés par les auteurs précédents à partir des moments multipolaires électriques et magnétiques, grandeurs qui ont été calculées à l'aide d'une méthode quantique de variation - perturbation.

## CHAPITRE 1

### RAPPELS SUR LES ÉQUATIONS DE MAXWELL, LES ÉQUATIONS DE LORENTZ ET LEURS RELATIONS

Les équations qui décrivent le comportement électromagnétique d'un milieu matériel ont été établies par MAXWELL ; le plus souvent, elles sont écrites sous une forme qui comporte quatre vecteurs  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$  \*.

$$\text{rot } \mathbf{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1-a) \qquad \text{div } \mathbf{B} = 0 \quad (1-b)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j}_\ell \right) \quad (1-c) \qquad \text{div } \mathbf{D} = \rho_\ell \quad (1-d)$$

$\rho_\ell$  et  $\mathbf{j}_\ell$  sont respectivement les densités de charge et de courant libres.

Même dans la littérature récente, les dénominations pour les vecteurs  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$  varient d'un auteur à l'autre. Nous avons choisi d'adopter celle qui correspond à un regroupement des vecteurs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  d'une part,  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{H}$  d'autre part, conforme aux résultats de l'électrodynamique des milieux en mouvement. On appelle alors  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  respectivement champ électrique et champ magnétique. Quant aux termes  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{H}$ , ils sont appelés assez souvent vecteurs déplacement, par référence au courant de déplacement  $\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ . Mais il nous paraît préférable d'utiliser la dénomination d'excitations que l'on trouve chez SOMMERFELD [62], car elle exprime le fait que  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{H}$  caractérisent la réponse du milieu matériel aux champs excitateurs appliqués.

---

\* Le système d'unités employé est le système d'unités d'HEAVISIDE-LORENTZ [36]

A - EQUATIONS MICROSCOPIQUES

Les équations de MAXWELL correspondent à un modèle macroscopique de la matière. Un certain nombre d'auteurs (par exemple [46, 58, 50, 18]) ont cherché à justifier la forme de ces équations à partir d'un modèle microscopique. Le milieu matériel est considéré comme constitué de particules chargées en mouvement dans le vide, soumises à l'action des champs microscopiques électrique  $\mathbf{e}$  et magnétique  $\mathbf{b}$  créés par les autres charges et, éventuellement par des corps extérieurs au milieu. Le comportement électromagnétique microscopique est alors décrit par les équations de MAXWELL-LORENTZ sous la forme (voir par exemple [18]).

$$\text{rot } \mathbf{e} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t} \quad (2-a) \quad \text{div } \mathbf{b} = 0 \quad (2-b)$$

$$\text{rot } \mathbf{b} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \sum_j e_j \overset{\circ}{\mathbf{r}}_j \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}) \right) \quad (2-c) \quad \text{div } \mathbf{e} = \sum_j e_j \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}) \quad (2-d)$$

$\overset{\circ}{\mathbf{r}}_j$  repère par rapport à une origine 0 quelconque la position de la particule  $j$  de charge  $e_j$ .

L'ensemble des particules est divisé en sous-systèmes, chaque particule appartenant à un sous-système donné, dénommé "groupe stable" par DE GROOT [18]. Pour exprimer cette subdivision, l'indice  $j$  est remplacé par deux indices  $k$  et  $i$ ,  $k$  se réfère au groupe stable, qui, dans l'étude que nous avons réalisée ici, est la molécule ou la maille d'un cristal moléculaire, mais qui, d'une façon plus générale, peut être un atome, un ion ou simplement un électron libre. Nous intéressant principalement aux cristaux moléculaires, nous appellerons en général molécules ou mailles ces groupes stables.

Au lieu de repérer la particule à partir de l'origine 0, on peut choisir une origine  $0_k$  dans la molécule  $k$  ( $\mathbf{00}_k = \mathbf{R}_k$ ). La particule est alors repérée à partir de  $0_k$  par le vecteur  $\mathbf{p}_{ki}$  tel que :

$$\mathbf{r}_{ki} = \mathbf{p}_{ki} + \mathbf{R}_k \quad (3)$$

Tenant compte de l'existence des "groupes stables" mentionnés ci-dessus, on effectue dans les équations (2-c), (2-d) un développement des fonctions de Dirac par rapport à la variable  $\rho_{ki}$ . Il vient

$$\text{div } \mathbf{e} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_k \sum_i (-1)^n \frac{e_{ki}}{n!} \left( \otimes^n \rho_{ki} \right) \vdots \left( \otimes^n \nabla_{\mathbf{R}} \right) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \quad (4-a)$$

$$\text{rot } \mathbf{b} = \frac{1}{c} \left[ \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_k \sum_i (-1)^n \frac{e_{ki}}{n!} \left( \overset{\circ}{\mathbf{R}}_k + \overset{\circ}{\rho}_{ki} \right) \otimes \left( \otimes^n \rho_{ki} \right) \vdots \left( \otimes^n \nabla_{\mathbf{R}} \right) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \right] \quad (4-b)$$

Par définition,  $\otimes^n \mathbf{v} = \mathbf{v} \otimes \dots \otimes \mathbf{v}$  avec  $n$  vecteurs).

Nous avons proposé dans l'article B (cf chapitre **II-2**) d'appeler "développement multipolaire de la molécule" celui introduit dans les équations (4), afin de le distinguer de celui effectué sur l'onde pour obtenir la forme multipolaire de l'hamiltonien (cf chapitre **I-2**).

Dans la littérature, de façon la plus habituelle, on introduit les moments multipolaires électrique et magnétique de la molécule  $k$ .

$$\mu_{e,k}^{(n)} = \sum_i \frac{e_{ki}}{n!} \otimes^n \rho_{ki} \quad (5-a)$$

$$\mu_{b,k}^{(n)} = \sum_i \frac{e_{ki}}{c} \frac{n}{(n+1)!} \left( \rho_{ki} \wedge \overset{\circ}{\rho}_{ki} \right) \otimes \left( \otimes^{n-1} \rho_{ki} \right) \quad (5-b)$$

Les relations (4) deviennent :

$$\text{div } \mathbf{e} = \rho + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_k (-1)^n \left( \otimes^n \nabla_{\mathbf{R}} \right) \vdots \mu_{e,k}^{(n)} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \quad (6-a)$$

$$\begin{aligned}
 \text{rot } \mathbf{b} = & \frac{1}{c} \left[ \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_k (-1)^{n-1} (\otimes \nabla_{\mathbf{R}})^{n-1} \vdots \frac{\partial}{\partial t} (\mu_{e,k}^{(n)} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R})) \right. \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_k (-1)^{n-1} c \nabla_{\mathbf{R}} \wedge (\otimes \nabla_{\mathbf{R}})^{n-1} \vdots \mu_{b,k}^{(n)} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_k (-1)^{n-1} \nabla_{\mathbf{R}} \wedge (\otimes \nabla_{\mathbf{R}})^{n-1} \vdots (\mu_{e,k}^{(n)} \wedge \overset{\circ}{\mathbf{R}}_k) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \\
 & \left. + \mathbf{j} \right] \tag{6-b}
 \end{aligned}$$

$$\text{avec } \rho = \sum_k \sum_i e_{ki} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \tag{7-a}$$

$$\mathbf{j} = \sum_k \sum_i e_{ki} \overset{\circ}{\mathbf{R}}_k \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \tag{7-b}$$

Nous verrons dans la seconde partie qu'il est préférable de procéder d'une autre façon pour introduire les moments.

## B - MOYENNES STATISTIQUES

Pour obtenir une équation de type macroscopique à partir des équations microscopiques (6), il faut effectuer une moyenne statistique. Dans ce but, LORENTZ [46] a introduit des éléments de volume infiniment petits physiques à partir desquels il définit une moyenne spatiale. ROSENFELD [58] a complété cette moyenne par une moyenne temporelle sur des intervalles de temps grands par rapport aux périodes des mouvements des particules. Par la suite, MAZUR et NIJBOER [50] ont jugé préférable d'effectuer les moyennes d'ensemble en utilisant une fonction de distribution dans l'espace des phases

$$\begin{aligned}
 f(\mathbf{R}_1, \mathbf{P}_{11}, \dots, \mathbf{P}_{1z_1}, \dots; \mathbf{R}_i, \mathbf{P}_{i1}, \dots, \mathbf{P}_{iz_i}; \\
 \dots; \mathbf{P}_1, \mathbf{P}_{1z_1}, \dots; t)
 \end{aligned}$$

La moyenne d'ensemble est alors définie par

$$\begin{aligned} \hat{g}(\mathbf{R}, t) &= \{g f\} \\ &= \int_{\Gamma} g(\mathbf{R}_k, \mathbf{P}_{ki} \dots ; \mathbf{P}_k, \mathbf{P}_{ki} \dots ; \mathbf{R}, t) \times \\ &\quad f(\mathbf{R}_k, \mathbf{P}_{ki}, \dots ; \mathbf{P}_k, \mathbf{P}_{ki} \dots ; t) \pi_k d\tau_k \end{aligned} \quad (8)$$

où  $\Gamma$  désigne l'espace des phases et  $d\tau_k$  un élément d'extension dans le sous-espace des phases de la molécule  $k$ .

DE GROOT [18] montre qu'il y a commutation entre la dérivée temporelle et la prise de moyenne statistique.

La grandeur  $\hat{g}(\mathbf{R}, t)$  est encore une grandeur de type microscopique ; elle peut fluctuer rapidement autour du point  $\mathbf{R}$ . Pour obtenir une grandeur macroscopique, c'est-à-dire observable, il faut effectuer de plus une moyenne spatiale analogue à celle proposée par LORENTZ [46] ou ROSENFELD [58]

$$G(\mathbf{R}, t) = \langle\langle g \rangle\rangle = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \hat{g}(\mathbf{r} + \mathbf{R}, t) d\mathbf{r} \quad (9)$$

Il est facile de montrer qu'il y a commutation entre la dérivation spatiale et la moyenne statistique.

### C - EQUATIONS MACROSCOPIQUES

En effectuant les moyennes statistiques sur les équations microscopiques (6), on obtient alors

$$\text{div } \mathbf{E} = \rho_\ell - \text{div } \mathcal{P} \quad (10-a)$$

$$\text{rot } \mathbf{B} = \frac{1}{c} \left[ \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + c \text{rot } \mathcal{M} + \mathbf{j}_\ell \right] \quad (10-b)$$

avec la densité de charge libre

$$\rho_\ell = \langle\langle \hat{\rho} \rangle\rangle \quad (11-a)$$

la densité de courant libre

$$\mathbf{j}_\ell = \langle\langle \hat{\mathbf{j}} \rangle\rangle \quad (11-b)$$

la densité de polarisation électrique

$$\mathcal{P} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left( \overset{n-1}{\otimes} \nabla \right) \vdots \mathbf{P}_e^{(n)}(\mathbf{R}, t) \quad (11-c)$$

la densité de moment multipolaire électrique

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_e^{(n)}(\mathbf{R}, t) = \langle\langle \sum_k \int_{\bar{\Gamma}_k} \boldsymbol{\mu}_{e,k}^{(n)} \\ f(\mathbf{R}_{k'}, \mathbf{P}_{k'i} \dots ; \mathbf{R}, \mathbf{P}_{ki} \dots ; \mathbf{P}_k, \mathbf{P}_{ki} \dots \mathbf{P}_{k'}, \mathbf{P}_{k'i} ; t) \\ d\bar{\tau}_k \prod_{k' \neq k} d\tau_{k'} \rangle\rangle \end{aligned} \quad (11-d)$$

la densité de polarisation magnétique

$$\begin{aligned} \mathcal{M} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left( \overset{n-1}{\otimes} \nabla \right) \vdots \left[ \mathbf{M}_b^{(n)}(\mathbf{R}, t) \right. \\ \left. + \langle\langle \{ \boldsymbol{\mu}_{e,k}^{(n)} \wedge \overset{\circ}{\mathbf{R}}_k \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) f \} \rangle\rangle \right] \end{aligned} \quad (11-e)$$

la densité de moment multipolaire magnétique

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_b^{(n)}(\mathbf{R}, t) = \langle\langle \sum_k \int_{\bar{\Gamma}_k} \boldsymbol{\mu}_{b,k}^{(n)} \\ f(\mathbf{R}_{k'}, \mathbf{P}_{k'i}, \dots ; \mathbf{R}, \mathbf{P}_{ki} ; \mathbf{P}_k, \mathbf{P}_{ki} \dots \mathbf{P}_{k'}, \mathbf{P}_{k'i}, \dots ; t) \\ d\bar{\tau}_k \prod_{k' \neq k} d\tau_{k'} \rangle\rangle \end{aligned} \quad (11-f)$$

$\bar{\Gamma}_k$  désigne l'espace des phases sans la variable  $\mathbf{R}_k$ .

$$d\bar{\tau}_k = \left( \prod_i d\mathbf{P}_{ki} \right) d\mathbf{P}_k \left( \prod_i d\mathbf{P}_{ki} \right) \quad (12)$$

Il faut noter que, dans un tel exposé, la densité de polarisation magnétique  $\mathcal{M}$  n'est définie qu'à partir du moment magnétique orbital et que l'influence du spin sur la valeur de la densité de polarisation magnétique n'est pas prise en considération.

Les champs macroscopiques électrique et magnétique intervenant dans les équations (10) sont les moyennes statistiques des champs microscopiques\*

$$\mathbf{E} = \langle\langle \hat{\mathbf{e}} \rangle\rangle \quad (13-a)$$

$$\mathbf{B} = \langle\langle \hat{\mathbf{b}} \rangle\rangle \quad (13-b)$$

Comme nous le verrons, en particulier dans l'appendice  $\delta$ , le champ microscopique est la somme du champ appliqué au milieu et du champ créé par les différents moments multipolaires du milieu.

En prenant comme définition des excitations les définitions usuelles

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathcal{P} \quad (14-a)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - \mathcal{M} \quad (14-b)$$

on obtient à partir de (10) les équations (1-c) et (1-d).

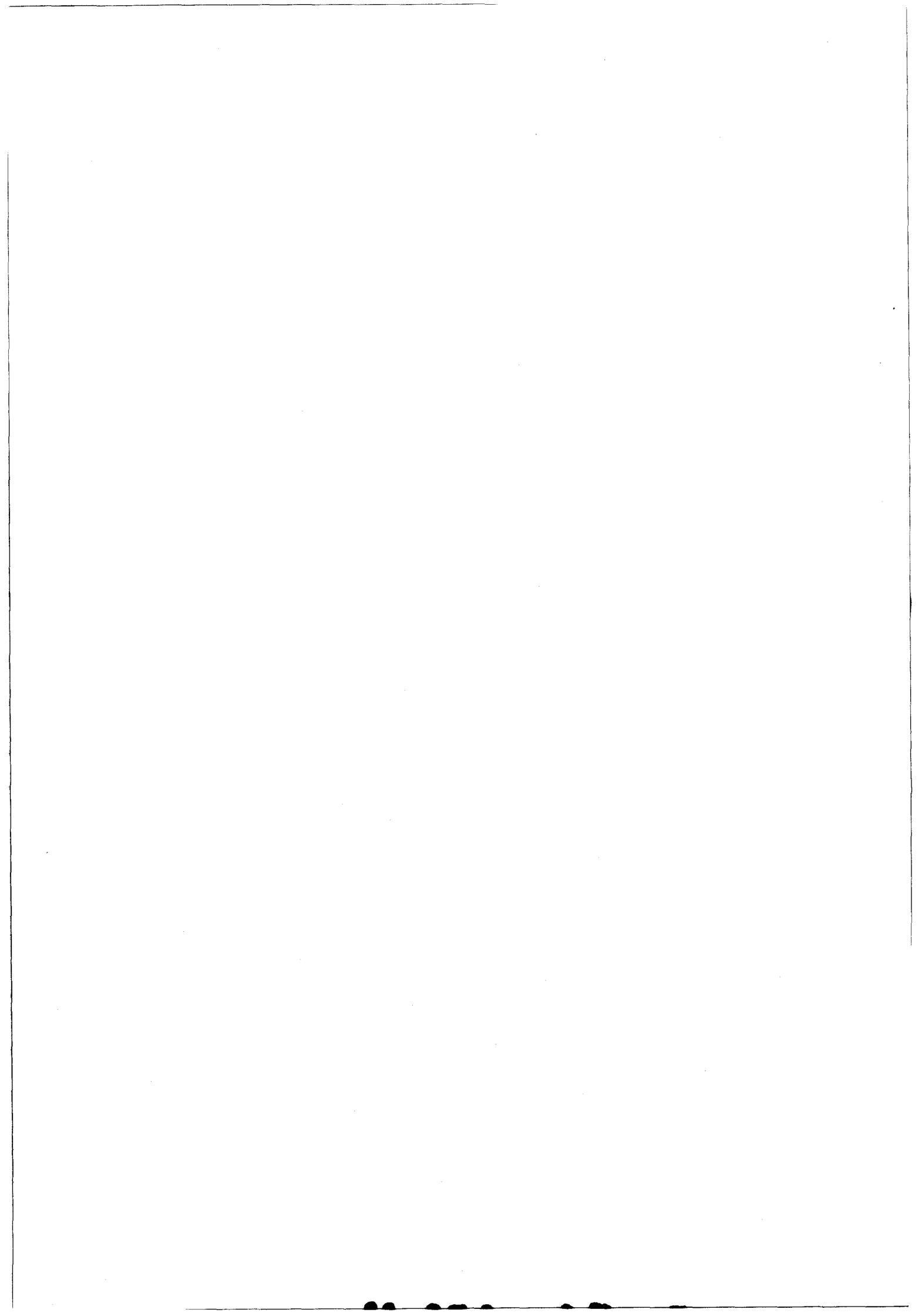
Ainsi, de manière formelle, on vérifie que les équations de MAXWELL peuvent être obtenues à partir du modèle microscopique d'un milieu.

---

\* La définition de DE GROOT [18] des champs, malgré les apparences est semblable. Il exclut les champs  $\mathbf{E}_v$ ,  $\mathbf{B}_v$  appliqués au milieu et considérés comme se propageant dans le vide de la valeur des champs microscopiques et est donc conduit à écrire

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_v + \langle\langle \hat{\mathbf{e}} \rangle\rangle$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_v + \langle\langle \hat{\mathbf{b}} \rangle\rangle$$



## C H A P I T R E 2

### DÉFINITION ET CALCUL DES PROPRIÉTÉS CARACTÉRISANT LES PHÉNOMÈNES INDUITS DANS UN MILIEU PAR UNE ONDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE

Dans le chapitre précédent, nous avons rappelé que, pour obtenir les équations de MAXWELL habituelles, on introduit les densités de polarisation (11-c) et (11-e). Tant que la fonction de distribution  $f$  n'est pas précisée, leurs expressions sont tout à fait générales, et la distinction entre moments permanents et moments induits n'y apparaît pas. Lorsqu'on veut étudier uniquement les phénomènes induits par un champ appliqué au milieu, il convient d'exprimer  $f$  en fonction des puissances des champs et de leurs dérivées temporelles et spatiales.

Dans les définitions (11) des polarisations, la nature quantique des particules n'est pas prise en considération. On en tient compte en remplaçant dans (11-d) et (11-f) la moyenne sur l'espace des phases  $\Gamma$  par les moyennes quantiques des opérateurs  $\mu_e^{(n)}$  et  $\mu_b^{(n)}$  sur l'espace des états quantiques et, lorsque les molécules sont semblables, on obtient alors en désignant par  $\mathcal{N}$  le nombre de molécules par unité de volume

$$\mathbf{P}_e^{(n)} = \mathcal{N} \langle \mu_e^{(n)} \rangle \quad (15-a)$$

$$\mathbf{M}_b^{(n)} = \mathcal{N} \langle \mu_b^{(n)} \rangle \quad (15-b)$$

Dans la mesure où les molécules sont semblables, il n'y a pas lieu d'utiliser l'indice  $k$  dans la désignation des opérateurs multipolaires et, dorénavant, nous l'omettons en général.

A - CALCUL QUANTIQUE DES POLARISATIONS

L'opérateur hamiltonien du système de particules chargées, de spin total nul, est habituellement exprimé à l'aide des potentiels scalaire  $\phi$  et vecteur  $\mathbf{A}$  par

$$H = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2m_j} \left( \mathbf{p}_j - \frac{e_j}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) \right)^2 + e_j \phi(\mathbf{r}_j, t) \right] + V \quad (16)$$

$V$  est le potentiel Coulombien relatif aux interactions électrostatiques entre particules.

Lorsqu'on s'intéresse à des milieux où les particules sont localisées dans des molécules ou des mailles cristallines et où les interactions entre les molécules influencent peu leur comportement interne, on peut se contenter de considérer l'hamiltonien  $H_k$  qui concerne les particules de cette molécule. Comme précédemment, la particule est repérée par rapport à une origine  $O_k$  dans la molécule (cf I-3).

On procède à un développement multipolaire de l'hamiltonien à l'aide d'une transformation de Jauge [30, 27, 57].

$$\begin{aligned} H_k = & H_k^{(0)} - \boldsymbol{\mu}_e^{(1)} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{R}_k) - \boldsymbol{\mu}_{b,0}^{(1)} \cdot (\mathbf{b}(\mathbf{R}_k) + \mathbf{b}^{St}) - \boldsymbol{\mu}_e^{(2)} : \nabla_{\mathbf{R}_k} \otimes \mathbf{e}(\mathbf{R}_k) \\ & - \sum_i \frac{e_i^2}{4 m_i c^2} (\rho_i \otimes \rho_i - \rho_i \cdot \rho_i \delta) : \mathbf{b}(\mathbf{R}_k) \otimes \mathbf{b}^{St} \\ & - \sum_i \frac{e_i^2}{8 m_i c^2} (\rho_i \otimes \rho_i - \rho_i \cdot \rho_i \delta) : \mathbf{b}(\mathbf{R}_k) \otimes \mathbf{b}(\mathbf{R}_k) \\ & - \sum_i \frac{e_i^2}{8 m_i c^2} (\rho_i \otimes \rho_i - \rho_i \cdot \rho_i \delta) : \mathbf{b}^{St} \otimes \mathbf{b}^{St} + \dots \dots \dots (17) \end{aligned}$$

en notant  $\mathbf{e}(\mathbf{R}_k)$ ,  $\mathbf{b}(\mathbf{R}_k)$  les champs électrique et magnétique au point  $O_k$ ,  $\mathbf{b}^{St}$  le champ magnétique statique.

Nous avons proposé dans l'article B (chapitre **II-2**) de parler dans ce cas de développement multipolaire de l'onde, par opposition au développement multipolaire de la molécule que nous avons évoqué précédemment (paragraphe **I-2-A**).

Les fonctions d'onde sont ensuite déterminées à l'aide soit de la méthode de perturbation de RAYLEIGH-SCHRODINGER-DIRAC (voir par exemple [25, 28, 31], soit de la méthode de variation-perturbation (voir par exemple [67, 49, 38, 61, 42, 43]). Dans cette dernière, la fonction d'onde est développée suivant les puissances et les dérivées spatiales des paramètres de perturbation que sont les champs électrique et magnétique, soit, lorsque la perturbation est produite par une onde monochromatique de pulsation  $\omega$

$$\begin{aligned} \psi^{(1)} = & \sum_{\epsilon} ( \mathbf{F}_1^{\epsilon} \cdot \mathbf{e}^{\epsilon}(\mathbf{R}_k) e^{i\epsilon\omega t} + \mathbf{F}_2^{\epsilon} \cdot \mathbf{b}^{\epsilon}(\mathbf{R}_k) e^{i\epsilon\omega t} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{b}^{St} \\ & + \mathbf{Y}^{\epsilon} : \nabla_{\mathbf{R}_k} \otimes \mathbf{e}^{\epsilon}(\mathbf{R}_k) e^{i\epsilon\omega t} + \dots ) e^{-i\omega_0 t} \end{aligned} \quad (18-a)$$

$$\begin{aligned} \psi^{(2)} = & ( \sum_{\epsilon, \epsilon'} \mathbf{S}_1^{\epsilon\epsilon'} : \mathbf{e}^{\epsilon}(\mathbf{R}_k) \otimes \mathbf{e}^{\epsilon'}(\mathbf{R}_k) e^{i(\epsilon+\epsilon')\omega t} \\ & + \sum_{\epsilon, \epsilon'} \mathbf{S}_2^{\epsilon\epsilon'} : \mathbf{b}^{\epsilon}(\mathbf{R}_k) \otimes \mathbf{b}^{\epsilon'}(\mathbf{R}_k) e^{i(\epsilon+\epsilon')\omega t} \\ & + \sum_{\epsilon} \mathbf{T}_1^{\epsilon} : \mathbf{b}^{St} \otimes \mathbf{b}^{\epsilon}(\mathbf{R}_k) e^{i\epsilon\omega t} \\ & + \sum_{\epsilon} \mathbf{T}_2^{\epsilon} : \mathbf{b}^{St} \otimes \mathbf{b}^{\epsilon}(\mathbf{R}_k) e^{i\epsilon\omega t} + \dots ) e^{-i\omega_0 t} \end{aligned} \quad (18-b)$$

$$\psi^{(3)} = \dots$$

avec  $\epsilon = \pm 1$

En utilisant l'équation d'évolution à laquelle doit satisfaire la fonction d'onde  $\psi$ , on détermine les équations auxquelles doivent satisfaire les fonctions inconnues  $\mathbf{F}_1^{\epsilon}$ ,  $\mathbf{F}_2^{\epsilon}$ ,  $\mathbf{G}$ ,  $\mathbf{Y}^{\epsilon}$ ,  $\mathbf{S}_1^{\epsilon\epsilon'}$ ,  $\mathbf{S}_2^{\epsilon\epsilon'}$ ,  $\mathbf{T}_1^{\epsilon}$ ,  $\mathbf{T}_2^{\epsilon}$  ... [61].

On introduit dans les expressions des fonctions d'onde les grandeurs  $\mathbf{e}^\varepsilon(\mathbf{R}_k)$  et  $\mathbf{b}^\varepsilon(\mathbf{R}_k)$  telles que

$$\mathbf{e}(\mathbf{R}_k) = \sum_{\varepsilon} \mathbf{e}^\varepsilon(\mathbf{R}_k) e^{i\varepsilon\omega t} \quad (19-a)$$

$$\mathbf{b}(\mathbf{R}_k) = \sum_{\varepsilon} \mathbf{b}^\varepsilon(\mathbf{R}_k) e^{i\varepsilon\omega t} \quad (19-b)$$

Dans l'hamiltonien et les fonctions d'onde, les champs à prendre en considération sont les champs microscopiques agissant sur la molécule. Toutefois, à cette étape du calcul, leur détermination ne peut être effectuée puisqu'elle nécessite la connaissance des polarisations que, précisément, on cherche à établir. On procède donc par approximations successives en considérant d'abord que les champs agissant sont les champs appliqués (approximation du champ appliqué) c'est-à-dire, lorsque l'onde appliquée est plane, on prend comme expression pour  $\mathbf{e}^\varepsilon(\mathbf{R}_k)$  et  $\mathbf{b}^\varepsilon(\mathbf{R}_k)$ .

$$\mathbf{e}^\varepsilon(\mathbf{R}_k) = \mathbf{E}^\varepsilon \exp(-i\varepsilon \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k) \quad (20-a)$$

$$\mathbf{b}^\varepsilon(\mathbf{R}_k) = \mathbf{B}^\varepsilon \exp(-i\varepsilon \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k) \quad (20-b)$$

Dans ces expressions, on utilise le vecteur d'onde  $\mathbf{k} = \frac{\omega}{v} \mathbf{s}$  ( $\mathbf{s}$  vecteur unitaire dans la direction de propagation,  $v$  vitesse de propagation dans le milieu), c'est-à-dire que l'on tient partiellement compte de l'influence du milieu en prenant comme vitesse de propagation non pas celle du vide, mais celle du milieu.

Lorsqu'on s'intéresse à l'interaction du milieu avec une onde de longueur d'onde grande devant les dimensions des molécules, on peut se contenter des premiers termes multipolaires  $\mathbf{P}_e^{(1)}$  et  $\mathbf{M}_b^{(1)}$  (15), qui ont pour valeur lorsqu'on les calcule à l'aide des fonctions d'onde (18)

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_e^{(1)} &= \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E} + \beta \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \chi : \nabla \otimes \mathbf{E} \\ &+ \boldsymbol{\eta} : \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \otimes \mathbf{B}^{St} + \chi^{(2)} : \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} + \dots \end{aligned} \quad (21-a)$$

$$\mathbf{M}_b^{(1)} = \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{B} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \zeta^{Sm} : \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \otimes \mathbf{B}^{St} + \dots \quad (21-b)$$

Dans ces calculs, la fonction d'onde de l'état fondamental  $\psi_0^{(0)}$  est prise réelle, c'est-à-dire on considère uniquement des milieux de caractère diamagnétique. Les champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  introduits dans (21) seront pris égaux aux champs appliqués ou aux champs locaux selon l'étape du calcul.

Les coefficients matériels  $\boldsymbol{\alpha}, \beta, \chi, \boldsymbol{\eta} \dots$  qui apparaissent, peuvent être exprimés à partir des opérateurs multipolaires électrique et magnétique et des fonctions  $\mathbf{F}, \mathbf{S} \dots$  Par exemple,

$$\boldsymbol{\alpha} = \mathcal{N} R_e \langle \psi_0^{(0)} | \boldsymbol{\mu}_e^{(1)} | \otimes (\mathbf{F}_1^+ + \mathbf{F}_1^-) \rangle \quad (22-a)$$

$$\beta = \mathcal{N} \omega \text{Im} \langle \psi_0^{(0)} | \boldsymbol{\mu}_e^{(1)} | \otimes (\mathbf{F}_2^+ - \mathbf{F}_2^-) \rangle \quad (22-b)$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\xi} &= \mathcal{N} R_e \langle \psi_0^{(0)} | \boldsymbol{\mu}_{b,0}^{(1)} | \otimes (\mathbf{F}_2^+ + \mathbf{F}_2^-) \rangle \\ &+ \sum_i \mathcal{N} \frac{e_i^2}{4 m_i c^2} \langle \psi_0^{(0)} | \boldsymbol{\rho}_i \otimes \boldsymbol{\rho}_i - \boldsymbol{\rho}_i \cdot \boldsymbol{\rho}_i \boldsymbol{\delta} | \psi_0^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (22-c)$$

L'opérateur dipolaire magnétique  $\boldsymbol{\mu}_b^{(1)}$  qui intervient dans l'expression ci-dessus est l'opérateur magnétique orbital dans la mesure où l'on se borne à étudier un milieu diamagnétique.

On voit que la détermination des coefficients matériels ici considérés utilise un développement des fonctions d'onde adapté au phénomène particulier correspondant. Dans la seconde partie, nous proposons un formalisme général permettant de rendre compte de tous les effets.

B - COMPARAISON DE LA THEORIE ET DE L'EXPERIENCE. ETUDE DE LA PROPAGATION  
D'UNE ONDE DANS UN MILIEU MATERIEL

C'est, en général, en effectuant, à partir des équations de MAXWELL (1-a), (1-c), des relations constitutives (14), (21), l'étude de la propagation d'une onde plane monochromatique que l'on établit le rapport entre un effet expérimental et un coefficient matériel donné. Pour fixer les idées, examinons l'exemple de la réfraction en milieu isotrope. En dérivant l'équation (1-c) par rapport au temps, en reportant (1-a) dans (1-c) et en prenant les densités de polarisation électrique et magnétique (11-c) et (11-e) au premier ordre du développement multipolaire, on obtient

$$-c^2 \nabla \Delta (\nabla \Delta \mathbf{E}) = \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{P}_e^{(1)}}{\partial t^2} + c \operatorname{rot} \frac{\partial \mathbf{M}_b^{(1)}}{\partial t} \quad (23)$$

Lorsqu'on prend le champ  $\mathbf{E}$  sous la forme d'une onde plane monochromatique (20) et qu'on ne fait intervenir dans les expressions (21) de  $\mathbf{P}_e^{(1)}$  et de  $\mathbf{M}_b^{(1)}$  que les termes correspondant au phénomène de la réfraction, l'équation de propagation (23) conduit à

$$(1 + \alpha) \mathbf{E}^E - \frac{c^2}{v^2} (1 - \xi) \mathbf{E}^E = 0 \quad (24)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{1}{3} \sum_u \alpha_{uu} \quad (25-a)$$

$$\xi = \frac{1}{3} \sum_u \xi_{uu} \quad (25-b)$$

La relation (24) équivaut à un système de trois équations homogènes à trois inconnues qui possède une solution non triviale si

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\xi}} = \frac{1}{c} \sqrt{\epsilon \mu} \quad (26)$$

$$\text{en notant } \mu = \frac{1}{1-\xi} \quad (27)$$

D'où l'on déduit l'indice de réfraction

$$n = \sqrt{\epsilon \mu} \quad (28)$$

De la même façon, d'autres constantes peuvent être exprimées (par exemple, tenseur de giration [11, 21], tenseur responsable de la seconde harmonique [28], constante de VERDET [31, 61] à partir de coefficients matériels figurant dans (21).

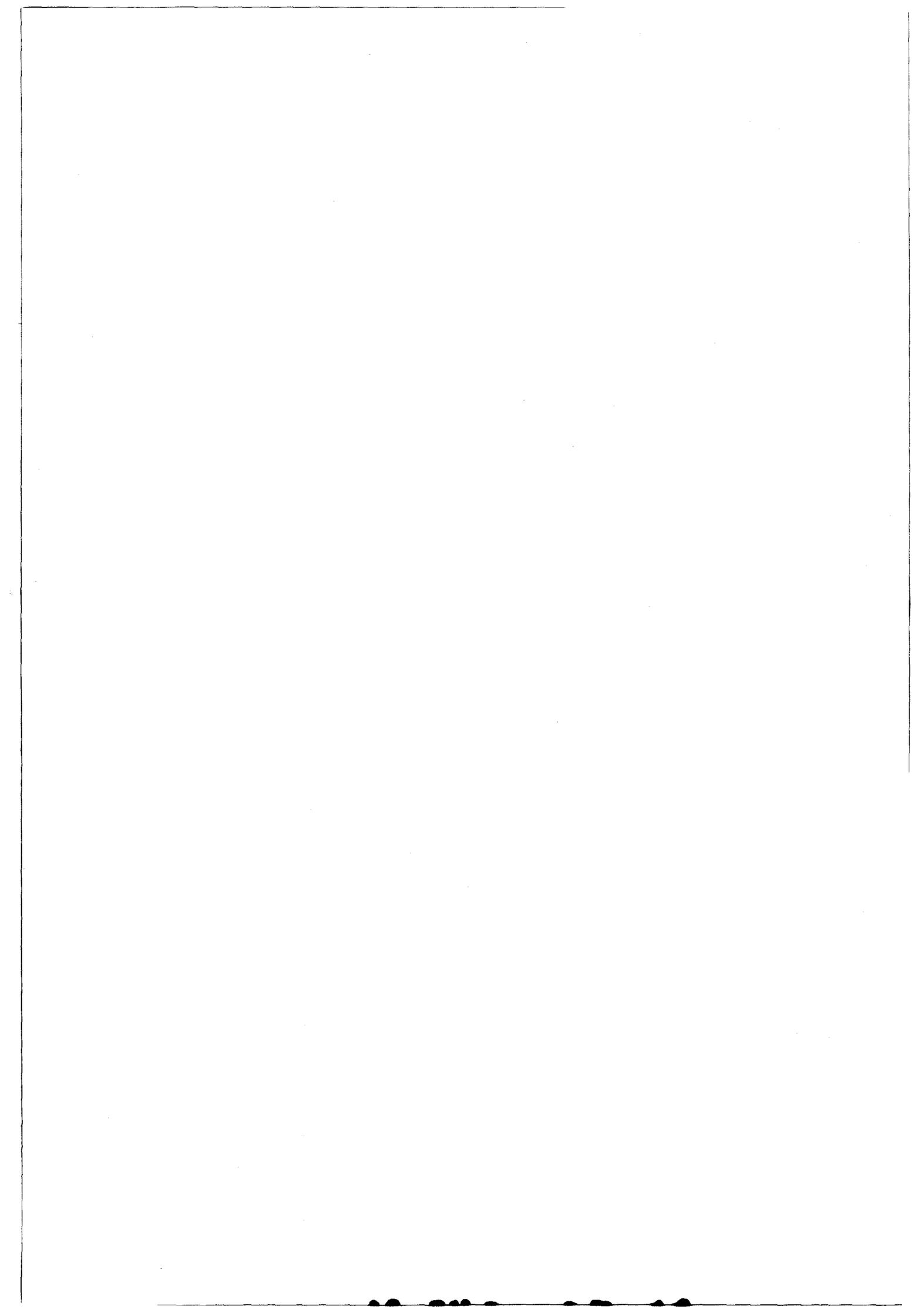
### C - CORRECTION DE CHAMP LOCAL

Les calculs précédents ont été effectués en considérant que le champ qui agit sur le groupe stable est le champ appliqué par l'expérimentateur. En réalité, le champ agissant dépend également des radiations secondaires émises par les autres molécules. Les auteurs tiennent compte de cet effet en effectuant ce que l'on nomme la correction de LORENTZ [46]

$$\mathbf{E}_L = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}_e^{(1)}}{3} \quad (29)$$

où  $\mathbf{E}_L$  est le champ local et  $\mathbf{E}$  le champ de MAXWELL, notions dont nous rappelons la signification de manière plus précise dans l'appendice  $\delta$ .

Lorsqu'on applique la correction (29) dans le cas de milieux isotropes, cela conduit à multiplier certains coefficients matériels par des puissances de  $\frac{\epsilon+2}{3}$  [31, 9] et à des corrections plus compliquées pour les milieux anisotropes.

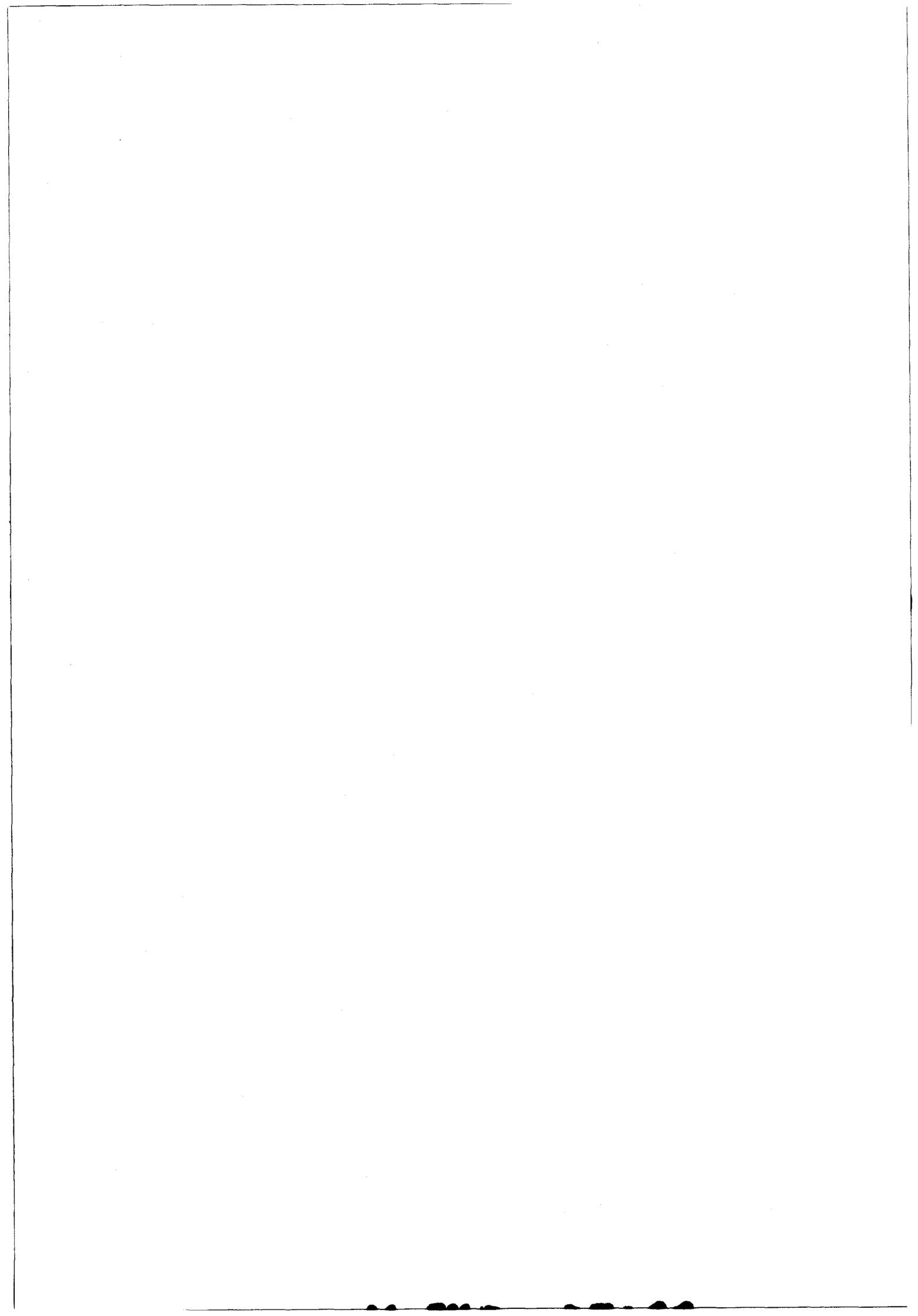


PARTIE II

TRAITEMENT QUANTIQUE GÉNÉRAL

DES PHÉNOMÈNES D'OPTIQUE NON-LINÉAIRE

Dans le chapitre **1** de cette seconde partie, nous montrons que l'utilisation des moments électriques et magnétiques pour étudier les phénomènes induits par une onde électromagnétique conduit à des définitions de tenseurs matériels qui ne sont pas toutes satisfaisantes, puis, dans le chapitre **2**, nous proposons un formalisme général valable pour tous les effets d'optique non-linéaire. Ensuite, dans le chapitre **3**, nous appliquons le formalisme général à l'étude de la réfraction et de l'effet FARADAY. Dans ces chapitres, les tenseurs matériels sont définis dans l'approximation du champ appliqué. Dans le chapitre **4**, nous avons, à propos du cas particulier du tenseur de giration, examiné comment peut être effectuée la correction de champ local.



## CHAPITRE 1

### EXAMEN DES INCONVÉNIENTS LIÉS À LA NOTION DE MULTIPÔLE MAGNÉTIQUE ORBITAL

Nous avons vu, dans la première partie, le rôle joué dans l'étude des phénomènes d'optique non-linéaire, par les multipôles électriques et magnétiques, et leur lien avec les divers tenseurs matériels servant à décrire ces phénomènes et à établir le rapport entre les grandeurs moléculaires et les grandeurs susceptibles d'une mesure expérimentale.

Ce rapport, que l'on peut dire direct, des tenseurs matériels aux valeurs expérimentales entraîne que l'on s'attend à obtenir des tenseurs matériels qui soient invariants par rapport au choix, a priori arbitraire, de l'origine qui sert à repérer les particules chargées  $i$  dans une molécule (ou une maille)  $k$ . Nous avons dénommé cette origine microorigine dans l'article B (cf chapitre **II-2**).

Cette question de l'invariance par changement de microorigine n'a pas reçu une attention générale et l'on constate, dans la littérature sur les phénomènes d'optique non-linéaire, que certains auteurs évoquent cette question et tentent d'y répondre, au moins partiellement, tandis que d'autres semblent s'en désintéresser. Il s'en suit que, parmi les tenseurs matériels obtenus par les auteurs qui nous ont précédée, à l'aide des méthodes rappelées dans la première partie, certains sont invariants (polarisabilité électrique, susceptibilité magnétique statique), tandis que d'autres ne le sont pas (susceptibilité magnétique dynamique, constante de VERDET).

Dans un travail précédent, qui a constitué notre thèse de 3ème Cycle [20], nous nous sommes intéressée au pouvoir rotatoire naturel (phénomène de dispersion spatiale quasi-locale\* d'ordre 1) et, après avoir obtenu un tenseur - dit tenseur de giration - pour exprimer cet effet, nous nous sommes aperçu qu'on peut le rendre invariant par changement de microorigine, en procédant, dans l'équation (I-6-b), à un regroupement - inhabituel par rapport aux méthodes couramment utilisées - du moment dipolaire magnétique et des moments dipolaire et quadrupolaire électriques [11, 20, 21, 22].

Ce résultat nous a amenée à penser que la difficulté soulevée par la non-invariance de certains tenseurs matériels pourrait être résolue par la non-séparation dans l'équation (I-4-b) des termes de moments multipolaires électriques et magnétiques. Une première étude mettant en oeuvre cette idée fut réalisée à propos de l'indice de réfraction (termes liés à la dispersion spatiale quasi-locale d'ordre 2) et fait l'objet de l'article A inséré dans ce chapitre. Le calcul y est effectué en utilisant le formalisme de variation-perturbation rappelé dans la première partie et il a permis de résoudre le problème de la non-invariance de la susceptibilité magnétique dynamique et d'établir une nouvelle expression de l'indice de réfraction qui contient des termes supplémentaires par rapport à la définition habituelle (I-28).

Le regroupement des moments électriques et magnétiques opéré précédemment équivaut à ne plus introduire ces derniers. Les résultats alors obtenus dans les cas du tenseur de giration et de l'indice de réfraction nous ont amenée à entreprendre une étude générale pour laquelle nous avons défini la notion de moment multipolaire magnétoélectrique et mis au point un formalisme qui est valable à tous les ordres de perturbation, pour un ensemble de champs électromagnétiques

---

\* L'expression "dispersion spatiale" est utilisée lorsque la permittivité  $\epsilon$  est non seulement fonction de la fréquence  $\omega$  mais également du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Comme nous le rappelons dans l'appendice  $\alpha$ , cette dépendance par rapport au vecteur d'onde provient d'une réponse non-locale du milieu.

monochromatiques appliqués au milieu matériel. On peut ainsi aboutir, comme il était pressenti, à des tenseurs invariants par changement d'origine. Dans cette étude générale, qui fait l'objet des articles B, C, D regroupés dans les chapitres **2** et **3** de cette seconde partie, ainsi que dans l'article A, nous avons utilisé l'approximation du champ appliquée (cf paragraphe **I-2 A**). Nous examinerons dans le chapitre **4**, à propos du cas particulier du pouvoir naturel, comment il est possible de passer de cette approximation à celle du champ local.



**ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE.** — *A propos des notions de susceptibilité magnétique dynamique et d'indice de réfraction.* Note (\*) de **Chantal Duprez-Quesnoit**, présentée par M. Jean Laval.

Pour résoudre le problème de la non-invariance par changement d'origine de la susceptibilité magnétique dynamique, on remplace celle-ci par un tenseur d'ordre quatre, introduit par regroupement de tous les termes en  $\nabla \otimes \nabla \otimes \dot{\mathbf{E}}$ , provenant des multipôles électriques et magnétiques. On montre qu'alors, l'expression de l'indice de réfraction doit être modifiée.

*The magnetic dynamic susceptibility is not invariant when a change of origin occurs. To resolve this problem, a fourth-order tensor has to be taken into account by regrouping all terms of the same order in  $\nabla \otimes \nabla \otimes \dot{\mathbf{E}}$ , arising from electric and magnetic multipole moments. Then it is shown that refractive index expression has to be changed, without altering experimental values.*

I. (a) Dans la théorie électromagnétique de Maxwell, l'indice de réfraction d'un milieu matériel est donné par la relation bien connue

$$(1) \quad n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)\mu(\omega)} = \sqrt{\varepsilon(\omega)/(1-\xi(\omega))},$$

où  $\varepsilon(\omega)$  est la constante diélectrique du milieu, pour la pulsation  $\omega$ , et  $\mu(\omega)$  sa perméabilité magnétique.  $\varepsilon(\omega)$  peut être reliée à la polarisabilité électrique dynamique  $\alpha(\omega)$  des molécules constituant le milieu,  $\mu(\omega)$  à leur susceptibilité magnétique dynamique  $\chi(\omega)$ . On peut, grâce à la mécanique quantique, déterminer ces tenseurs moléculaires, soit par la théorie des perturbations de Dirac, soit par une méthode de variation-perturbation. On aboutit à des formules contenant des éléments matriciels d'opérateurs définis à partir d'une origine choisie arbitrairement au sein de la molécule. On peut montrer que la polarisabilité  $\alpha(\omega)$  et la susceptibilité magnétique statique [(1), (2)] sont invariantes par rapport aux changements de cette origine, tandis que la susceptibilité magnétique dynamique ne l'est pas (3). D'après (1), l'indice  $n(\omega)$  n'est donc pas invariant non plus, ce qui est une faiblesse de la théorie, même si, en général,  $\mu$  est très peu différent de 1.

(b) Une étude plus générale des phénomènes de l'optique non linéaire, après celle du pouvoir rotatoire naturel [(4), (5)], a montré une possibilité de définir des tenseurs moléculaires (du type de  $\alpha, \chi, \dots$ ) invariants par rapport aux changements de l'origine. Cette possibilité est liée à un changement dans la définition des grandeurs servant à caractériser la réaction du milieu matériel aux champs perturbateurs. On sait que cette définition n'est pas unique dans la littérature [(6), (7)]; la condition d'invariance que nous imposons aux tenseurs moléculaires et aux grandeurs macroscopiques qui en dérivent, peut ainsi servir de critère pour lever au moins partiellement l'arbitraire qui existe dans la définition des excitations.

Nous nous proposons, dans cette Note, d'exposer rapidement les idées principales de notre étude et d'en tirer les conséquences pour le cas particulier de la susceptibilité dynamique.

II. (a) Le comportement d'un champ électromagnétique existant au sein d'un milieu matériel est régi par les équations de Maxwell. Celles-ci peuvent être obtenues, à partir des équations microscopiques de Lorentz, par une moyenne statistique. Nous rappelons seulement les deux équations qui serviront dans la suite, en les écrivant à l'aide des densités multipolaires électriques  $\mathbf{P}_e^{(n)}$  et magnétiques  $\mathbf{M}^{(n)}$  [(8), (9)] :

$$(2.a) \quad \nabla \wedge \mathbf{E} = -1/c \dot{\mathbf{B}},$$

$$(2.b) \quad \nabla \wedge \mathbf{B} = 1/c [\dot{\mathbf{E}} + \dot{\mathbf{P}}_e^{(1)} - \nabla \cdot \dot{\mathbf{P}}_e^{(2)} + \nabla \otimes \nabla : \dot{\mathbf{P}}_e^{(3)}] + \nabla \wedge (\mathbf{M}^{(1)} - \nabla \cdot \mathbf{M}^{(2)}).$$

Supposons maintenant qu'agit sur le milieu matériel une onde électromagnétique décrite par le champ électrique

$$(3) \quad \mathcal{E} = \sum_{\varepsilon = \pm 1} \mathbf{E}_0^\varepsilon \exp - i \varepsilon (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

et par un champ magnétique  $\mathcal{B}$  de forme analogue. En négligeant le rayonnement secondaire diffusé par les molécules (effets de champ local), nous pouvons confondre ces champs avec les champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  figurant dans (2).

(b) La notion de perméabilité est, en général, introduite en exprimant le champ magnétique  $\mathbf{B}$  en fonction de l'excitation magnétique  $\mathbf{H}$ . Il est préférable, dans la suite, d'introduire un tenseur  $\xi_{urt}$  qui relie le moment et le champ magnétiques.

$$(4) \quad \mathbf{H}_u = \mathbf{B}_u - \mathbf{M}_u^{(1)}(\mathbf{B}) + \dots = \mathbf{B}_u - \xi_{urt} \mathbf{B}_t + \dots$$

L'expression quantique de  $\xi_{urt}$  rappelée précédemment [(4), (5)] ne présente pas l'invariance par rapport aux changements d'origine.

Compte tenu de (2.a) et de (4), on a ( $\varepsilon_{uwr}$  est le tenseur de Levi-Civita)

$$(5) \quad \begin{aligned} [\nabla \wedge \mathbf{M}^{(1)}(\mathbf{B})]_u &= c/\omega^2 \varepsilon_{uwr} \xi_{rt} \varepsilon_{tsv} \nabla_w \nabla_s \dot{\mathbf{E}}_v \\ &= -c/\omega^2 \varepsilon_{uwr} \xi_{rt} \varepsilon_{tsv} k_w k_s \dot{\mathbf{E}}_v. \end{aligned}$$

Ce terme est le seul qui est pris en considération dans la plupart des études phénoménologiques mais il convient de remarquer que d'autres termes en  $\mathbf{k} \otimes \mathbf{k} \otimes \dot{\mathbf{E}}$  peuvent provenir des densités électriques dipolaire, quadrupolaire et octopolaire et des densités magnétiques dipolaire et quadrupolaire. Ceci apparaît clairement lorsqu'on les calcule à l'aide d'une fonction d'onde perturbée, développée suivant la méthode de variation-perturbation habituelle (3) jusqu'aux termes en  $\nabla \otimes \nabla \otimes \dot{\mathbf{E}}$  et  $\nabla \otimes \mathbf{B}$ , en utilisant le développement multipolaire de l'hamiltonien établi par Raab (10).

Si l'on écrit l'équation (2.b), en effectuant le regroupement de ces termes, il vient (dans le cas d'un milieu diamagnétique)

$$(6) \quad [\nabla \wedge \mathbf{B}]_u = 1/c [\dot{\varepsilon}_{uv} \dot{\mathbf{E}}_v + \Gamma_{uvw} \nabla_w \dot{\mathbf{E}}_v + \Omega_{uvs} \nabla_s \nabla_w \dot{\mathbf{E}}_v].$$

Les expressions quantiques des tenseurs polarisabilité  $\varepsilon_{uv}$  et giration  $\Gamma_{uvw}$  ont été données dans (4) et (5). Pour un cristal comportant  $\mathcal{N}$  mailles par unité de volume, le nouveau tenseur  $\Omega_{uvs}$ , ici introduit, est exprimé en fonction de  $\xi_{rt}$ , mentionné ci-dessus et de termes supplémentaires  $\bar{\Omega}_{uvs}$ , par

$$(7) \quad \Omega_{uvs} = c^2/2 \omega^2 (\varepsilon_{uwr} \xi_{rt} \varepsilon_{tsv} + \varepsilon_{usr} \xi_{rt} \varepsilon_{tsw}) + 1/2 (\bar{\Omega}_{uvs} + \bar{\Omega}_{usv}),$$

avec

$$(8) \quad \begin{aligned} \bar{\Omega}_{uvs} &= 4\pi \mathcal{N} \sum_{\varepsilon} [\text{Re}(\langle 0 | \mu_u^\varepsilon | \mathbf{F}_{vs}^{ee} \rangle - \langle 0 | \mu_{uv}^\varepsilon | \mathbf{F}_{vs}^{ee} \rangle + \langle 0 | \mu_{us}^\varepsilon | \mathbf{F}_v^{ee} \rangle) \\ &\quad + (c/\omega) \varepsilon (\text{Im} \{ (-\langle 0 | \mu_u^\varepsilon | \mathbf{F}_{sr}^{be} \rangle + \langle 0 | \mu_{us}^\varepsilon | \mathbf{F}_r^{be} \rangle) \varepsilon_{rvv} \\ &\quad + (\langle 0 | \mu_r^b | \mathbf{F}_{vs}^{ee} \rangle - \langle 0 | \mu_{rs}^b | \mathbf{F}_v^{ee} \rangle) \varepsilon_{uwr} \} )]. \end{aligned}$$

Les fonctions  $\mathbf{F}^{ee}$  et  $\mathbf{F}^{be}$  sont solutions d'équations où figurent les opérateurs multipolaires électrique et magnétique  $\mu^e$  et  $\mu^b$ .

III. On peut montrer, par un calcul assez long, à partir de l'expression quantique de  $\Omega_{uvs}$  (7)-(8), que ce tenseur de rang quatre, est invariant dans un changement d'origine. Nous proposons de l'utiliser à la place du tenseur de rang deux  $\xi_{rt}$ . Il est plus difficile

de l'interpréter par un modèle simple, alors que  $\xi_{rt}$  est censé mesurer le rapport entre un moment magnétique induit et le champ magnétique qui le crée. Toutefois, la signification véritablement physique doit être cherchée au niveau des phénomènes à expliquer. Nous pouvons constater que l'utilisation de  $\Omega_{uvws}$  n'entre pas en contradiction avec les résultats expérimentaux, par exemple les mesures de susceptibilité magnétique statique et de l'indice de réfraction. En effet, dans le cas statique,  $\Omega$  se réduit à  $\xi$  et l'équation de Maxwell (2.b) conduit à la même force agissant sur un échantillon matériel placé dans un champ magnétique statique. D'autre part, nous allons montrer, dans le cas particulier d'un milieu isotrope inactif ( $\Gamma = 0$ ), que l'introduction de  $\Omega_{uvws}$  provoque une modification de l'indice de réfraction qui devient alors invariant pour les changements d'origine et qui reste en accord avec les résultats expérimentaux. Après avoir effectué une moyenne statistique sur les orientations  $[(^{11}), (^{12})]$ , les équations (2.a) et (2.b) permettent d'écrire (s vecteur unitaire dans le sens de propagation :

$$(9) \quad \varepsilon E_0^s - n^2(1 - \xi - \xi_c)(s \cdot s) E_0^s + n^2(1 - \xi - \beta)(s \cdot E_0^s)s = 0,$$

avec

$$(10.a) \quad \xi_c = -(\omega^2/30 c^2) \sum_{u,v} (4\bar{\Omega}_{uvuv} - \bar{\Omega}_{uvvu} - \bar{\Omega}_{uvvu}),$$

$$(10.b) \quad \beta = (\omega^2/30 c^2) \sum_{u,v} (3\bar{\Omega}_{uvuv} + 3\bar{\Omega}_{uvvu} - 2\bar{\Omega}_{uvvu}).$$

La relation (9) équivaut à un système de trois équations homogènes à trois inconnues. Celui-ci possède une solution non triviale si l'on a

$$(11) \quad n = \sqrt{\varepsilon/(1 - \xi - \xi_c)}.$$

On constate donc que l'expression habituelle de l'indice (1) doit être corrigée. Cette modification permet de résoudre le problème théorique de la non-invariance dans un changement d'origine, sans vraisemblablement apporter de changement notable de la valeur numérique de l'indice de réfraction, puisque le terme supplémentaire  $\xi_c$  et le terme habituel  $\xi$  dépendent de la même manière des constantes fondamentales  $c$ ,  $e$  et  $m$ .

(\*) Séance du 10 janvier 1977.

(<sup>1</sup>) J. H. VAN VLECK, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, 1932, p. 276.

(<sup>2</sup>) J. TILLIEU, *Ann. Phys.*, Paris, 2, 1957, p. 631.

(<sup>3</sup>) P. SMET, *Int. J. Quantum Chem.*, 3, 1969, p. 417.

(<sup>4</sup>) C. DUPREZ-QUESNOIT, *Comptes rendus*, 279, série B, 1974, p. 183.

(<sup>5</sup>) C. DUPREZ-QUESNOIT, *Int. J. Quantum Chem.*, 11, 1977, p. 381.

(<sup>6</sup>) P. PENFIELD et H. HAUS, *Electrodynamics of Moving Media*, MIT press, 1967, Chap. 3 et 7.

(<sup>7</sup>) H. CASIMIR, dans *Polarisation, matière et rayonnement*, P.U.F., 1969, p. 185.

(<sup>8</sup>) P. MAZUR et B. R. A. NIJBOER, *Physica*, 19, 1953, p. 971.

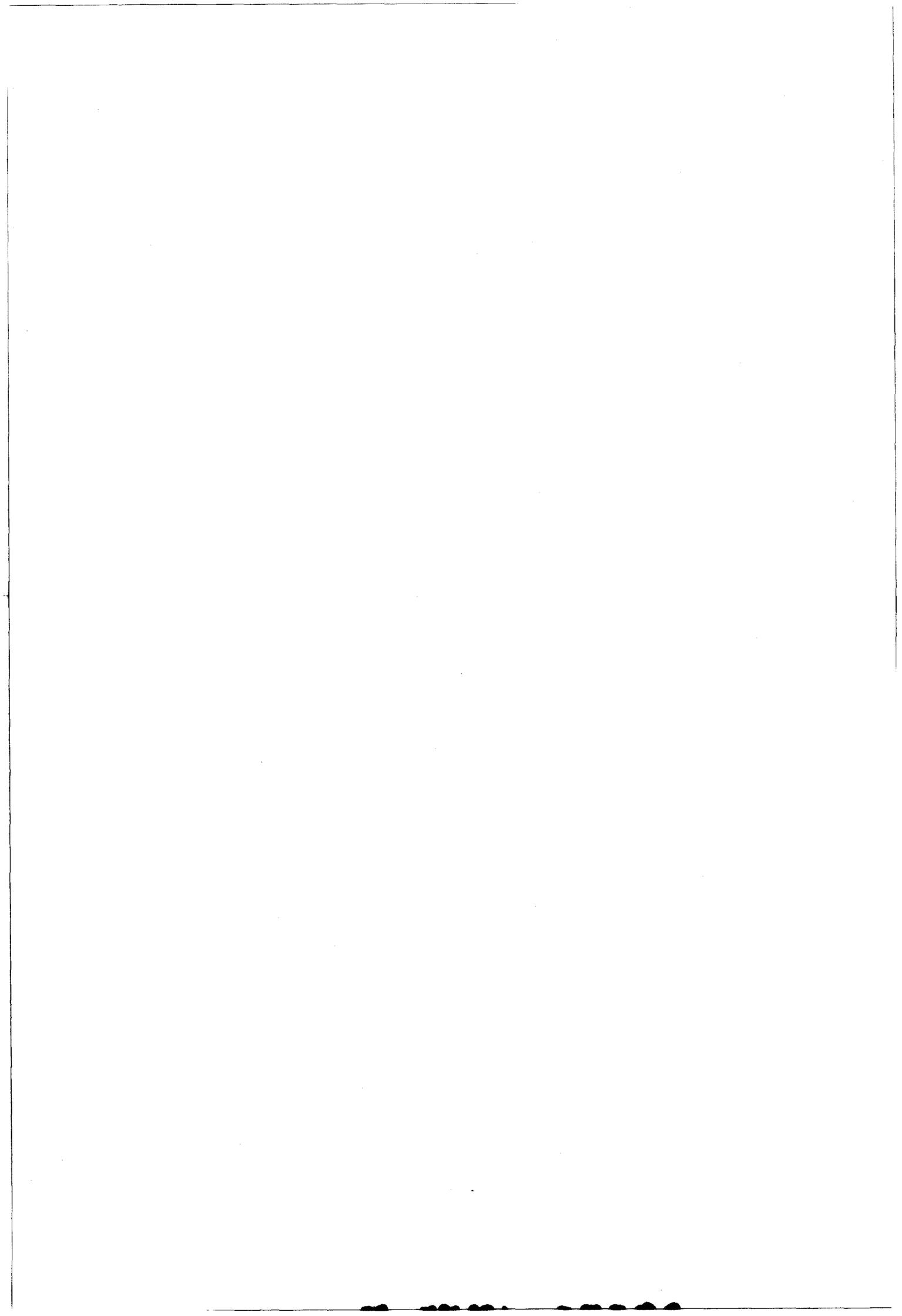
(<sup>9</sup>) S. R. DE GROOT, *The Maxwell Equations*, North-Holland, 1969.

(<sup>10</sup>) R. E. RAAB, *Mol. Phys.*, 29, n° 5, 1975, p. 1323.

(<sup>11</sup>) E. A. POWER et T. THIRUNAMACHANDRAN, *J. Chem. Phys.*, 60, n° 9, 1974, p. 3695.

(<sup>12</sup>) W. P. HEALY, *J. Phys.*, B 7, n° 13, 1974, p. 1633.

Laboratoire de Physique théorique,  
Université des Sciences  
et Techniques de Lille,  
B. P. n° 36,  
59650 Villeneuve d'Ascq.



## CHAPITRE 2

ETUDE GÉNÉRALE DANS L'APPROXIMATION DU CHAMP APPLIQUÉ.  
 INTRODUCTION DES MOMENTS MULTIPOLAIRES MAGNÉTOÉLECTRIQUES.  
 DÉFINITION DE TENSEURS INVARIANTS DANS UN CHANGEMENT D'ORIGINE.

L'étude générale des phénomènes d'optique non-linéaire effectuée dans l'article B comporte deux aspects différents, d'abord un examen du passage des équations microscopiques aux équations macroscopiques sans introduction des moments multipolaires magnétiques, puis la mise au point d'un formalisme quantique adapté à une étude générale.

### A - PASSAGE DES EQUATIONS MICROSCOPIQUES AUX EQUATIONS MACROSCOPIQUES

L'examen de l'équation (I-4-b) met en évidence que les moments multipolaires électrique et magnétique peuvent ne pas être séparés si nous introduisons un moment multipolaire magnétoélectrique

$$\lambda_k^{(n)} = \frac{1}{c} \sum_i \frac{e_{ki}}{n!} \overset{\circ}{\rho}_{ki} \otimes (\overset{\circ}{\otimes} \rho_{ki}) \quad (1)$$

La notion de moment multipolaire électrique est maintenue, c'est-à-dire qu'à l'ensemble habituellement utilisé de moments multipolaires électriques et moments multipolaires magnétiques nous substituons l'ensemble des moments électriques et des moments magnétoélectriques. L'équation (I-6-a), dans laquelle seul le moment électrique apparaît, est conservée tandis que l'équation (I-6-b) est remplacée par

$$\begin{aligned} \text{rot } \mathbf{b} = & \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_k (-1)^n (\overset{\circ}{\otimes} \nabla_{\mathbf{R}})^{\cdot n} \lambda_k^{(n)} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \\ & + \frac{1}{c} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_k (-1)^n (\overset{\circ}{\otimes} \nabla_{\mathbf{R}})^{\cdot n} (\overset{\circ}{\mathbf{R}}_k \otimes \mu_{e,k}^{(n)}) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \quad (2) \end{aligned}$$

Si on effectue les moyennes statistiques (I-8) et (I-9), on obtient l'équation macroscopique

$$\text{rot } \mathbf{B} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{j}_p + \mathbf{j}_\ell \right) \quad (3)$$

où l'on a introduit la densité de courant libre  $\mathbf{j}_\ell$

$$\mathbf{j}_\ell = \langle\langle \left\{ \overset{\circ}{\mathbf{R}}_k \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) f \right\} \rangle\rangle \quad (4-a)$$

et la densité de courant de polarisation  $\mathbf{j}_p^*$

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_p = c \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (\otimes \nabla_{\mathbf{R}})^n \vdots \Lambda^{(n)} \\ + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \langle\langle \left\{ (\otimes \nabla_{\mathbf{R}})^n \vdots (\overset{\circ}{\mathbf{R}}_k \otimes \boldsymbol{\mu}_{e,k}^{(n)}) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) f \right\} \rangle\rangle \end{aligned} \quad (4-b)$$

avec

$$\begin{aligned} \Lambda^{(n)} = \langle\langle \sum_k \int_{\bar{\Gamma}_k} \lambda_k^{(n)} \\ f(\mathbf{R}_{k'}, \mathbf{p}_{k'i}, \dots; \mathbf{R}, \mathbf{p}_{ki}, \dots; \mathbf{p}_k, \mathbf{p}_{ki}, \dots; \mathbf{p}_{k'}, \mathbf{p}_{k'i}, \dots; t) \\ d\bar{\tau}_k \prod_{k' \neq k} d\tau_{k'} \rangle\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

\* Dans l'article B, nous avons introduit la densité de polarisation magnétoélectrique  $\Pi$ , mais, en réalité, à ce stade, seule la dérivée temporelle de cette densité de polarisation est définie, et il vaudrait mieux parler alors de courant de polarisation

$$\mathbf{j}_p = \frac{\partial \Pi}{\partial t}$$

et ne parler de densité de polarisation magnétoélectrique que dans la troisième partie où nous en déterminons la valeur.

Nous verrons également ultérieurement dans la troisième partie qu'il est intéressant d'écrire l'équation (I-10-a) sous la forme\*

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \rho_p + \rho_\ell \quad (6)$$

avec la densité de charge de polarisation

$$\rho_p = - \operatorname{div} \mathcal{P} \quad (7)$$

c'est-à-dire de privilégier le rôle de la densité de charge de polarisation par rapport à celui de la densité de polarisation  $\mathcal{P}$ .

## B - CALCUL QUANTIQUE

### a) Description du modèle

Dans l'étude des phénomènes généraux de l'optique non-linéaire, effectuée dans les articles B, C, D ainsi que dans l'étude de l'indice de réfraction réalisée dans l'article A, nous avons, pour éviter une lourdeur excessive des calculs formels, utilisé un modèle simplifié de cristal moléculaire diamagnétique, non polaire, modèle dont nous rappelons ici les caractéristiques. Nous considérons que les molécules, situées à leur position d'équilibre, possèdent toutes la même orientation selon une direction moyenne. Ce modèle correspond au modèle dit du "gaz orienté". Dans la mesure où les interactions ne sont pas explicitement prises en considération, le cas du gaz peut en être déduit facilement par moyenne statistique sur les orientations [33, 56].

D'autre part, puisque, dans un milieu diamagnétique non polaire, les polarisations permanentes sont nulles, il n'y a pas d'effets d'orientation des molécules sous l'action du champ appliqué.

---

\*  $\rho_p$  est noté  $\rho$  dans l'article B

En ce qui concerne le champ appliqué au milieu, nous considérons que c'est une onde plane monochromatique ou une somme d'ondes planes monochromatiques. La longueur d'onde est choisie dans le domaine optique loin des bandes d'absorption et le champ peut donc être pris constant dans la molécule. On peut alors, dans l'étude de propagation de l'onde, se contenter des premiers termes du développement multipolaire de la molécule et faire porter le calcul de la moyenne statistique sur des volumes infiniment petits physiques.

b) Formalisme quantique et principaux résultats

Dans le formalisme général développé dans l'article B pour déterminer les densités de charge de polarisation  $\rho_p$  (7) et de courant de polarisation  $\mathbf{j}_p$  (4-b), les densités de moments multipolaires électrique  $\mathbf{p}_e^{(n)}$  et magnétoélectrique  $\mathbf{\Lambda}^{(n)}$  sont calculées en remplaçant les moyennes sur l'espace des phases  $\Gamma$  par les moyennes quantiques des opérateurs sur l'espace des états quantiques, soit pour la densité  $\mathbf{p}_e^{(n)}$ , l'expression (I-15-a) et pour la densité  $\mathbf{\Lambda}^{(n)}$  une expression analogue

$$\mathbf{\Lambda}^{(n)} = \mathcal{N} \langle \boldsymbol{\lambda}^{(n)} \rangle \quad (8)$$

L'opérateur magnétoélectrique  $\boldsymbol{\lambda}^{(n)}$  qui intervient dans cette relation (8) est défini à partir de l'expression (1) en remplaçant  $\mathbf{p}$  par les opérateurs position et  $\mathbf{\dot{p}}$  par l'opérateur  $(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A})$ . En général, il n'y a pas commutation entre  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{A}$  et c'est l'opérateur

$$\boldsymbol{\lambda}_k^{(n)} = \frac{1}{2c} \sum_i \frac{e_{ki}}{n!} \left[ \left( \mathbf{p}_{ki} - \frac{e_{ki}}{c} \mathbf{A} \right) \otimes \left( \overset{n}{\otimes} \mathbf{p}_{ki} \right) + \left( \overset{n}{\otimes} \mathbf{p}_{ki} \right) \otimes \left( \mathbf{p}_{ki} - \frac{e_{ki}}{c} \mathbf{A} \right) \right] \quad (9)$$

qui doit être utilisé.

La méthode employée pour déterminer les moyennes quantiques des opérateurs  $\boldsymbol{\mu}_e^{(n)}$  et  $\boldsymbol{\lambda}^{(n)}$  se différencie des méthodes habituellement employées (rappelées dans le chapitre I-2). Pour éviter le développement

multipolaire de l'onde, on utilise pour exprimer l'hamiltonien non la forme (I-17) mais la forme (I-16). Cette dernière fait intervenir le potentiel-vecteur qui est alors choisi comme paramètre de perturbation au lieu des champs **E** et **B** .

Lorsque sont appliqués au milieu matériel,  $\mu$  ondes planes monochromatiques, de pulsation  $\omega_{\alpha_j}$  de vecteurs d'onde  $\mathbf{k}_{\alpha_j}$  et de potentiel vecteur  $\mathbf{A}_{\alpha_j}^{\varepsilon_{\alpha_j}}$  , les expressions des densités de charge et de courant de polarisation (dans le cas où  $\mathbf{R}_k = 0$ ), d'ordre p par rapport aux paramètres de perturbation, sont les suivantes

$$\rho_p^{(p)} = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} \left( \beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} + \beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\varepsilon}_{\alpha_1} \dots \bar{\varepsilon}_{\alpha_p}^*} \right) \dots$$

$$\otimes_{j=1}^p \mathbf{A}_{\alpha_j}^{\varepsilon_{\alpha_j}} \exp \left[ -i \varepsilon_{\alpha_j} (\mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \mathbf{R} - \omega_{\alpha_j} t) \right] \quad (10-a)$$

$$\mathbf{j}_p^{(p)} = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} \left( \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} + \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\varepsilon}_{\alpha_1} \dots \bar{\varepsilon}_{\alpha_p}^*} \right) \dots$$

$$\otimes_{j=1}^p \mathbf{A}_{\alpha_j}^{\varepsilon_{\alpha_j}} \exp \left[ -i \varepsilon_{\alpha_j} (\mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \mathbf{R} - \omega_{\alpha_j} t) \right] \quad (10-b)$$

Nous ne détaillons pas ici les expressions des tenseurs

$$\beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}}, \quad \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} \quad \text{qui sont données par les équations (26)}$$

de l'article B. Un des intérêts du formalisme quantique que nous avons choisi d'utiliser est de permettre une démonstration simple de l'invariance par changement d'origine de ces tenseurs.

Dans l'article B, nous avons étudié le cas où sont appliquées des ondes monochromatiques. La généralisation au cas des ondes non monochromatiques est effectuée dans l'appendice  $\beta$ .

Afin d'apporter quelques précisions à l'article B à propos de l'invariance par changement d'origine, nous étudions dans l'appendice  $\gamma$ , le comportement général des moments multipolaires quelconques (permanents aussi bien qu'induits) dans un changement d'origine, ainsi que le processus par lequel des tenseurs invariants peuvent être obtenus à partir de termes qui varient.

## Definition of Invariant Molecular Tensors in an Origin Change. I. General Formalism

C. DUPREZ-QUESNOIT AND J. TILLIEU

*Laboratoire de Physique Théorique, Université des Sciences et Techniques de Lille,  
Boîte Postale 36, F-59650 Villeneuve d'Ascq, France*

### Abstracts

Among the tensors used in the published literature to characterize a phenomenon of nonlinear optics, some are not invariant under a change of origin. In this paper, we show that this invariance can be obtained in a general manner, if the densities of electric and magnetic polarization are not separated but replaced by a density of magnetoelectric polarization whose quantum calculation is performed for a molecular crystal.

Parmi les tenseurs utilisés dans la littérature pour caractériser un phénomène de l'optique non-linéaire, certains ne sont pas invariants par rapport à un changement d'origine. Dans le présent article nous montrons que cette invariance peut être obtenue de façon générale, si les densités de polarisation électrique et magnétique ne sont pas séparées mais remplacées par une densité de polarisation magnéto-électrique, dont le calcul quantique est effectué pour un cristal moléculaire.

Unter den in der Litteratur vorkommenden Tensoren für die Charakterisierung eines Phänomens der nichtlinearen Optik, sind einige unter Transformationen des Koordinatenursprungs nicht invariant. In diesem Artikel zeigen wir, dass diese Invarianz in einer allgemeinen Weise erhalten werden kann, wenn die elektrische und magnetische Polarisierungsdichten nicht separiert werden, aber von einer magneto-electrischen Polarisierungsdichte ersetzt wird, die für einen Molekülkristall berechnet wird.

### 1. Introduction

#### A. Molecular Aspect

The phenomena of nonlinear optics can be described, for an individual molecule, by means of electric and magnetic moments induced by the electric and magnetic fields (static and dynamic) applied to the material system considered (atom, molecule, and crystal). These moments are expanded in a power series with respect to the fields and to their space derivatives. This expansion is equivalent to a double expansion with respect to the field powers and to the wave-vector powers. Each term of this series involves a "molecular tensor" used to characterize a given phenomenon (e.g., static or dynamic electric polarizability, dynamic magnetic susceptibility, coefficients of optical rectification, and second or third harmonic, gyration tensor, etc.).

These molecular tensors can be calculated by means of quantum mechanics, using a variation perturbation method [1-3]. We can limit ourselves to the case of monochromatic waves (if necessary, of static fields corresponding to a frequency

zero) and generally the calculation is performed by using a multipole expansion of light waves, therefore a multipole Hamiltonian and by separating the electric and magnetic multipoles. This expansion, which can be called wave multipole expansion, is performed round an origin which is arbitrarily chosen in the molecule (called "micro-origin"). The wave function corresponding to the Hamiltonian written in that way is used to calculate the quantum averages of the electric and magnetic multipole operators such as they are generally defined for the material system considered (molecule or crystal) [1-4], by means of what will be called molecular multipole expansion.

Among the material tensors obtained in this manner, some happen to be invariant with respect to micro-origin change whereas others are not invariant. This fact is a disadvantage at least theoretically, for the magnitudes to which an experimental meaning is to be given. Thus, dynamic electric polarizability and static magnetic susceptibility [5, 6] are invariant, whereas dynamic magnetic susceptibility and Verdet's constant are not.

To remove this difficulty, we suggest (see Secs. 3 A and 3 B) to modify the use of the molecular multipole expansion by the nonseparation of the electric multipoles and magnetic multipoles in the calculation of the quantum averages mentioned above. This method has already been successfully applied to the cases of the natural optical activity of an anisotropic medium [4, 7] and of the dynamic magnetic susceptibility [8].

On the other hand, more incidentally and in order to facilitate calculation, in a first stage, the multipole expansion of the monochromatic waves is not performed (see Sec. 2 C). Only the induced moments are expanded according to the powers of the applied fields (avoiding the expansion according to the powers of the wave vectors). Thus, we obtain (see Sec. 4 B) molecular "global" tensors (as for the light wave effect) which are, of course, different from those usually defined in the published literature. These global tensors are then shown to exhibit invariance with respect to the translation of the micro-origin.

From these global tensors, taking the wave multipole expansion into account, one can obtain (see Sec. 4 D) "partial" tensors used to describe the phenomena proportional to a given power of the wave vectors. These partial tensors are different from the tensors usually studied in the literature because of the additional terms which ensure the invariance in a micro-origin change.

The microscopic quantum calculation thus leads to the introduction of new molecular tensors. Therefore, the definition of their corresponding macroscopic tensors, which will be called material tensors, must be revised. In doing so one must try to distinguish what can really be submitted to experiment from what is only conventional and therefore can be modified. For this purpose, one must examine the phenomenological side of the problem.

### *B. Macroscopic Aspect*

From a macroscopic view point, nonlinear optics is a part of the general study of material media electromagnetism. The basic problem of the latter consists of

determining the constitutive equations for the medium, i.e., the relations between (macroscopic) fields and excitations. These relations allow the interpretation of the various phenomena which may happen in the medium considered.

The microscopic (molecular) theory of these constitutive equations can then be considered as a particular aspect of the change of the Maxwell-Lorentz microscopic equations into Maxwell's macroscopic equations, using Lorentz's method [9-11] (an average of microscopic magnitudes on a "physically infinitesimal" element of volume is performed) or using conventional statistical or quantum mechanics [12-15]. In this procedure, the concepts of electric polarization  $\mathcal{P}$  and magnetic polarization  $\mathcal{M}$  are introduced as well as the excitations  $\mathbf{D}$  and  $\mathbf{H}$ . It should be noted that these concepts are not defined in only one way in the published literature [16, 17] and it seems that there does not exist a criterion for the choice among the definitions given by various authors.

We propose to replace the magnetic polarization density  $\mathcal{M}$  by a rate of magnetoelectric polarization density  $\dot{\mathbf{I}}$  coming from the nonseparation of the electric and magnetic multipole terms. This procedure allows the description of the various phenomena of nonlinear optics by means of invariant material tensors with respect to the micro-origin selected.

## 2. Quantum Formalism

### A. Description of the Medium

In this paper, we are mainly interested in the definition of invariant tensors. In order not to unnecessarily complicate our problem, while keeping the possibility of considering anisotropic cases, we use a simple crystal model. It is considered an assembly of unit cells independent and identical by the translation of lattice. This model satisfactorily determines the properties of molecular crystals where the electronic clouds of molecules have a very weak overlap. Neglecting intermolecular interactions does not pose a major problem for the determination of terms that are involved in various orders of perturbation of electromagnetic monochromatic fields.\*

The crystal considered is constituted of  $M_c$  cells, with a  $k$  index and referred to, with respect to origin  $O$ , by a point  $O_k$  of the cell ( $\mathbf{R}_k = \overline{OO_k}$ ); the various origins  $O_k$  are deduced one from another by translations of the lattice. A charge  $e_{ki}$  of the cell  $k$ , with a mass  $m_{ki}$  is referred to by

$$\mathbf{r}_{ki} = \mathbf{R}_k + \boldsymbol{\rho}_{ki}. \quad (1)$$

The above remarks being taken into account, the Hamiltonian of the system can be described from the Hamiltonians of cell  $H_k$  and the wave function from

\* Our study is limited here to a localized electron crystal. We showed, in a preceding paper [4b], how we could adapt this study to a nonlocalized electron crystal, described by the method of Hartree-Fock, where the electronic interactions are taken into account.

those characterizing each cell, as

$$H_c = \sum_{k=1}^{M_c} H_k, \quad (2)$$

$$\Psi_c(\mathbf{R}^N; t) = \Psi_c(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_{M_c}; t) = \prod_k \Psi_k(\mathbf{r}_k; t), \quad (3)$$

where  $\mathbf{R}^N$  indicates the set of variables  $\mathbf{r}_k$ , and  $\mathbf{r}_k$  is the set of variables  $\mathbf{r}_{ki}$ .

### B. Description of Perturbation Fields

An electromagnetic field formed by the superposition of  $\mu$  monochromatic waves is applied to the crystal. By using a radiation gauge ( $\Phi = 0$ ), this field can be described by the vector potential

$$\mathbf{A} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_{\alpha}=\pm 1} \mathbf{A}_{\alpha}^{\varepsilon_{\alpha}} \exp[-i\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\alpha}t)]. \quad (4)$$

It can be noted that  $\text{div } \mathbf{A}$  is not necessarily equal to zero. The pulsations are chosen far from absorption bands.

### C. Perturbation Hamiltonians

According to the potential choice and to definition (1), the perturbation Hamiltonians of a cell, at first and second order, can be written

$$H_k^{(1)} = - \sum_{\alpha=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_{\alpha}} \sum_i \frac{e_{ki}}{2m_{ki}c} [\mathbf{p}_{ki'} \exp(-i\varepsilon_{\alpha} \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\rho}_{ki})]_{+} \cdot \mathbf{A}_{\alpha}^{\varepsilon_{\alpha}} \exp[-i\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{R}_k - \omega_{\alpha}t)], \quad (5a)$$

$$H_k^{(2)} = \sum_{\alpha_1, \alpha_2=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_{\alpha_1}, \varepsilon_{\alpha_2}} \sum_i \frac{e_{ki}^2}{2m_{ki}c^2} \delta \exp[-i(\varepsilon_{\alpha_1} \mathbf{k}_{\alpha_1} + \varepsilon_{\alpha_2} \mathbf{k}_{\alpha_2}) \cdot \boldsymbol{\rho}_{ki}]$$

$$: \bigotimes_{j=1}^2 \mathbf{A}_{\alpha_j}^{\varepsilon_{\alpha_j}} \exp[-i\varepsilon_{\alpha_j}(\mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \mathbf{R}_k - \omega_{\alpha_j}t)]. \quad (5b)$$

(Note that  $\varepsilon_{\alpha_j} = \pm 1$ ,  $[\ ]_{+}$  represents the anticommutator, and  $\delta$  is Kronecker's tensor.)

According to the second modification of the usual calculation method proposed in Sec. 1, these forms are used further on, without performing the multipole expansion of the waves, that is without expanding the exponential functions according to the powers of the different  $\mathbf{k}_{\alpha_j}$ .

### D. Wave Function

From the variation-perturbation method [1-3], the wave function of cell  $k$  is expanded according to the powers of the perturbation parameters, that is, here, of the vector potentials. If the system is assumed to be perturbed from its non-degenerate ground state (described by  $\psi_0^{(0)} e^{-i\omega_0 t}$ , with  $\hbar\omega_0 = E_0^{(0)}$ ), for the various orders with respect to the potentials, we can write (the notations used for tensor

functions  $f$  are explained in the Appendix)

$$\Psi_k^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \sum_{\epsilon_{\alpha}=\pm 1} f_{\alpha}^{\epsilon_{\alpha}}(\rho_k) \cdot A_{\alpha}^{\epsilon_{\alpha}} \exp[-i\epsilon_{\alpha}(\mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{R}_k - \omega_{\alpha}t)] e^{-i\omega_0 t}, \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} \Psi_k^{(2)} &= \sum_{\alpha_1, \alpha_2=1}^{\mu} \sum_{\epsilon_{\alpha_1}, \epsilon_{\alpha_2}} f_{\alpha_1 \alpha_2}^{\epsilon_{\alpha_1} \epsilon_{\alpha_2}}(\rho_k) \\ &: \bigotimes_{j=1}^2 A_{\alpha_j}^{\epsilon_{\alpha_j}} \exp[-i\epsilon_{\alpha_j}(\mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \mathbf{R}_k - \omega_{\alpha_j}t)] e^{-i\omega_0 t}, \end{aligned} \quad (6b)$$

$$\begin{aligned} \Psi_k^{(p)} &= \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}} f_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}} \\ &: \bigotimes_{j=1}^p A_{\alpha_j}^{\epsilon_{\alpha_j}} \exp[-i\epsilon_{\alpha_j}(\mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \mathbf{R}_k - \omega_{\alpha_j}t)] e^{-i\omega_0 t}, \end{aligned} \quad (6c)$$

where  $(\rho_k)$  indicates the set of variables  $\rho_{ki}$  of cell  $k$ .

We can, without disadvantage, take functions  $f$  symmetric with regard to the indices  $\alpha_1 \dots \alpha_p$ , because only the symmetric part of  $f$  occurs in the expansion of  $\Psi$ .

### E. Evolution Equations

Using expansions (5) and (6) in the evolution equation and setting the terms of similar order equal, we deduce the equations to which unknown functions must satisfy

$$[-\hbar(\epsilon_{\alpha}\omega_{\alpha} - \omega_0) - H_k^{(0)}] f_{\alpha}^{\epsilon_{\alpha}} + \sum_i \frac{e_{ki}}{2m_{ki}c} [\mathbf{p}_{ki}, \exp(-i\epsilon_{\alpha} \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \rho_{ki})]_+ \psi_0^{(0)} = 0, \quad (7a)$$

$$\begin{aligned} & \left[ -\hbar \left( \sum_{m=1, \dots, p} \epsilon_{\alpha_m} \omega_{\alpha_m} - \omega_0 \right) - H_k^{(0)} \right] f_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}} \\ & + \frac{1}{p} \sum_{n=1}^p \sum_i \frac{e_{ki}}{2m_{ki}c} [\mathbf{p}_{ki}, \exp(-i\epsilon_{\alpha_n} \mathbf{k}_{\alpha_n} \cdot \rho_{ki})]_+ \bigotimes_{\alpha_1 \dots \alpha_{n-1} \alpha_{n+1} \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_{n-1}} \epsilon_{\alpha_{n+1}} \dots \epsilon_{\alpha_p}} \\ & - \frac{1}{p(p-1)} \sum_{n=1}^p \sum_{m=1}^p \sum_{i} \frac{e_{ki}^2}{2m_{ki}c^2} \delta \exp[-i(\epsilon_{\alpha_n} \mathbf{k}_{\alpha_n} + \epsilon_{\alpha_m} \mathbf{k}_{\alpha_m}) \cdot \rho_{ki}] \\ & \bigotimes_{\alpha_1 \dots \alpha_{m-1} \alpha_{m+1} \dots \alpha_{n-1} \alpha_{n+1} \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_{m-1}} \epsilon_{\alpha_{m+1}} \dots \epsilon_{\alpha_{n-1}} \epsilon_{\alpha_{n+1}} \dots \epsilon_{\alpha_p}} = 0. \end{aligned} \quad (7b)$$

## 3. Maxwell's Equations and Multipole Expansion

The wave function described above will be used to calculate the matrix elements of multipolar operators.

### A. Microscopic Multipoles

(i) Generally, the multipoles existing in the Maxwell-Lorentz equations are used. These equations describe the evolution of microscopic electric and magnetic fields in presence of a charge distribution (in our case, a molecule or a cell).

By using these equations as indicated by Mazur and Nijboer [12] and more recently by de Groot and Suttrop [14, 15], one particularly needs to consider the following equations which use what has been called the molecular multipole expansion:

$$\operatorname{div} \mathbf{e} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_k \sum_i (-1)^n \frac{e_{ki}}{n!} \left( \bigotimes^n \rho_{ki} \right) \vdots \bigotimes^n \nabla_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}), \quad (8a)$$

$$\operatorname{curl} \mathbf{b} = \frac{1}{c} \left[ \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_k \sum_i (-1)^n \frac{e_{ki}}{n!} (\dot{\mathbf{R}}_k + \dot{\rho}_{ki}) \otimes \left( \bigotimes^n \rho_{ki} \right) \vdots \left( \bigotimes^n \nabla_{\mathbf{R}} \right) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \right]. \quad (8b)$$

(By convention,  $\bigotimes^n \mathbf{v} = \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} \cdots \otimes \mathbf{v}$  with  $n$  vectors  $\mathbf{v}$ .)

By introducing the usual definitions of electric multipoles  $\mu_{e,k}^{(n)}$  and of magnetic multipoles  $\mu_{b,k}^{(n)}$  of cell  $k$ ,

$$\mu_{e,k}^{(n)} = \sum_i \frac{e_{ki}}{n!} \bigotimes^n \rho_{ki} \quad (9)$$

$$\mu_{b,k}^{(n)} = \sum_i \frac{e_{ki}}{c} \frac{n}{(n+1)!} (\rho_{ki} \wedge \dot{\rho}_{ki}) \otimes \left( \bigotimes^{n-1} \rho_{ki} \right), \quad (10)$$

relations (8) are transformed into

$$\operatorname{div} \mathbf{e} = \sum_k \sum_i e_{ki} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_k (-1)^n \mu_{e,k}^{(n)} \vdots \left( \bigotimes^n \nabla_{\mathbf{R}} \right) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}), \quad (11a)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{curl} \mathbf{b} = & \frac{1}{c} \left[ \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_k (-1)^{n-1} \frac{\partial}{\partial t} \left( \mu_{e,k}^{(n)} \vdots \left( \bigotimes^{n-1} \nabla_{\mathbf{R}} \right) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \right) \right. \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_k (-1)^{n-1} c \nabla_{\mathbf{R}} \wedge \mu_{b,k}^{(n)} \vdots \left( \bigotimes^{n-1} \nabla_{\mathbf{R}} \right) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \\ & \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_k (-1)^{n-1} \nabla_{\mathbf{R}} \wedge \mu_{e,k}^{(n)} \vdots \left( \bigotimes^{n-1} \nabla_{\mathbf{R}} \right) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \wedge \dot{\mathbf{R}}_k \right]. \quad (11b) \end{aligned}$$

(ii) Here we perform the important modification mentioned in Sec. 1: we propose, in the following part of this study, an equivalent form of (11b) where electric multipoles and magnetic multipoles are no longer separated and where magnetoelectric multipoles defined by

$$\lambda_k^{(n)} = \sum_i \frac{e_{ki}}{c} \frac{1}{n!} \dot{\rho}_{ki} \otimes \left( \bigotimes^n \rho_{ki} \right) \quad (12)$$

are used.

Thus, the following equation is obtained from (8b):

$$\begin{aligned} \operatorname{curl} \mathbf{b} = & \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_k (-1)^n \lambda_k^{(n)} \vdots \left( \bigotimes^n \nabla_{\mathbf{R}} \right) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \\ & + \frac{1}{c} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_k (-1)^n \dot{\mathbf{R}}_k \otimes \mu_{e,k}^{(n)} \vdots \left( \bigotimes^n \nabla_{\mathbf{R}} \right) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}). \quad (13) \end{aligned}$$

They are operators (9) and (12) whose quantum averages must be calculated after replacing  $\hat{\mathbf{p}}_{ki}$  by  $(1/m_{ki})[\mathbf{p}_{ki} - (e_{ki}/c)\mathbf{A}(\mathbf{r}_{ki})]$  and arranging (12) symmetrically to obtain a Hermitian operator.

*B. Multipoles and Macroscopic Equations*

(i) From these quantum averages, the macroscopic densities of electric and magnetic multipole moments  $\mathbf{P}_e^{(n)}$  and  $\mathbf{M}_b^{(n)}$ , respectively, are determined, using the usual calculation; if all the cells (to the number of  $\mathcal{N}$  per volume unity) are identical, the cell index  $k$  can be suppressed most of the time. Thus, we obtain

$$\mathbf{P}_e^{(n)} = \mathcal{N} \langle \boldsymbol{\mu}_e^{(n)} \rangle, \tag{14}$$

$$\mathbf{M}_b^{(n)} = \mathcal{N} \langle \boldsymbol{\mu}_b^{(n)} \rangle. \tag{15}$$

These densities exist in Maxwell's equations which can be expressed by means of the electric polarization  $\mathcal{P}$  and magnetic polarization  $\mathcal{M}$  (for a medium without free charges, at velocity  $\mathbf{V}$ )

$$\text{div } \mathbf{E} = -\text{div } \mathcal{P}, \tag{16a}$$

$$\text{curl } \mathbf{B} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + c \text{curl } \mathcal{M} \right), \tag{16b}$$

with

$$\mathcal{P} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left( \bigotimes \nabla \right)^{\otimes n-1} \vdots \mathbf{P}_e^{(n)}, \tag{17a}$$

$$\mathcal{M} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left( \bigotimes \nabla \right)^{\otimes n-1} \vdots (\mathbf{M}_b^{(n)} + \mathbf{P}_e^{(n)} \wedge \mathbf{V}). \tag{17b}$$

(ii) In an analogous way, in agreement with the modifications proposed in this paper, it is possible to define a density of magnetoelectric multipole moment

$$\boldsymbol{\Lambda}^{(n)} = \mathcal{N} \langle \boldsymbol{\lambda}^{(n)} \rangle. \tag{18}$$

To take into account the changing of (11b) by (13), (16b) must be modified without separating microscopic electric and magnetic moments. This is the same as using, instead of a magnetic polarization density  $\mathcal{M}$  a magnetoelectric polarization density  $\boldsymbol{\Pi}$ . This density is only introduced here by its temporal derivative  $\dot{\boldsymbol{\Pi}}$  (which is, in fact, the current density usually considered),\* that is

$$\frac{\partial \boldsymbol{\Pi}}{\partial t} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left( \bigotimes \nabla \right)^{\otimes n} \vdots (c \boldsymbol{\Lambda}^{(n)} + \mathbf{P}_e^{(n)} \otimes \mathbf{V}). \tag{19a}$$

We can note that, as matters stand here, the vector  $\boldsymbol{\Pi}$  is not completely determined.

---

\* We think it is better in this paper and in the further ones, to use  $\dot{\boldsymbol{\Pi}}$  instead of  $\mathbf{j}$ , in order to enhance that  $\mathcal{P}$  and  $\boldsymbol{\Pi}$  (or  $\boldsymbol{\Pi}$  and  $\mathcal{M}$ ) play a similar part.

The magnetoelectric polarization density is expressed in function of electric and magnetic polarization densities by

$$\frac{\partial \mathbf{\Pi}}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + c \operatorname{curl} \mathcal{M}. \quad (19b)$$

Thus, Eqs. (16) can then be replaced by

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = -\operatorname{div} \mathcal{P} = \rho, \quad (20a)$$

$$\operatorname{curl} \mathbf{B} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{\Pi}}{\partial t} \right). \quad (20b)$$

#### 4. Quantum Calculation of Material Tensors

##### A. Determination of the Charge and Magnetoelectric Polarization Densities

Using Eqs. (14) and (17)–(20), the macroscopic quantities  $\rho$  and  $\partial \mathbf{\Pi} / \partial t$  can be obtained from the quantum averages by relations

$$\rho = -\mathcal{N} \nabla \cdot \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \left( \otimes \nabla \right)^{n-1} \right] \langle \boldsymbol{\mu}_e^{(n)} \rangle, \quad (21a)$$

$$\frac{\partial \mathbf{\Pi}}{\partial t} = \mathcal{N} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left( \otimes \nabla \right)^n \right] \langle c(\langle \boldsymbol{\lambda}_0^{(n)} \rangle + \langle \boldsymbol{\lambda}_{\text{ind}}^{(n)} \rangle) \rangle + \rho \mathbf{V}. \quad (21b)$$

$\boldsymbol{\lambda}_0^{(n)}$  and  $\boldsymbol{\lambda}_{\text{ind}}^{(n)}$  indicate the permanent and induced operators, respectively.

##### B. Quantum Average of an Operator

On account of the medium studied (molecular crystal) and relation (3), we need only to consider operators relative to a cell  $k$  and matrix elements such as

$$\langle \Psi_k | \hat{O}_k | \Psi_k \rangle, \quad (22)$$

where  $\hat{O}$  is one of the multipole operators previously defined. This operator can, if required, include a permanent part  $\hat{O}_0$  and an induced part  $\hat{O}_1$  which is proportional to the perturbation fields.

On the other hand, the phenomenological study of nonlinear optics determines the number  $p$  of electromagnetic fields which are involved in an interaction. This fact leads to the calculation, from (22), of the terms of order  $p$  with respect to the fields, that is

$$\langle \hat{O} \rangle^{(p)} = \sum_{q=0}^p \langle \Psi^{(q)} | \hat{O}_0 | \Psi^{(p-q)} \rangle + \sum_{q=0}^{p-1} \langle \Psi^{(q)} | \hat{O}_1 | \Psi^{(p-q-1)} \rangle. \quad (23)$$

Applying (23) to the operators contained in (21) by means of the functions defined in (6), it can be noted that a macroscopic multipole of order  $n$  (coming from the  $n$ th term of the molecular multipole expansion) can be expanded with respect to the field powers. Thus, the terms of order  $p$  of the multipole of order  $n$

can be considered, which give, for instance,

$$\langle \boldsymbol{\mu}_e^{(n)} \rangle = \sum_{\rho=0}^{\infty} \sum_{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} \langle \boldsymbol{\mu}_e^{(n)} \rangle^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} \vdots \bigotimes_{j=1}^p \mathbf{A}_{\alpha_j}^{\varepsilon_{\alpha_j}} \exp[-i\varepsilon_{\alpha_j}(\mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \mathbf{R} - \omega_{\alpha_j} t)], \quad (24)$$

where  $\langle \boldsymbol{\mu}_e^{(n)} \rangle^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}}$  is a tensor of rank  $(n+p)$ .

By putting such expansions (24) in (21) these equations can be rewritten as expansions with respect to field powers, grouping all the terms of the same power in  $\mathbf{A}$  coming from the multipoles of various orders (i.e., for fixed  $p$ , a summation on  $n$ ).

It can be noted that operators  $\nabla$  influence  $\mathbf{A}_{\alpha_j}$ . Expressions (21) can therefore be written as follows:

$$\rho^{(p)}(\mathbf{R}, t) = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} (\boldsymbol{\beta}_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} + \boldsymbol{\beta}_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\varepsilon}_{\alpha_1} \dots \bar{\varepsilon}_{\alpha_p}}) \vdots \bigotimes_{j=1}^p \mathbf{A}_{\alpha_j}^{\varepsilon_{\alpha_j}} \exp[-i\varepsilon_{\alpha_j}(\mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \mathbf{R} - \omega_{\alpha_j} t)], \quad (25a)$$

$$\frac{\partial \Pi^{(p)}}{\partial t}(\mathbf{R}, t) = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} (\boldsymbol{\Omega}_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} + \boldsymbol{\Omega}_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\varepsilon}_{\alpha_1} \dots \bar{\varepsilon}_{\alpha_p}}) \vdots \bigotimes_{j=1}^p \mathbf{A}_{\alpha_j}^{\varepsilon_{\alpha_j}} \exp[-i\varepsilon_{\alpha_j}(\mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \mathbf{R} - \omega_{\alpha_j} t)] + \rho^{(p)} \mathbf{V}, \quad (25b)$$

where the global tensors are

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\beta}_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} &= \mathcal{N} \sum_i e_i \left[ \sum_{m=0}^q \langle \mathbf{f}_{\alpha_1 \dots \alpha_m}^{\bar{\varepsilon}_{\alpha_1} \dots \bar{\varepsilon}_{\alpha_m}} | \exp\left(i \sum_{j=1}^p \varepsilon_{\alpha_j} \mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \boldsymbol{\rho}_i\right) | \mathbf{f}_{\alpha_{m+1} \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_{m+1}} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} \rangle \right. \\ &\quad \left. + a_p \langle \mathbf{f}_{\alpha_1 \dots \alpha_{p/2}}^{\bar{\varepsilon}_{\alpha_1} \dots \bar{\varepsilon}_{\alpha_{p/2}}} | \exp\left(i \sum_{j=1}^p \varepsilon_{\alpha_j} \mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \boldsymbol{\rho}_i\right) | \mathbf{f}_{\alpha_{p/2+1} \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_{p/2+1}} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} \rangle \right], \end{aligned} \quad (26a)$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Omega}_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} &= \mathcal{N} \sum_i \frac{e_i}{m_i} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{m=0}^q \langle \mathbf{f}_{\alpha_1 \dots \alpha_m}^{\bar{\varepsilon}_{\alpha_1} \dots \bar{\varepsilon}_{\alpha_m}} | \left[ \mathbf{p}_i, \exp\left(i \sum_{j=1}^p \varepsilon_{\alpha_j} \mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \boldsymbol{\rho}_i\right) \right]_+ | \mathbf{f}_{\alpha_{m+1} \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_{m+1}} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} \rangle \right. \\ &\quad + \frac{a_p}{2} \langle \mathbf{f}_{\alpha_1 \dots \alpha_{p/2}}^{\bar{\varepsilon}_{\alpha_1} \dots \bar{\varepsilon}_{\alpha_{p/2}}} | \left[ \mathbf{p}_i, \exp\left(i \sum_{j=1}^p \varepsilon_{\alpha_j} \mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \boldsymbol{\rho}_i\right) \right]_+ | \mathbf{f}_{\alpha_{p/2+1} \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_{p/2+1}} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} \rangle \\ &\quad - \frac{e_i}{c} \sum_{m=0}^{q'} \langle \mathbf{f}_{\alpha_1 \dots \alpha_m}^{\bar{\varepsilon}_{\alpha_1} \dots \bar{\varepsilon}_{\alpha_m}} | \delta_{l\alpha_p} \exp\left(i \sum_{j=1}^{p-1} \varepsilon_{\alpha_j} \mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \boldsymbol{\rho}_i\right) | \mathbf{f}_{\alpha_{m+1} \dots \alpha_{p-1}}^{\varepsilon_{\alpha_{m+1}} \dots \varepsilon_{\alpha_{p-1}}} \rangle \\ &\quad \left. - \frac{e_i}{c} b_p \langle \mathbf{f}_{\alpha_1 \dots \alpha_{(p-1)/2}}^{\bar{\varepsilon}_{\alpha_1} \dots \bar{\varepsilon}_{\alpha_{(p-1)/2}}} | \delta_{l\alpha_p} \exp\left(i \sum_{j=1}^{p-1} \varepsilon_{\alpha_j} \mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \boldsymbol{\rho}_i\right) | \mathbf{f}_{\alpha_{(p+1)/2} \dots \alpha_{p-1}}^{\varepsilon_{\alpha_{(p+1)/2}} \dots \varepsilon_{\alpha_{p-1}}} \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (26b)$$

We have written  $\bar{\varepsilon} = -\varepsilon$  and we have taken

$$\begin{aligned} \text{if } p \text{ is even, } & q = \frac{1}{2}p - 1, & q' = \frac{1}{2}p - 1, & a_p = \frac{1}{2}, & b_p = 0; \\ \text{if } p \text{ is odd, } & q = \frac{1}{2}(p - 1), & q' = \frac{1}{2}(p - 3), & a_p = 0, & b_p = \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

It can be noted, on the one hand, that the presence of the exponential in the matrix elements (26) is intrinsically linked to the nonseparation of electric and magnetic multipoles and on the other hand that this presence results from the summation on  $n$  which is used in (19) and balances for the molecular multipole expansion. This method involving an expansion, then a summation, could be avoided by using at once the operator  $\exp(-\tilde{\rho}_{ki} \cdot \tilde{\nabla})$  which Atkins and Woolley [18] have introduced; this operator has not been used in order to have a formalism more analogous to the usual one and subsequently to be able to apply more easily our results to particular cases.

### C. Invariance of Material Tensors by Origin Change

Relations (25) give the value of the charge and magnetoelectric polarization densities at point  $O_k$  referred to by  $\mathbf{R}_k$ . If their values are calculated at point  $\tilde{O}_k$  referred to by  $\tilde{\mathbf{R}}_k$  (such as  $O_k \tilde{O}_k = \boldsymbol{\tau} = \tilde{\mathbf{R}}_k - \mathbf{R}_k$ , hence  $\tilde{\boldsymbol{\rho}} = \boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\tau}$ ), we obtain in a manner analogous to (25a),

$$\begin{aligned} \tilde{\boldsymbol{\rho}} = & \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} (\tilde{\boldsymbol{\beta}}_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} + \tilde{\boldsymbol{\beta}}_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\varepsilon}_{\alpha_1} \dots \bar{\varepsilon}_{\alpha_p}}) \\ & \vdots \otimes_{j=1}^p \mathbf{A}_{\alpha_j}^{\varepsilon_{\alpha_j}} \exp[-i\varepsilon_{\alpha_j}(\mathbf{k}_{\alpha_j} \cdot \tilde{\mathbf{R}} - \omega_{\alpha_j} t)] \end{aligned} \quad (27)$$

and an analogous expression for  $\partial\Pi/\partial t$ .

Tensors  $\boldsymbol{\beta}$  and  $\boldsymbol{\Omega}$  can be considered as characterizing the response of the medium to the perturbation fields if it is possible to show that their values are independent of the origin chosen to define them, that is if

$$\tilde{\boldsymbol{\beta}} = \boldsymbol{\beta}, \quad (28a)$$

$$\tilde{\boldsymbol{\Omega}} = \boldsymbol{\Omega}. \quad (28b)$$

Tensors  $\tilde{\boldsymbol{\beta}}$  and  $\tilde{\boldsymbol{\Omega}}$  are given by expressions analogous to (26a) and (26b) where functions  $\mathbf{f}$  are replaced by function  $\tilde{\mathbf{f}}$ . The latter are easily obtained from functions  $\mathbf{f}$  by using eqs. (7). Thus, we can write

$$\mathbf{f}_{\alpha}^{\varepsilon} = \tilde{\mathbf{f}}_{\alpha}^{\varepsilon} \exp(-i\varepsilon \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\tau}), \quad (29a)$$

$$\mathbf{f}_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} = \tilde{\mathbf{f}}_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_p}} \exp\left[-i\left(\sum_{m=1}^p \varepsilon_{\alpha_m} \mathbf{k}_{\alpha_m} \cdot \boldsymbol{\tau}\right)\right]. \quad (29b)$$

Putting these relations in (26), it is easily shown that Eqs. (28) are verified; that is, tensors  $\boldsymbol{\beta}$  and  $\boldsymbol{\Omega}$  are invariant in a micro-origin change since the variation of functions  $\mathbf{f}$  is balanced by that of the exponential. Let us again emphasize that the presence of this exponential, necessary to obtain invariance, results from the

nonseparation of the electric and magnetic multipoles in Maxwell's equations and in those of Lorentz.

*D. Definition of Partial Tensors*

Tensors  $\beta$  and  $\Omega$  have been called "global tensors" (see Sec. 1 A) since they are related to the action of the total light wave. To find the "partial tensors" responsible for the various linear or nonlinear optical effects, the expansion of the exponential and of functions  $f$  must be performed as follows:

$$f_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}} = f_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}(0)} + \sum_{m_1, m_2, \dots, m_p=1}^{\infty} \left[ \bigotimes_{i=1}^{m_1} (i\epsilon_{\alpha_1} \mathbf{k}_{\alpha_1}) \cdots \bigotimes_{i=1}^{m_p} (i\epsilon_{\alpha_p} \mathbf{k}_{\alpha_p}) \right] : f_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}(m_1 \dots m_p)}, \quad (30)$$

where  $f_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}(m_1 \dots m_p)}$  is a tensor function of rank  $(p + \sum_{j=1}^p m_j)$ .

Tensors  $\beta$  and  $\Omega$  can be expanded according to

$$\beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}} = \sum_{m_1, \dots, m_p} \beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}(m_1 \dots m_p)} : \bigotimes_{i=1}^{m_1} (i\epsilon_{\alpha_1} \mathbf{k}_{\alpha_1}) \cdots \bigotimes_{i=1}^{m_p} (i\epsilon_{\alpha_p} \mathbf{k}_{\alpha_p}), \quad (31a)$$

$$\Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}} = \sum_{m_1, \dots, m_p} \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}(m_1 \dots m_p)} : \bigotimes_{i=1}^{m_1} (i\epsilon_{\alpha_1} \mathbf{k}_{\alpha_1}) \cdots \bigotimes_{i=1}^{m_p} (i\epsilon_{\alpha_p} \mathbf{k}_{\alpha_p}). \quad (31b)$$

Partial tensors  $\beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}(m_1 \dots m_p)}$ ,  $\Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}(m_1 \dots m_p)}$  are used in the theory of various phenomena where spatial dispersion or related features (for instance, taking into account of  $(1/c)(\partial \mathbf{B} / \partial t) = -\text{curl } \mathbf{E}$ ) are needed. According to their very definition, the components, when suitably symmetrized, are themselves invariant in a micro-origin change.

**5. Conclusion**

We have shown that, in the case of a transparent molecular crystal perturbed by a set of monochromatic waves, the definition of a magnetoelectric polarization allows the introduction of invariant material tensors in a micro-origin change. In this purpose, we have used a very general formalism, convenient to study globally the nonlinear optics phenomena and to determine easily the invariance of the material tensors characterizing the various phenomena.

In a further paper, this method will be applied to Faraday effect whose previous study [3] has put aside some problems raised by invariance in a micro-origin change.

The proposals suggested in this paper are, at present, limited to a molecular crystal where the secondary radiation diffused by the molecules of the medium is neglected. However, we can note that the authors (for example, Refs. 19-21) who take into account secondary radiation, consider first the reaction of an individual molecule under a monochromatic plane light wave and deduce molecular and material tensors similar to ours; only in a second step, they make an effective field correction (theory of local field).

**Appendix**

$f_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p}$  is a tensor function of rank  $p$ , but indexes  $\alpha_1 \dots \alpha_p$  are not indexes of components. They are used to distinguish the various tensors of this order. Each of these tensors is contracted  $p$  times with a tensor product of  $p$  vector potentials selected among the  $\mu$  potentials applied to the system.

For instance, if two vector potentials  $A_1, A_2$  ( $\mu = 2$ ) are chosen, the eight tensor functions of rank 3 ( $p = 3$ ) are obtained

$$\begin{matrix} f_{111}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}, & f_{112}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}, & f_{121}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}, & f_{211}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}, \\ f_{222}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}, & f_{221}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}, & f_{212}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}, & f_{122}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}, \end{matrix}$$

each of these terms corresponds to eight tensors if the value  $\pm$  is given to the various  $\varepsilon$ . (It does not seem useful in this paper to determine, among all the components of these tensors, the independent ones.)

One of these tensor functions appears in the expression of the wave function, for instance, using the term

$$f_{112}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3} \vdots A_1^{\varepsilon_1} \otimes A_1^{\varepsilon_2} \otimes A_2^{\varepsilon_3},$$

which is the same as taking for general indexes

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 1, \quad \alpha_3 = 2.$$

The same notations are valid for the material global tensors defined by (26) with this difference: tensor  $\Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p}$  is of rank  $(p + 1)$ .

In expression (26b), Kronecker's tensor  $\delta_{l\alpha_p}$  has two indexes  $l$  and  $\alpha_p$  that seem to be useful when the components of tensor  $\Omega$  are considered.

For instance, if tensor of rank 4:  $\Omega_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}$  is considered, it has the components  $\Omega_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3, uvv'v''}$ . Such a component involves Kronecker's symbol  $\delta_{\mu\nu}$ , if, by convention, the second component index is made to correspond to  $\alpha_1$ , the third one to  $\alpha_2$ , and the last one to  $\alpha_3$ .

**Bibliography**

- [1] C. Mavroyanis and M. J. Stephen, *Mol. Phys.* **5**, 629 (1962) (especially see p. 637).
- [2] M. Karplus and H. P. Kolker, *J. Chem. Phys.* **39**, 1493 (1963).
- [3] P. Smet, *Int. J. Quantum Chem.* **3**, 417 (1969).
- [4] (a) C. Duprez-Quesnoit, *C.R. Acad. Sci. Ser. B* **279**, 183 (1974); (b) *Int. J. Quantum Chem.* **11**, 381 (1977).
- [5] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford U.P., London, 1932), p. 276.
- [6] J. Tillieu, *Ann. Phys. (Paris)* **2**, 631 (1957).
- [7] A. D. Buckingham and M. B. Dunn, *J. Chem. Soc. (A)* 1988 (1971).
- [8] C. Duprez-Quesnoit, *C.R. Acad. Sci. Ser. B* **284**, 283 (1977).
- [9] H. A. Lorentz, *Proc. R. Acad. Amsterdam* **254** (1902).
- [10] H. A. Lorentz, *Encycl. Math. Wiss.* **V 2**, 200 (1904).
- [11] L. Rosenfeld, *Théorie des électrons*, French ed. (Hermann et Cie, Paris, 1951).
- [12] P. Mazur and B. R. A. Nijboer, *Physica (Utrecht)* **19**, 971 (1953).
- [13] K. Schram, *Physica (Utrecht)* **26**, 1080 (1960).
- [14] S. R. De Groot, *The Maxwell Equations* (North-Holland, Amsterdam, 1969).

- [15] S. R. De Groot and L. G. Suttrop, *Foundations of Electrodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1972).
- [16] P. Penfield and H. Haus, *Electrodynamics of Moving Media* (MIT Press, Cambridge, Mass., 1967), Chaps. 3 and 7.
- [17] H. Casimir, in *Polarisation, Matière et Rayonnement* (P.U.F., Paris, 1969), p. 185.
- [18] P. W. Atkins and R. G. Woolley, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **319**, 549 (1970).
- [19] R. H. Terwiel and P. Mazur, *Physica (Utrecht)* **30**, 625 (1964).
- [20] L. M. Hafkensheid and J. Vlieger, *Physica (Utrecht)* **75**, 57 (1974).
- [21] D. Adu-Gyamfi and B. U. Felderhof, *Physica (Utrecht) A* **81**, 295 (1975).

Received October 31, 1978

Revised January 8, 1979

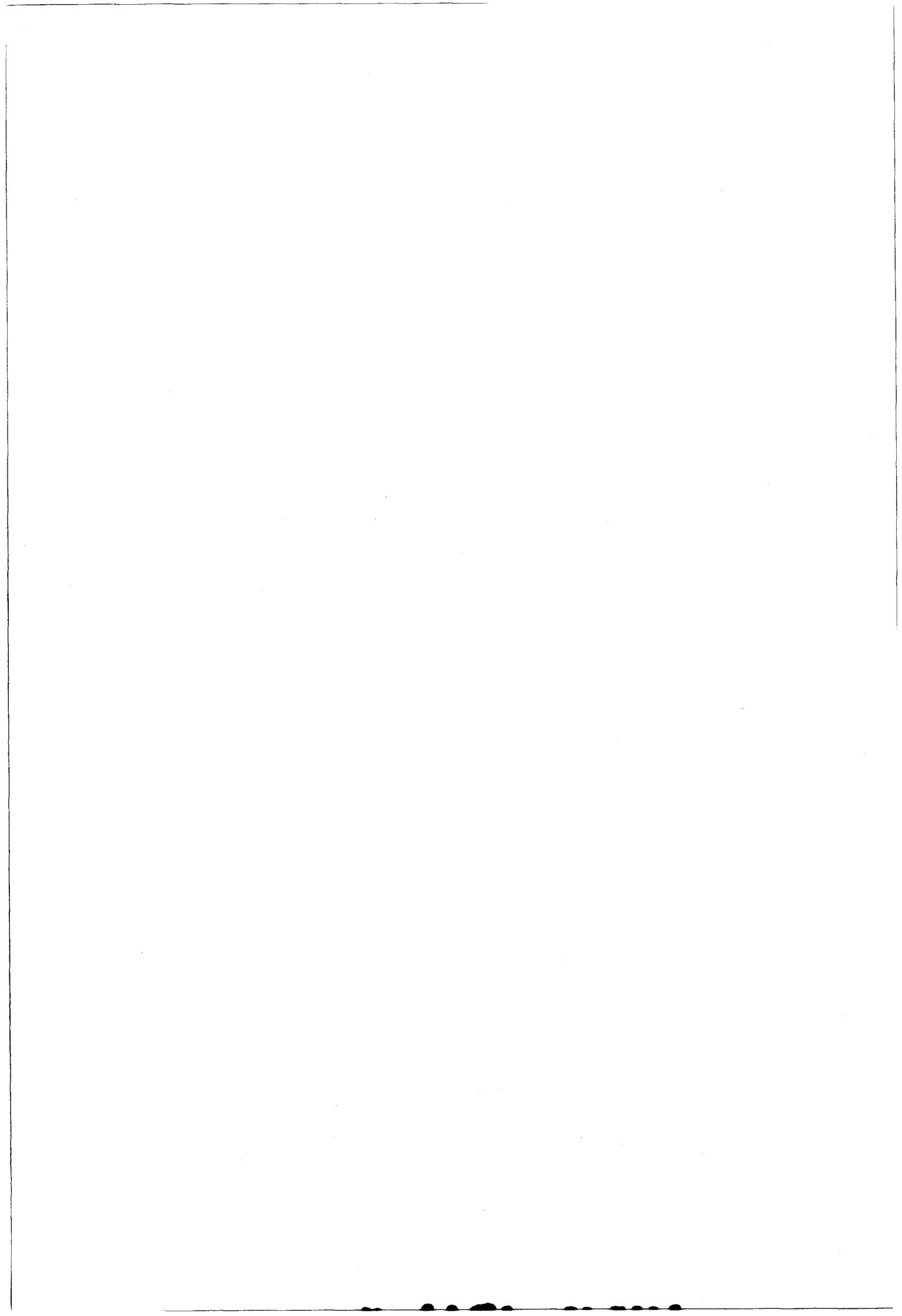
Accepted for publication February 2, 1979



### CHAPITRE 3

#### APPLICATION AUX CAS PARTICULIERS DE LA RÉFRACTION ET DE L'EFFET FARADAY

Les tenseurs  $\beta$  et  $\Omega$  dans les équations (10) sont des tenseurs globaux qui caractérisent tous les effets d'optique non-linéaire. Il est possible d'obtenir chaque effet particulier en développant ces tenseurs par rapport aux vecteurs d'onde. Dans l'article C, nous avons choisi de traiter deux cas pour lesquels la littérature antérieure n'apporte pas de réponse au problème de l'invariance : l'indice de réfraction et l'effet FARADAY. Les constantes caractéristiques de tous les autres effets d'optique non-linéaire peuvent être obtenus de la même façon. Le formalisme utilisé dans les articles B et C est différent de celui des études antérieures, d'une part parce que les opérateurs diffèrent de ceux utilisés habituellement, d'autre part parce qu'une autre jauge et d'autres fonctions d'ondes sont employées. Ainsi, les expressions que nous obtenons pour caractériser l'indice de réfraction et l'effet FARADAY sont différentes des expressions antérieures de la littérature. Dans le but de pouvoir les comparer à ces expressions antérieures, dans l'article D, nous utilisons une transformation de jauge de FIUTAK [27] pour passer de notre formalisme aux formalismes habituels. Nous montrons alors que nos expressions de l'indice de réfraction dans les deux articles A et C sont identiques et que la non-invariance obtenue par certains auteurs pour l'indice de réfraction et la constante de VERDET provient de l'omission de certains termes. Cette comparaison des différentes méthodes nous permet d'en proposer une classification.



## ARTICLE C

INTERNATIONAL JOURNAL OF QUANTUM CHEMISTRY, VOL. XVII, 169-179 (1980)

# Definition of Invariant Molecular Tensors in an Origin Change. II. Refraction and Faraday Effect

C. DUPREZ-QUESNOIT

*Laboratoire de Physique Théorique, Université des Sciences et Technique de Lille,  
Boîte Postale 36, F-59650 Villeneuve d'Ascq, France*

### Abstracts

In the previous paper, a global tensor invariant under origin changes was introduced for all optical phenomena. By applying the results obtained, we determine invariant partial tensors which characterize refraction and the Faraday effect.

Dans l'article précédent un tenseur global, invariant par rapport à un changement d'origine, a été introduit pour tous les phénomènes optiques. Utilisant ces résultats nous déterminons les tenseurs invariants partiels, qui caractérisent la réfraction et l'effet de Faraday.

Im vorigen Artikel wurde ein globaler Tensor für alle optische Phänomene eingeführt, der unter Transformationen des Koordinatenursprungs invariant ist. Durch Anwendung dieser Ergebnisse bestimmen wir den invarianten Partialtensor, der die Refraktion und den Faradayeffekt charakterisiert.

### 1. Introduction

In the published literature on nonlinear optics, the expressions obtained for the constants used to characterize some phenomena (such as, for example, the refraction index or Verdet's constant for the Faraday effect) are not invariant under a micro-origin change used to determine the positions of the particles (nuclei, electrons) constituting the various molecules or cells of the medium.

In this paper, some particular cases will be studied, using the general results given in a previous paper [1] (referred to as I) in which we have introduced invariant material tensors called "global," concerning the action of monochromatic plane, electromagnetic waves, and depending on the wave vectors  $\mathbf{k}_\alpha$ , of the various waves. A study of defined optical effects requires the development of these global vectors into series of powers of  $\mathbf{k}_\alpha$ , thus introducing "partial" material tensors which are invariant, too, under a micro-origin change, if certain precautions are taken. This study will be performed for two particular cases: refraction and the Faraday effect.

### 2. Linear Optics Effects

Linear optics can be defined as the domain of nonlinear optics where only one wave occurs at power 1. Thus it is sufficient to consider the rate of magnetoelectric

polarization density [I(25b)] for the case  $p = 1$ , that is\*

$$\frac{\partial \Pi_u^{(1)}}{\partial t} = \sum_{\varepsilon} (\Omega_{uv}^{\varepsilon} + \Omega_{uv}^{\varepsilon*}) \mathcal{A}_v^{\varepsilon} \quad (1)$$

with the global tensor concerning only one field

$$\Omega_{uv}^{\varepsilon} = \mathcal{N} \sum_i \frac{e_i}{2m_i} \left( \langle f_v^{\varepsilon} | [p_u^i, \exp(i\varepsilon \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho}_i)]_+ | 0 \rangle - \frac{e_i}{c} \langle 0 | 0 \rangle \delta_{uv} \right). \quad (2)$$

Generally, a summation on the twice-repeated component indices has to be performed.

#### A. Determination of Invariant Partial Tensors

To obtain the various terms wanted, we must develop in the expression of the global tensor, the exponential and the function  $f$  into a series of powers of the wave vector ( $u, v, w = x, y, z$ ):

$$f_v^{\varepsilon} = f_v^{\varepsilon(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} f_{vw_1 \dots w_n}^{\varepsilon(n)} (i\varepsilon)^n k_{w_1} \dots k_{w_n}. \quad (3)$$

By putting (3) in the evolution equation [I(7)], we obtain the equation allowing the determination of the unknown tensor function  $f_{vw_1 \dots w_n}^{\varepsilon(n)}$  [which is a tensor of rank  $(n+1)$ ],

$$[-\hbar(\varepsilon\omega - \omega_0) - H^{(0)}] f_{vw_1 \dots w_n}^{\varepsilon(n)} + (-1)^n \sum_i \frac{e_i}{2m_i c} \left[ p_v^i, \frac{\rho_{w_1}^i \dots \rho_{w_n}^i}{n!} \right]_+ \psi_0^{(0)} = 0. \quad (4)$$

In correlation with (3), the global tensor  $\Omega_{uv}^{\varepsilon}$  can be written

$$\Omega_{uv}^{\varepsilon} = \Omega_{uv}^{\varepsilon(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \Omega_{uvw_1 \dots w_n}^{\varepsilon(n)} (i\varepsilon)^n k_{w_1} \dots k_{w_n}, \quad (5)$$

where the partial tensors [of rank  $(n+2)$ ] are defined by

$$\Omega_{uv}^{\varepsilon(0)} = \mathcal{N} \sum_i \frac{e_i}{2m_i} \left( 2 \langle f_v^{\varepsilon} | p_u^i | 0 \rangle - \frac{e_i}{c} \langle 0 | 0 \rangle \delta_{uv} \right), \quad (6a)$$

$$\Omega_{uvw_1 \dots w_n}^{\varepsilon(n)} = \mathcal{N} \sum_i \frac{e_i}{2m_i} \sum_{j=0}^n \langle f_{vw_{j+1} \dots w_n}^{\varepsilon(n-j)} | \left[ p_u^i, \frac{\rho_{w_1}^i \dots \rho_{w_j}^i}{j!} \right]_+ | 0 \rangle. \quad (6b)$$

As shown in I(Sec. 4C), the global tensor  $\Omega_{uv}^{\varepsilon}$  is invariant under a micro-origin change, which means that, for the order  $n$ , only

$$\Omega_{uvw_1 \dots w_n}^{\varepsilon(n)} k_{w_1} \dots k_{w_n} = \tilde{\Omega}_{uvw_1 \dots w_n}^{\varepsilon(n)} k_{w_1} \dots k_{w_n} \quad (7)$$

can be written.

\* In this paper, the notation of Paper I is used. However, some formulas are simplified by writing  $\mathcal{A}_{\alpha_i, \nu \alpha_i}^{\varepsilon} = A_{\alpha_i, \nu \alpha_i}^{\varepsilon} \exp[-i\varepsilon_{\alpha_i} (\mathbf{k}_{\alpha_i} \cdot \mathbf{R} - \omega_{\alpha_i} t)]$ .

To ensure the definition of a partial tensor whose every component is invariant, we have to introduce a tensor completely symmetric with regard to the  $n$  indices written  $w_1 \cdots w_n$ , that is

$$\hat{\Omega}_{uvw_1 \cdots w_n}^{\varepsilon(n)} = \frac{1}{n!} \sum_{p(w_1 \cdots w_n)} \Omega_{uvw_1 \cdots w_n}^{\varepsilon(n)} \quad (8)$$

where  $p(w_1, \dots, w_n)$  is a permutation of the  $n$  indices  $w_1 \cdots w_n$ . Thus, invariant partial tensors are obtained

$$\hat{\Omega}_{uvw_1 \cdots w_n}^{\varepsilon(n)} = \hat{\Omega}_{uvw_1 \cdots w_n}^{\varepsilon(n)} \quad (9)$$

These tensors must be used in a study dealing with a defined phenomenon.

*B. Particular Case of the Dynamic Magnetic Susceptibility and Its Effect on the Refraction Index*

(a) Traditionally, the notion of dynamic magnetic susceptibility (which is a magnitude variable under a micro-origin change) is introduced by a linear relation between the magnetic moment and the magnetic excitation. In recent studies, this relation is replaced with a tensor (written  $\xi$ ) connecting the magnetic moment  $\mathbf{M}$  to the field  $\mathbf{B}$ :

$$M_r = \xi_{rt} B_t \quad (10)$$

The tensor  $\xi$  plays a part in phenomenological studies by means of the curl of  $\mathbf{M}$  and leads to

$$(\text{curl } \mathbf{M})_u = \frac{c}{2\omega^2} (\varepsilon_{uw_1r} \xi_{rt} \varepsilon_{tw_2v} + \varepsilon_{uw_2r} \xi_{rt} \varepsilon_{tw_1v}) \partial_{w_1} \partial_{w_2} \dot{E}_v \quad (11)$$

The operator  $\partial$  influences the variable  $\mathbf{R}$ . When expressing the electric field with respect to the vector potential, it can be seen that the term occurring in (11) is a  $\mathbf{k} \otimes \mathbf{k} \otimes \mathbf{A}^e$  term. It is the term which is usually taken into account in phenomenological studies.

(b) To obtain an analogous term, from the expression of the rate of the magnetoelectric polarization density (1), the latter is developed to the power 2 of the wave vector. If expansion (5) of  $\Omega_{uv}^e$  is taken into account, for a diamagnetic, optically inactive medium, the following expression is obtained (limited to the second derivatives of the electric field):

$$\frac{\partial \Pi_u^{(1)}}{\partial t} = \frac{c}{\omega^2} \left[ \left( R_e \sum_{\varepsilon} \Omega_{uv}^{\varepsilon(0)} \right) \dot{E}_v + \left( R_e \sum_{\varepsilon} \hat{\Omega}_{uvw_1w_2}^{\varepsilon(2)} \right) \partial_{w_1} \partial_{w_2} \dot{E}_v \right], \quad (12)$$

with

$$\hat{\Omega}_{uvw_1w_2}^{\varepsilon(2)} = \sum_i \frac{e_i}{2m_i} \left( \langle f_v^{\varepsilon(0)} | \left[ p_{us}^i \frac{\rho_{w_1}^i \rho_{w_2}^i}{2} \right]_+ | 0 \rangle + \langle f_{vw_1w_2}^{\varepsilon(2)} | 2p_u^i | 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle f_{vw_2}^{\varepsilon(1)} | [p_{us}^i \rho_{w_1}^i]_+ | 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle f_{vw_1}^{\varepsilon(1)} | [p_{us}^i \rho_{w_2}^i]_+ | 0 \rangle \right). \quad (13)$$

The first term of (12) corresponds to the electric polarizability usually considered whereas the second term of (12) corresponds to the magnetic susceptibility mentioned above and the new terms as well. These supplementary terms involve modifications to the phenomenological studies; in particular, it was shown [2] that, for an isotropic medium, the expression of the refraction index must be modified by taking into account the spatial dispersion of order 2, in order to obtain a refraction index invariant under a micro-origin change.

(c) In the study mentioned above, the dynamic magnetic susceptibility was replaced with another tensor magnitude, of a higher rank, but whose phenomenological interpretation is less immediate. This study also seems to suppress the notion of static magnetic susceptibility usually obtained by the following relation:

$$\xi^{St} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \xi(\omega) \quad (14)$$

and thus suggests an identity between static magnetic field and static magnetic excitation. However, we shall show further how it is possible to handle the case of uniform static magnetic fields and find again the usual notion of static susceptibility and the distinction between field and excitation.

### C. Constitutive Relations

When examining again linear optics considered as a whole, it can be seen that it is easy to have the two excitations  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$  expressed as functions of  $\mathbf{E}$  and  $\mathbf{B}$  with invariant tensors. In fact, the rate of magnetoelectric polarization density, written using invariant partial tensors, becomes

$$\frac{\partial \Pi_u^{(1)}}{\partial t} = \sum_{\epsilon} \sum_{j=0}^{\infty} (\hat{\Omega}_{uvw_1 \dots w_j}^{\epsilon(j)} + \hat{\Omega}_{uvw_1 \dots w_j}^{\epsilon(j)*})(i\epsilon)^j k_{w_1} \dots k_{w_j} \mathcal{A}_v^{\epsilon} \quad (15)$$

Let us introduce the tensor symmetrical with respect to indices  $u$  and  $w_1$ , and the dual of the antisymmetrical tensor

$$\hat{\Omega}_{uvw_1 \dots w_j}^{\epsilon(j)s} = \frac{1}{2} (\hat{\Omega}_{uvw_1 \dots w_j}^{\epsilon(j)} + \hat{\Omega}_{w_1vuw_2 \dots w_j}^{\epsilon(j)}), \quad (16a)$$

$$\hat{\Omega}_{uvw_1 \dots w_j}^{\epsilon(j)a} = \frac{1}{4} \epsilon_{uw_1t} (\hat{\Omega}_{uvw_1w_2 \dots w_j}^{\epsilon(j)} - \hat{\Omega}_{w_1vuw_2 \dots w_j}^{\epsilon(j)}). \quad (16b)$$

The arbitrary choice of  $w_1$  is not important since tensors  $\hat{\Omega}_{uvw_1 \dots w_j}^{\epsilon(j)}$  have been symmetrized with respect to indices  $w$ .

Using tensors (16), the rate of the magnetoelectric polarization density can be expressed as the summation of the rate of an electrical polarization  $\mathcal{P}'$  and the curl of a magnetic polarization  $\mathcal{M}'$ , that is

$$\frac{\partial \Pi_u^{(1)}}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{P}'_u}{\partial t} + c \text{curl } \mathcal{M}'_u, \quad (17)$$

with

$$\frac{\partial \mathcal{P}'_u}{\partial t} = \sum_{\epsilon} \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j (\hat{\Omega}_{uvw_1 \dots w_j}^{\epsilon(j)s} + \hat{\Omega}_{uvw_1 \dots w_j}^{\epsilon(j)s*}) \partial_{w_1} \dots \partial_{w_j} \mathcal{A}_v^{\epsilon} \quad (18a)$$

$$\mathcal{M}'_u = \sum_{\epsilon} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{c} (\hat{\Omega}_{uvw_2 \dots w_j}^{\epsilon(j)a} + \hat{\Omega}_{uvw_2 \dots w_j}^{\epsilon(j)a*}) \partial_{w_2} \dots \partial_{w_j} \mathcal{A}_v^{\epsilon} \quad (18b)$$

The polarizations  $\mathcal{P}'$  and  $\mathcal{M}'$  allow us to introduce the two usual forms constitutive relations, but these polarizations are different from those usually used in the published literature.

### 3. Faraday Effect

The Faraday effect is observed when an electromagnetic wave and a static magnetic field (written  $\mathbf{B}^{\text{St}}$ ) applied along the wave propagation direction influence a material medium simultaneously. Thus, it is necessary to take, in the general expression [I(25b)], the terms of order 2 with respect to the fields and including two different vector potentials (the dynamic field, written 1, and the static magnetic field, written 2)

$$\frac{\partial \Pi_u^{(2)}}{\partial t} = \sum_{\epsilon_1, \epsilon_2} (\Omega_{12, uv_1 v_2}^{\epsilon_1 \epsilon_2} + \Omega_{12, uv_1 v_2}^{\epsilon_1 \epsilon_2^*} + \Omega_{21, uv_2 v_1}^{\epsilon_2 \epsilon_1} + \Omega_{21, uv_2 v_1}^{\epsilon_2 \epsilon_1^*}) \mathcal{A}_{1, v_1}^{\epsilon_1} \mathcal{A}_{2, v_2}^{\epsilon_2}, \quad (19)$$

with

$$\begin{aligned} \Omega_{12, uv_1 v_2}^{\epsilon_1 \epsilon_2} = \Omega_{21, uv_2 v_1}^{\epsilon_2 \epsilon_1} = \mathcal{N} \sum_i \frac{e_i}{m_i} & \left( \frac{1}{2} \langle f_{12, v_1 v_2}^{\epsilon_1 \epsilon_2} | [p_u^i, \exp(i(\epsilon_1 \mathbf{k}_1 + \epsilon_2 \mathbf{k}_2) \cdot \boldsymbol{\rho}_i)]_+ | 0 \rangle \right. \\ & + \frac{1}{4} \langle f_{1, v_1}^{\epsilon_1} | [p_u^i, \exp(i(\epsilon_1 \mathbf{k}_1 + \epsilon_2 \mathbf{k}_2) \cdot \boldsymbol{\rho}_i)]_+ | f_{2, v_2}^{\epsilon_2} \rangle \\ & + \frac{1}{4} \langle f_{2, v_2}^{\epsilon_2} | [p_u^i, \exp(i(\epsilon_1 \mathbf{k}_1 + \epsilon_2 \mathbf{k}_2) \cdot \boldsymbol{\rho}_i)]_+ | f_{1, v_1}^{\epsilon_1} \rangle \\ & - \frac{e_i}{c} \langle f_{2, v_2}^{\epsilon_2} | \exp(i\epsilon_2 \mathbf{k}_2 \cdot \boldsymbol{\rho}_i) | 0 \rangle \delta_{uv_1} \\ & \left. - \frac{e_i}{c} \langle f_{1, v_1}^{\epsilon_1} | \exp(i\epsilon_1 \mathbf{k}_1 \cdot \boldsymbol{\rho}_i) | 0 \rangle \delta_{uv_2} \right). \quad (20) \end{aligned}$$

#### A. Expansion of the Rate of the Magnetoelectric Polarization Density

The electric and magnetic polarization densities usually used to account for the Faraday effect, when an isotropic medium is concerned, are as follows [3]:

$$\mathbf{P}_e^{(1)} = \alpha \mathbf{E} + \beta \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \eta \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \wedge \mathbf{B}^{\text{St}} \right) + \delta (\mathbf{B} \wedge \mathbf{B}^{\text{St}}), \quad (21a)$$

$$\mathbf{M}_b^{(1)} = \xi \mathbf{B} + \xi^{\text{St}} \mathbf{B}^{\text{St}} - \beta \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \zeta \left( \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \wedge \mathbf{B}^{\text{St}} \right) - \delta (\mathbf{E} \wedge \mathbf{B}^{\text{St}}). \quad (21b)$$

$\eta$ ,  $\delta$ , and  $\zeta$  are the coefficients of terms of the form  $(\otimes^n \nabla) \otimes \mathbf{A}^{\epsilon} \otimes \mathbf{B}^{\text{St}}$  with  $n = 0, 1$ , and  $2$ .

To obtain terms of this form from (19), we must expand the exponentials and the functions  $f$  to the power 2 of vector  $\mathbf{k}_1$  and power 1 of vector  $\mathbf{k}_2$ . The expansion

of  $f^{\epsilon_1}$  has been given previously [3]. When keeping only the terms useful for a further calculation, the expansion of function  $f_{\alpha\beta}^{\epsilon_1\epsilon_2}$  is given by

$$\begin{aligned} f_{\alpha\beta}^{\epsilon_1\epsilon_2} = & f_{\alpha\beta}^{\epsilon_1\epsilon_2(00)} + i\epsilon_\alpha \mathbf{k}_\alpha \cdot f^{\epsilon_1\epsilon_2(10)} + i\epsilon_\beta \mathbf{k}_\beta \cdot f_{\alpha\beta}^{\epsilon_1\epsilon_2(01)} \\ & + i^2(\epsilon_\alpha \mathbf{k}_\alpha \otimes \epsilon_\alpha \mathbf{k}_\alpha : f_{\alpha\beta}^{\epsilon_1\epsilon_2(20)} + \epsilon_\alpha \mathbf{k}_\alpha \otimes \epsilon_\beta \mathbf{k}_\beta : f_{\alpha\beta}^{\epsilon_1\epsilon_2(11)} \\ & \quad + \epsilon_\beta \mathbf{k}_\beta \otimes \epsilon_\beta \mathbf{k}_\beta : f_{\alpha\beta}^{\epsilon_1\epsilon_2(02)}) \\ & + i^3(\epsilon_\alpha \mathbf{k}_\alpha \otimes \epsilon_\alpha \mathbf{k}_\alpha \otimes \epsilon_\beta \mathbf{k}_\beta : f_{\alpha\beta}^{\epsilon_1\epsilon_2(21)} \\ & \quad + \epsilon_\alpha \mathbf{k}_\alpha \otimes \epsilon_\beta \mathbf{k}_\beta \otimes \epsilon_\beta \mathbf{k}_\beta : f_{\alpha\beta}^{\epsilon_1\epsilon_2(12)}), \end{aligned} \quad (22)$$

where the new unknown function  $f_{\alpha\beta}^{\epsilon_1\epsilon_2(\dots)}$  are the solutions of equations easy to obtain from [I(7b)].

These expansions being taken into account, the rate of magnetoelectric polarization density can be written as follows:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi_u^{(2)}}{\partial t} = & 2 \sum_{\epsilon_1, \epsilon_2} (\Omega_{12, uv_1 v_2 w_2}^{\epsilon_1 \epsilon_2(01)} + \Omega_{12, uv_1 v_2 w_2}^{\bar{\epsilon}_1 \bar{\epsilon}_2(01)*}) \mathcal{A}_{1, v_1}^{\epsilon_1} i \epsilon_2 k_{2, w_2} \mathcal{A}_{2, v_2}^{\epsilon_2} \\ & + (\Omega_{12, uv_1 v_2 w_1 w_2}^{\epsilon_1 \epsilon_2(11)} + \Omega_{12, uv_1 v_2 w_1 w_2}^{\bar{\epsilon}_1 \bar{\epsilon}_2(11)*}) i \epsilon_1 k_{1, w_1} \mathcal{A}_{1, v_1}^{\epsilon_1} i \epsilon_2 k_{2, w_2} \mathcal{A}_{2, v_2}^{\epsilon_2} \\ & + (\hat{\Omega}_{12, uv_1 v_2 w_1 w_1 w_2}^{\epsilon_1 \epsilon_2(21)} + \hat{\Omega}_{12, uv_1 v_2 w_1 w_1 w_2}^{\bar{\epsilon}_1 \bar{\epsilon}_2(21)*}) \\ & \times (i \epsilon_1)^2 k_{1, w_1} k_{1, w_1} \mathcal{A}_{1, v_1}^{\epsilon_1} i \epsilon_2 k_{2, w_2} \mathcal{A}_{2, v_2}^{\epsilon_2}, \end{aligned} \quad (23)$$

with

$$\begin{aligned} \Omega_{12, uv_1 v_2 w_2}^{\epsilon_1 \epsilon_2(01)} = & \mathcal{N} \sum_i \frac{e_i}{m_i} \left\{ \frac{1}{2} \langle f_{12, v_1 v_2}^{\bar{\epsilon}_1 \bar{\epsilon}_2(00)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_2}^i]_+ | 0 \rangle + \langle f_{12, v_1 v_2 w_2}^{\bar{\epsilon}_1 \bar{\epsilon}_2(01)} | p_{i u}^i | 0 \rangle \right. \\ & + \frac{1}{4} \langle f_{1, v_1}^{\bar{\epsilon}_1(0)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_2}^i]_+ | f_{2, v_2}^{\bar{\epsilon}_2(0)} \rangle + \frac{1}{4} \langle f_{2, v_2}^{\bar{\epsilon}_2(0)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_2}^i]_+ | f_{1, v_1}^{\bar{\epsilon}_1(0)} \rangle \\ & + \frac{1}{2} \langle f_{1, v_1}^{\bar{\epsilon}_1(0)} | p_{i u}^i | f_{2, v_2 w_2}^{\bar{\epsilon}_2(1)} \rangle + \frac{1}{2} \langle f_{2, v_2 w_2}^{\bar{\epsilon}_2(1)} | p_{i u}^i | f_{1, v_1}^{\bar{\epsilon}_1(0)} \rangle \\ & \left. - \frac{e_i}{c} (\langle f_{2, v_2}^{\bar{\epsilon}_2(0)} | \rho_{i w_2}^i | 0 \rangle + \langle f_{2, v_2 w_2}^{\bar{\epsilon}_2(1)} | 0 \rangle) \delta_{uv_1} \right\}, \end{aligned} \quad (24a)$$

$$\begin{aligned} \Omega_{12, uv_1 v_2 w_1 w_2}^{\epsilon_1 \epsilon_2(11)} = & \mathcal{N} \sum_i \frac{e_i}{m_i} \{ \langle f_{12, v_1 v_2 w_1 w_2}^{\bar{\epsilon}_1 \bar{\epsilon}_2(11)} | p_{i u}^i | 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle f_{12, v_1 v_2 w_2}^{\bar{\epsilon}_1 \bar{\epsilon}_2(01)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_1}^i]_+ | 0 \rangle \\ & + \frac{1}{2} \langle f_{12, v_1 v_2 w_1}^{\bar{\epsilon}_1 \bar{\epsilon}_2(10)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_2}^i]_+ | 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle f_{12, v_1 v_2}^{\bar{\epsilon}_1 \bar{\epsilon}_2(00)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_1}^i \rho_{i w_2}^i]_+ | 0 \rangle \\ & + \frac{1}{2} \langle f_{1, v_1 w_1}^{\bar{\epsilon}_1(1)} | p_{i u}^i | f_{2, v_2 w_2}^{\bar{\epsilon}_2(1)} \rangle + \frac{1}{2} \langle f_{2, v_2 w_2}^{\bar{\epsilon}_2(1)} | p_{i u}^i | f_{1, v_1 w_1}^{\bar{\epsilon}_1(1)} \rangle \\ & + \frac{1}{4} \langle f_{1, v_1}^{\bar{\epsilon}_1(0)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_1}^i]_+ | f_{2, v_2 w_2}^{\bar{\epsilon}_2(1)} \rangle + \frac{1}{4} \langle f_{2, v_2 w_2}^{\bar{\epsilon}_2(1)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_1}^i]_+ | f_{1, v_1}^{\bar{\epsilon}_1(0)} \rangle \\ & + \frac{1}{4} \langle f_{2, v_2}^{\bar{\epsilon}_2(0)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_2}^i]_+ | f_{1, v_1 w_1}^{\bar{\epsilon}_1(1)} \rangle + \frac{1}{4} \langle f_{1, v_1 w_1}^{\bar{\epsilon}_1(1)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_2}^i]_+ | f_{2, v_2}^{\bar{\epsilon}_2(0)} \rangle \\ & + \frac{1}{4} \langle f_{1, v_1}^{\bar{\epsilon}_1(0)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_1}^i \rho_{i w_2}^i]_+ | f_{2, v_2}^{\bar{\epsilon}_2(0)} \rangle \\ & \left. + \frac{1}{4} \langle f_{2, v_2}^{\bar{\epsilon}_2(0)} | [p_{i u}^i, \rho_{i w_1}^i \rho_{i w_2}^i]_+ | f_{1, v_1}^{\bar{\epsilon}_1(0)} \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (24b)$$

A demonstration similar to the one used in the case of linear optics (see Sec. 2 A) shows that we must symmetrize tensor  $\Omega_{12,uv_1v_2w_1w_2}^{\epsilon_1\epsilon_2(21)}$  with respect to indices  $w_1$  and  $w_1'$  to obtain their invariance under a micro-origin change. Therefore,

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}_{12,uv_1v_2w_1w_1'w_2}^{\epsilon_1\epsilon_2(21)} = & \mathcal{N} \sum_i \frac{e_i}{m_i} \{ \langle f_{12,v_1v_2w_1w_2}^{\bar{\epsilon}_1\bar{\epsilon}_2(21)} | p_u^i | 0 \rangle + \frac{1}{4} \langle f_{12,v_1v_2}^{\bar{\epsilon}_1\bar{\epsilon}_2(00)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_1'}^i \rho_{w_2}^i]_+ | 0 \rangle \\ & + \frac{1}{4} \langle f_{12,v_1v_2w_1w_2}^{\bar{\epsilon}_1\bar{\epsilon}_2(11)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i]_+ | 0 \rangle + \frac{1}{4} \langle f_{12,v_1v_2w_1w_2}^{\bar{\epsilon}_1\bar{\epsilon}_2(11)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i]_+ | 0 \rangle \\ & + \frac{1}{2} \langle f_{12,v_1v_2w_1w_1'}^{\bar{\epsilon}_1\bar{\epsilon}_2(20)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_2}^i]_+ | 0 \rangle + \frac{1}{4} \langle f_{12,v_1v_2w_2}^{\bar{\epsilon}_1\bar{\epsilon}_2(01)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_1'}^i]_+ | 0 \rangle \\ & + \frac{1}{4} \langle f_{12,v_1v_2w_1}^{\bar{\epsilon}_1\bar{\epsilon}_2(10)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_2}^i]_+ | 0 \rangle + \frac{1}{4} \langle f_{12,v_1v_2w_1'}^{\bar{\epsilon}_1\bar{\epsilon}_2(10)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_2}^i]_+ | 0 \rangle \\ & + \frac{1}{2} \langle f_{1,v_1w_1w_1'}^{\bar{\epsilon}_1(2)} | p_u^i | f_{2,v_2w_2}^{\epsilon_2(1)} \rangle + \frac{1}{2} \langle f_{2,v_2w_2}^{\bar{\epsilon}_2(1)} | p_u^i | f_{1,v_1w_1w_1'}^{\epsilon_1(2)} \rangle \\ & + \frac{1}{8} \langle f_{1,v_1w_1}^{\bar{\epsilon}_1(1)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i]_+ | f_{2,v_2w_2}^{\epsilon_2(1)} \rangle + \frac{1}{8} \langle f_{2,v_2w_2}^{\bar{\epsilon}_2(1)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i]_+ | f_{1,v_1w_1}^{\epsilon_1(1)} \rangle \\ & + \frac{1}{8} \langle f_{1,v_1w_1'}^{\bar{\epsilon}_1(1)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i]_+ | f_{2,v_2w_2}^{\epsilon_2(1)} \rangle + \frac{1}{8} \langle f_{2,v_2w_2}^{\bar{\epsilon}_2(1)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i]_+ | f_{1,v_1w_1'}^{\epsilon_1(1)} \rangle \\ & + \frac{1}{4} \langle f_{1,v_1w_1w_1'}^{\bar{\epsilon}_1(2)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_2}^i]_+ | f_{2,v_2}^{\epsilon_2(0)} \rangle + \frac{1}{4} \langle f_{2,v_2}^{\bar{\epsilon}_2(0)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_2}^i]_+ | f_{1,v_1w_1w_1'}^{\epsilon_1(2)} \rangle \\ & + \frac{1}{8} \langle f_{1,v_1w_1}^{\bar{\epsilon}_1(1)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_2}^i]_+ | f_{2,v_2}^{\epsilon_2(0)} \rangle + \frac{1}{8} \langle f_{2,v_2}^{\bar{\epsilon}_2(0)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_2}^i]_+ | f_{1,v_1w_1}^{\epsilon_1(1)} \rangle \\ & + \frac{1}{8} \langle f_{1,v_1w_1'}^{\bar{\epsilon}_1(1)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_2}^i]_+ | f_{2,v_2}^{\epsilon_2(0)} \rangle + \frac{1}{8} \langle f_{2,v_2}^{\bar{\epsilon}_2(0)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_2}^i]_+ | f_{1,v_1w_1'}^{\epsilon_1(1)} \rangle \\ & + \frac{1}{8} \langle f_{1,v_1}^{\bar{\epsilon}_1(1)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_1'}^i]_+ | f_{2,v_2w_2}^{\epsilon_2(10)} \rangle + \frac{1}{8} \langle f_{2,v_2w_2}^{\bar{\epsilon}_2(1)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_1'}^i]_+ | f_{1,v_1}^{\epsilon_1(0)} \rangle \\ & + \frac{1}{8} \langle f_{1,v_1}^{\bar{\epsilon}_1(0)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_1'}^i \rho_{w_2}^i]_+ | f_{2,v_2}^{\epsilon_2(0)} \rangle \\ & + \frac{1}{8} \langle f_{2,v_2}^{\bar{\epsilon}_2(0)} | [p_{u'}^i, \rho_{w_1}^i \rho_{w_1'}^i \rho_{w_2}^i]_+ | f_{1,v_1}^{\epsilon_1(0)} \rangle \}. \end{aligned} \quad (24c)$$

By using the method explained in the Appendix, we can show the static magnetic field. If the electric field is introduced, instead of the vector potential, and if only the useful terms for the study of the Faraday effect are kept, the rate of magnetoelectric polarization density (in the case of a diamagnetic medium) can be written

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi_u^{(2)}}{\partial t} = & -\omega_1^2 \eta_{uv_1t} E_{1,v_1} B_t^{St} - c \delta_{uv_1tw_1} \partial_{w_1} E_{1,v_1} B_t^{St} \\ & + c^2 \zeta_{uv_1tw_1w_1'} \partial_{w_1} \partial_{w_1'} E_{1,v_1} B_t^{St}, \end{aligned} \quad (25)$$

with

$$\eta_{uv_1t} = \frac{c}{2\omega_1^3} \text{Im} \sum_{\epsilon_1} \epsilon_1 (\Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\epsilon_1 St(01)} - \Omega_{12,uv_1w_2v_2}^{\epsilon_1 St(01)}) \epsilon_{tw_2w_2}, \quad (26a)$$

$$\delta_{uv_1tw_1} = -\frac{1}{2\omega_1} \text{Im} \sum_{\epsilon_1} \epsilon_1 (\Omega_{12,uv_1v_2w_1w_2}^{\epsilon_1 St(11)} - \Omega_{12,uv_1w_2w_1v_2}^{\epsilon_1 St(11)}) \epsilon_{tw_2w_2}, \quad (26b)$$

$$\zeta_{uv_1tw_1w_1'} = -\frac{1}{2c\omega_1} \text{Im} \sum_{\epsilon_1} \epsilon_1 (\hat{\Omega}_{12,uv_1v_2w_1w_1'w_2}^{\epsilon_1 St(21)} - \hat{\Omega}_{12,uv_1w_2w_1w_1'v_2}^{\epsilon_1 St(21)}) \epsilon_{tw_2w_2}. \quad (26c)$$

We write

$$\Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\epsilon_1 St(01)} = \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\epsilon_1 \epsilon_2(01)}, \quad \text{etc.}$$

*B. Phenomenological Study*

It can be shown that the first term (24a) in (23) are the terms usually introduced by the calculation of the electric dipole moment density, whereas the terms (24b)–(24c) contain supplementary terms.

As the interaction forces in the molecular crystal have been neglected, we can adapt the results concerning the lattices with a same orientation to an isotropic medium by averaging on molecular orientations [4, 5]. In this case, it can be verified that the supplementary terms still allow a study of propagation in agreement with experimental results.

The rate of polarization densities of order 1 and 2, after averaging, can be written

$$\frac{\partial \Pi^{(1)}}{\partial t} = \sum_{\epsilon_1} i\epsilon_1 \omega_1 \{ \alpha \mathcal{E}^{\epsilon_1} + n^2 \xi_T (\mathbf{s} \cdot \mathbf{s}) \mathcal{E}^{\epsilon_1} - n^2 \beta_T (\mathbf{s} \cdot \mathcal{E}^{\epsilon_1}) \mathbf{s} \}, \quad (27a)$$

$$\frac{\partial \Pi^{(2)}}{\partial t} = \sum_{\epsilon_1} \omega_1 [ \eta \omega_1 \mathbf{B}^{St} \Lambda \mathcal{E}^{\epsilon_1} + i\epsilon_1 n (\delta \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}^{St} \mathcal{E}^{\epsilon_1} + \delta' \mathbf{s} \cdot \mathcal{E}^{\epsilon_1} \mathbf{B}^{St}) + n^2 \zeta \omega_1 \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}^{St} \Lambda \mathcal{E}^{\epsilon_1} ]. \quad (27b)$$

Let us write that  $\mathbf{k} = (n\omega/c)\mathbf{s}$  ( $n$  is the refraction index) and take into account that  $\mathbf{k}$  and  $\mathbf{B}^{St}$  are parallel. The various coefficients appearing in (27) are given by

$$\alpha = \frac{c}{3\omega_1^2} \sum_u \text{Re} \sum_{\epsilon_1} \Omega_{uu}^{\epsilon_1(0)}, \quad (28a)$$

$$\xi_T = -\frac{1}{30c} \sum_{u,v} \text{Re} \sum_{\epsilon_1} (4\hat{\Omega}_{uuv}^{\epsilon_1(2)} - \hat{\Omega}_{uvu}^{\epsilon_1(2)} - \Omega_{uvv}^{\epsilon_1(2)}), \quad (28b)$$

$$\beta_T = \frac{1}{30c} \sum_{u,v} \text{Re} \sum_{\epsilon_1} (3\hat{\Omega}_{uvv}^{\epsilon_1(2)} + 3\hat{\Omega}_{uvu}^{\epsilon_1(2)} - 2\Omega_{uuv}^{\epsilon_1(2)}), \quad (28c)$$

$$\eta = \frac{1}{6} \sum_{u,v,w} \eta_{uvw} \epsilon_{uvw}, \quad (28d)$$

$$\delta = \frac{1}{30} \sum_{u,v} (4\delta_{uuv} - \delta_{uvu} - \delta_{uvv}), \quad (28e)$$

$$\delta' = \frac{1}{30} \sum_{u,v} (3\delta_{uvv} + 3\delta_{uvu} - 2\delta_{uuv}), \quad (28f)$$

$$\zeta = \frac{1}{30} \sum_{u,v,w,r} (\zeta_{uvrw} + \zeta_{uvwr} + \zeta_{uvwr}) \epsilon_{uvw}. \quad (28g)$$

By carrying to equation [I(20b)], the value (27) of the rate of the magnetoelectric polarization density, the propagation equation is obtained

$$\left( (1 + \alpha) - \frac{n^2}{\mu} + n\delta B^{St} \right) \mathbf{E}^{\epsilon_1} - i\epsilon_1 B^{St} (\eta + n^2 \zeta) \omega_1 (\mathbf{s} \Lambda \mathbf{E}^{\epsilon_1}) + [n^2(1 - \beta_T) + n\delta' B^{St}] \mathbf{s} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}^{\epsilon_1}) = 0, \quad (29)$$

with  $(1/\mu = 1 - \xi_T)$ . Equation (29) is equivalent to a system of three equations with three variables, admitting nontrivial solutions which are determined by only performing the calculation to the first order in  $\eta$ ,  $\delta$ , and  $\xi$ ; by eliminating the index values having no physical meaning (and without making the correction for local field), the values of  $n$  are obtained

$$n_{\pm} = n_0 \pm n_0 \frac{\omega_1 B^{\text{St}}}{2} \left( \frac{n}{1 + \alpha} + \zeta \mu \right) + \frac{\mu \delta B^{\text{St}}}{2}. \quad (30)$$

We write

$$n_0 = [(1 + \alpha)\mu]^{1/2}.$$

These values of  $n$  correspond, if  $s$  is taken along the axis  $z$  to the following solutions for the components of the electric field

$$E_y^+ / E_x^+ = \mp i, \quad E_z^+ = 0,$$

that is, to waves circularly polarized, on the left- and on the right-hand sides, respectively.

The medium thus shows a circular birefringence due to the static magnetic field, which can be characterized by Verdet's constant

$$V = \frac{\omega_1}{2B^{\text{St}}} (n_- - n_+) = -\frac{\omega_1^2 n_0}{2c} \left( \frac{\eta}{1 + \alpha} + \zeta \mu \right). \quad (31)$$

The use of magnetoelectric polarization leads again to the Faraday effect, as well as the use of separated electric and magnetic polarizations and, moreover, allows the definition and the use of invariant tensors.

#### 4. Conclusion

We have shown, in the two particular cases of refraction and the Faraday effect, how it is possible to obtain, from global tensors introduced in I, invariant partial tensors, characteristic of a given effect. The same method can be applied to determine the tensors responsible for Kerr effect, for Cotton-Mouton effect, etc. On the other hand, the comparison of these partial tensors with those obtained in previous studies [3, 6] necessitates a long calculation for each particular case, because it is necessary to replace, in the matrix elements, some impulsion operators by position operators used more frequently before. That is why we envisage a further global comparison using gauge transformations.

#### Appendix: Change of Dynamic Fields into Static Fields

(a) In the general formulation reported in I and in the greater part of this paper, the case of static fields has not been explicitly taken into account. Theoretically, they can be obtained from the monochromatic fields considered in our study, by making pulsations  $\omega_{\alpha}$  tend towards zero, the static fields obtained in this way are uniform.

However, this procedure cannot be applied directly when vector potentials are used. In fact, we have

$$\mathbf{A}^\varepsilon = (i\varepsilon c/\omega)\mathbf{E}^\varepsilon. \quad (32)$$

The vector potential would become infinite when  $\omega$  tends towards zero.

In a procedure using a wave function with potentials, it is, therefore, necessary to show, in the formulas, the electric and magnetic fields and then to perform the change to the limit.

(b) To illustrate these general indications, it is enough to examine one particular case: namely, one of the terms used to express the Faraday effect

$$\Phi^{\varepsilon_1\varepsilon_2} = \Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(01)} \mathcal{A}_{1,v_1}^{\varepsilon_1} i\varepsilon_2 k_{w_2} \mathcal{A}_{2,v_2}^{\varepsilon_2}. \quad (33)$$

By introducing, for indices  $v_2$  and  $w_2$ , the symmetric and the antisymmetric parts of the tensor of rank 4,  $\Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(01)}$ , we obtain

$$\Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(01)s} = \frac{1}{2}(\Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(01)} + \Omega_{12,uv_1w_2v_2}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(01)}), \quad (34)$$

$$\Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(01)a} = \frac{1}{2}(\Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(01)} - \Omega_{12,uv_1w_2v_2}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(01)}), \quad (35)$$

and by passing to the dual of the antisymmetric part

$$\tau_{12,uv_1t}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(00)} = \frac{1}{2}\varepsilon_{tv_2w_2} \Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(01)a}. \quad (36)$$

Equation (33) can be written using explicitly the dynamic electric and magnetic fields

$$\begin{aligned} \Phi^{\varepsilon_1\varepsilon_2} &= \Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(01)s} \mathcal{A}_{1,v_1}^{\varepsilon_1} (i\varepsilon_2)^2 k_{w_2} \frac{c}{\omega_2} \mathcal{E}_{2,v_2}^{\varepsilon_2} \\ &+ \tau_{12,uv_1t}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(00)} \mathcal{A}_{1,v_1}^{\varepsilon_1} \mathcal{B}_{2,t}^{\varepsilon_2}. \end{aligned} \quad (37)$$

Because the two cases  $\varepsilon = \pm 1$  are similar when  $\omega$  tends towards zero, we write

$$\mathbf{B}^{\text{St}} = 2 \lim_{\omega \rightarrow 0} \mathbf{B}^\varepsilon. \quad (38)$$

To find the value of the temporal derivative of the magnetoelectric polarization density when  $\omega_2 \rightarrow 0$ , we must calculate terms of type

$$\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \sum_{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \Phi^{\varepsilon_1\varepsilon_2} = \sum_{\varepsilon_1} \Phi^{\varepsilon_1\text{St}}. \quad (39)$$

It can be shown that

$$\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \Omega_{12,uv_1v_2w_2}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(01)s} = 0. \quad (40)$$

Thus

$$\Phi^{\varepsilon_1\text{St}} = \tau_{12,uv_1t}^{\varepsilon_1\text{St}(0)} \mathcal{A}_{1,v_1}^{\varepsilon_1} \mathcal{B}_t^{\text{St}}, \quad (41)$$

with

$$\tau_{12,uv_1t}^{\varepsilon_1\text{St}(0)} = \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \tau_{12,uv_1t}^{\varepsilon_1\varepsilon_2(00)} \quad (42)$$

Tensor  $\tau_{12,uv_1t}^{\varepsilon_1\text{St}(0)}$  is finite and nonzero, because its quantum expression uses functions  $f_2^{\text{St}}$  and  $f_{12}^{\varepsilon_1\text{St}}$  which are the finite limits of functions  $f_2^{\varepsilon_2}$  and  $f_{12}^{\varepsilon_1\varepsilon_2}$ , as the evolution equations of the latter show it.

#### Acknowledgment

The author is grateful to Pr. Tillieu for numerous helpful and enlightening discussions.

#### Bibliography

- [1] C. Duprez-Quesnoit and J. Tillieu, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 155 (1980).
- [2] C. Duprez-Quesnoit, *C.R. Acad. Sci B (Paris)* **284**, 283 (1977).
- [3] P. Smet, *Int. J. Quantum Chem.* **3**, 417 (1969).
- [4] E. A. Power and T. Thirunamachandran, *J. Chem. Phys.* **60**, 3695 (1974).
- [5] W. P. Healy, *J. Phys. B* **7**, 1633 (1974).
- [6] R. Locqueneux, *Int. J. Quantum Chem.* **6**, 1 (1972).

Received October 31, 1978

Accepted for publication February 2, 1979

## Definition of Invariant Molecular Tensors in an Origin Change. III. Comparison of the Methods Suitable for the Obtainment of Invariant Tensors for Refraction and the Faraday Effect

C. DUPREZ-QUESNOIT

*Laboratoire de Physique Théorique, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, F-59650 Villeneuve d'Ascq, France*

### Abstracts

In a previous paper, denoted I [C. Duprez and J. Tillieu, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 155 (1980)], a global tensor, invariant in an origin change, has been introduced for all optical phenomena. The results obtained have been applied to two particular cases: refraction and the Faraday effect, in Paper II [C. Duprez, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 169 (1980)]. In this paper, we study the various methods suitable for the calculation of these tensors. Then, we compare the results obtained in II with those previously obtained by other authors who, when studying the two particular cases mentioned above, omitted some terms necessary to obtain the invariance.

Dans un article précédent noté I [C. Duprez and J. Tillieu, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 155 (1980)], un tenseur global, invariant par changement d'origine, a été introduit pour tous les phénomènes d'optique. Les résultats obtenus ont été appliqués dans un article noté II [C. Duprez, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 169 (1980)] à propos de deux cas particuliers: la réfraction et l'effet Faraday. Nous examinons les différentes méthodes possibles pour calculer ces tenseurs. Nous comparons ensuite les résultats de II à ceux d'auteurs antérieurs chez lesquels, à propos des deux phénomènes particuliers cités, des termes nécessaires pour obtenir l'invariance ont été omis.

In einem früheren Artikel [I. C. Duprez and J. Tillieu, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 155 (1980)] wurde ein globaler Tensor, der invariant unter Veränderung des Koordinaten-ursprungs bleibt, für alle optische Phenomene eingeführt. Die erhaltenen Resultate sind in einem anderen Artikel [II, C. Duprez, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 169 (1980)] auf zwei Spezialfälle angewandt worden, nämlich Refraktion und den Faradayeffekt. Im vorliegenden Artikel studieren wir die verschiedenen Methoden die für die Berechnung dieser Tensoren geeignet sind. Wir vergleichen die Ergebnisse von II mit denen anderer Verfasser, wo gewisse für die Invarianz notwendige Glieder vernachlässigt worden sind.

### 1. Introduction

In a recent paper, denoted I [1] we determined global tensors which account for all linear and nonlinear optics and are invariant under an origin change locating the electrons in the molecule or in the cell. Then, in a paper denoted II [2], we pointed out, in two particular cases, refraction and Faraday effect, how to obtain the partial invariant tensors accounting for these two effects. The formalism used in Papers I and II, that facilitates the demonstration of the invariance, leads, for global and partial tensors, to matrix elements where we find quantum averages of operators different from those used in the previous studies of the

phenomena mentioned (see, for example, Refs. 3, 4, 5 and 6). It can be noted that these previous studies also differ from one another. In fact, it can be noted that, if all of them result in the necessary averaging of operators of the form

$$\langle \Psi(t) | \hat{G} | \Psi(t) \rangle, \quad (1)$$

they can differ from one another, for a quantum system by the nature of the operator  $\hat{G}$  considered, by the wave function  $\Psi$  used to calculate the average and by the method used to obtain this wave function.

However, it is interesting to compare our invariant tensors with those introduced in previous studies. But it would be long and tedious to do so for each of the effects. That is why, in this paper, we suggest a more general method of comparison, using the properties of gauge transformations which allow an easy passing from one formalism to another. It will then be possible to determine our invariant tensors written in previous formalisms and we can therefore note that some terms (necessary to obtain the invariance) have been omitted.

Below, in Section 2, we give a classification of the studies according to the methods used, examining the choice of operators, of the Hamiltonian, of the wave function, and of the perturbation method.

## 2. General Survey

### A. Choice of Operators

(a) As indicated in the Introduction of the Paper I, previous authors and those who have studied the passing from the Maxwell-Lorentz microscopic equations to Maxwell's macroscopic equations, separated electric multipole operators from magnetic multipole operators. They were led to this separation by the traditional form of constitutive equations, that is, for the phenomena considered above (refraction, the Faraday effect, second harmonic, etc.)\*

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathbf{P}_e^{(1)} - \nabla \cdot \mathbf{P}_e^{(2)}, \quad (2a)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - \mathbf{M}_b^{(1)}. \quad (2b)$$

Macroscopic vectors  $\mathbf{P}_e^{(1)}$ ,  $\mathbf{M}_b^{(1)}$  and tensor  $\mathbf{P}_e^{(2)}$  are obtained by quantum average of electric and magnetic vectors, using either Dirac's method of variation of constants or a method of variation-perturbation (involving functions analogous to, but different from our functions  $f$ , as shown further).

(b) As a matter of fact, in studies on the microscopic basis of Maxwell's equations and correlative material properties, backward and forward movement between molecular level and macroscopic level can be considered as an epistemological feature. The macroscopic expressions which one wishes to justify are used as a guide to write the microscopic expressions which are, theoretically, basis elements of the theory. Thus, the distinction of macroscopic moments  $\mathbf{P}_e^{(1)}$ ,  $\mathbf{P}_e^{(2)}$ , and  $\mathbf{M}_b^{(1)}$  implies the separation of electric and magnetic molecular moments in the expression of the density of electric current  $\mathbf{j}$  [see Paper I, Eq. (11b)].

\* In this paper, the notation of Papers I and II is used.

(c) This can be considered as being a weak point in the method that can be avoided when the general expression of current density is kept

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \sum_j e_j \dot{\mathbf{r}}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \\ &= \sum_n \sum_j \frac{(-1)^n}{n!} e_j \dot{\mathbf{p}}_j \otimes \left( \overset{\otimes}{\otimes} \rho_j \right) \vdots \overset{\otimes}{\otimes} \nabla_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}), \end{aligned} \quad (3)$$

where the notion of electric and magnetic moments is not introduced. Further on, a method which separates the moments will be called the type *S* method; and a method that does not the type  $\bar{S}$  method.

### B. Choice of the Hamiltonian and of the Wave Function

The wave function involved in Eq. (1) is the solution to the usual evolution equation. It differs, according to the various authors, because a unique form for Hamiltonian *H* does not exist. In fact, there are different forms, equivalent to a gauge transformation.

(a) In Papers I and II, we used a form of Hamiltonian where the vector potential exists (in a radiation gauge) and correlatively, the canonically conjugate moments of the molecule (or the cell) particles. At this initial stage of calculation, the expansion of the monochromatic waves according to the powers of the wave vectors *k* (called in Paper I "wave multipole expansion" written WME) is not performed. It only becomes useful when passing from the global tensors to the partial tensors.

(b) As already mentioned in Paper I, the authors having the study of well-defined phenomena in mind perform the WME and keep only the terms necessary to the interpretation of the phenomena considered. However, it can be noted that even the authors aiming at a more general study also use the WME. This procedure may lead to the performance of a gauge transformation allowing the use of a Hamiltonian containing the electric and magnetic fields and their derivations (or, more precisely, the values of these functions at a point of the molecule, or of the cell considered) and correlatively, the molecular multipoles. Then, we can say that a Hamiltonian and a wave function with expanded fields are used (often called multipolar Hamiltonian).

(c) According to the use of wave function with potentials or with fields, a method can be called a *P*-type or a  $\bar{P}$ -type method. On the other hand, if the WME is performed we can speak of an *E* method; if not, it will be an  $\bar{E}$  method. These distinctions already lead to the consideration of the four possible combinations  $\bar{E}P$ , *EP*,  $\bar{E}\bar{P}$ ,  $E\bar{P}$ .

### C. Methods for the Wave Function Estimate

There are two main methods of estimating the wave function  $\Psi$  or the various functions present in its expansion as regards the perturbing fields: either the variation-perturbation method (used in Papers I and II); or the Dirac method of

variation of constants (used by numerous authors for the study of the nonlinear optics phenomena). We can pass from the first method to the second by expanding the unknown functions according to the system of the functions belonging to the unperturbed system.

When using the variation-perturbation method, the study is called type  $V$ ; when using the Dirac method it is a type- $\bar{V}$  study.

*D. Possible Procedures*

It can easily be seen that by combining the four choices considered above: between  $S$  and  $\bar{S}$ ,  $P$  and  $\bar{P}$ ,  $E$  and  $\bar{E}$ ,  $V$  and  $\bar{V}$ , theoretically, 16 procedures exist to deal with nonlinear optics phenomena. However, they are not all equally of particular interest and convenient upon application.

Table I gives a few references to the procedures whose applications can be found in previous studies.

TABLE I. Procedures of previous studies.

Procedures <sup>a</sup>	Phenomena and properties considered	Refs.
$SEPV$	Polarizability, rotatory power	7
	Rotatory power	8
$SEP\bar{V}$	Rotatory power	4
	The Faraday effect	5
$SE\bar{P}V$	The Faraday effect	6
	Kerr effect and Cotton-Mouton effect	9
$\bar{S}\bar{E}PV$	Global study of all the phenomena	1
$\bar{S}EPV$	Refraction index and the Faraday effect	2
$\bar{S}E\bar{P}V$	Refraction index	10
	Rotatory power	11, 12

<sup>a</sup> Key to symbols:  $S$ , separation of the electric multipoles and of the magnetic multipoles;  $\bar{S}$ , nonseparation of the electric multipoles and of the magnetic multipoles;  $P$ , use of a wave function expressed with potentials;  $\bar{P}$ , use of a wave function expressed with fields;  $E$ , the multipolar expansion of the wave is performed;  $\bar{E}$ , the multipolar expansion of the wave is not performed;  $V$ , use of the variation-perturbation method; and  $\bar{V}$ , use of Dirac's method.

The  $\bar{S}\bar{E}PV$  procedure used in Paper I allowed the introduction of invariant global tensors. We showed in Papers I and II how to deduce the characteristic invariant partial tensors from a given effect by performing the expansion of the potential, that is, using a  $\bar{S}EPV$  procedure. We now propose to compare our results with those previously obtained in the two particular cases considered in Paper II: the refraction and the Faraday effect.

The two effects were studied using the type- $S$  procedure, where the electric and magnetic multipoles are separated. For this comparison, the case examined will be the one using the  $SE\bar{P}V$  method; the passing to the other type- $S$  procedures indicated in Table I can be easily performed. It can be seen that

procedures of type *S* have to be corrected if the invariant partial tensors are to be defined while keeping the initial separation of electric and magnetic moments. In summing up, we will study the second stage of the transformation series  $\bar{S}EPV \rightarrow \bar{S}EPV \rightarrow SEP\bar{V}$  (corrected) using the gauge transformation properties.

### 3. Comparison of the Methods Used to Study the Refraction Index and the Faraday Effect

#### A. Passing from $\bar{S}EPV$ Method to $SEP\bar{V}$ Method

(a) In the  $SEP\bar{V}$  method, authors use the Hamiltonian in its multipolar form obtained from (15)\* by the gauge transformation generated by the scalar function [13]

$$g_i = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \otimes \rho_j \right) :: \left\{ \left( \otimes \nabla \right) \otimes \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) \right\}. \quad (4)$$

This gauge transformation must be accompanied with an expansion of vector potential  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$ . (The magnitudes for the initial gauge will be denoted non-primed and those for the new gauge will be denoted primed). This transformation leads to the Hamiltonians

$$H^{(1)} = - \sum_{n=1}^{\infty} \mu_e^{(n)} :: \left( \otimes \nabla \right) \otimes \mathbf{E}(\mathbf{R}, t) - \sum_{n=1}^{\infty} \mu_{b,0}^{(n)} :: \left( \otimes \nabla \right) \otimes \mathbf{B}(\mathbf{R}, t), \quad (5a)$$

$$H^{(2)} = \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i c^2} \mathbf{A}'^2 = \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i c^2} \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{(n+1)!} (\rho_i \cdot \epsilon) \otimes \left( \otimes \rho_j \right) :: \left( \otimes \nabla \right) \otimes \mathbf{B} \right)^2, \quad (5b)$$

where  $\mu_{b,0}^{(n)}$  indicates the permanent magnetic moment of order *n*.

It is convenient, at least for intermediate calculation, to use only the electric field and their derivatives (with respect to  $\mathbf{R}$ ) eliminating the magnetic fields owing to the relation

$$\mathcal{B}_{\alpha_j'}^{\epsilon_{\alpha_j'}} = i \epsilon_{\alpha_j} \left( \frac{c}{\omega_{\alpha_j}} \right) \nabla_{\mathbf{R}} \wedge \mathcal{E}_{\alpha_j'}^{\epsilon_{\alpha_j'}}. \quad (6)$$

The wave function, determined from  $H'$ , can therefore be expressed as follows:

$$\Psi' = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p} \sum_{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}} \sum_{l_1 \dots l_p} \mathbf{F}_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_{\alpha_1} \dots \epsilon_{\alpha_p}} (l_1 \dots l_p) :: \otimes_{j=1}^p \left( \left( \otimes_{l_j} - i \epsilon_{\alpha_j} \mathbf{k}_{\alpha_j} \right) \otimes \mathcal{E}_{\alpha_j}^{\epsilon_{\alpha_j}} \right) e^{-i\omega_0 t}. \quad (7)$$

\* Roman numeral I denotes Paper I and "5" denotes the equation in that paper.

The wave function  $\Psi'$  introduced in this way can also, theoretically, be obtained from the wave function  $\Psi$  used in Paper I by the gauge transformation (of first type)

$$\Psi' = \exp\left(i \sum_j g_j\right) \Psi. \quad (8)$$

However, the expansion calculation (7) of  $\Psi'$  from the analogous expansion of  $\Psi$  obtained from Eqs. (I6) and (I30) would be rather tedious and of little interest to the rest of the comparison considered.

(b) Though the magnetoelectric operator depends on the gauge, it can easily be shown [14] that its quantum average is independent of the gauge. Therefore, the temporal derivative of the magnetoelectric polarization density (I19) can be expressed in two forms (for a medium at rest) as follows:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi}{\partial t} &= \mathcal{N} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\otimes \nabla\right) \ddot{\vdots} c \langle \Psi(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}, t) | \boldsymbol{\lambda}^{(n)} | \Psi(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}, t) \rangle \\ &= \mathcal{N} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\otimes \nabla\right) \ddot{\vdots} c \langle \Psi'(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}, t) | \boldsymbol{\lambda}'^{(n)} | \Psi'(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}, t) \rangle, \end{aligned} \quad (9)$$

where  $\boldsymbol{\lambda}^{(n)}$  and  $\boldsymbol{\lambda}'^{(n)}$  are the total magnetoelectric multipole (permanent and induced) expressed in each of the gauges considered.

The second expression (using the prime gauge) can be transformed so as to make the electric and magnetic multipoles appear (the latter being expressed in the prime gauge). Thus, we obtain

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi}{\partial t} &= \mathcal{N} \left( \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\otimes \nabla\right) \ddot{\vdots} \frac{\partial}{\partial t} \langle \boldsymbol{\mu}_e^{n+1} \rangle' \right. \\ &\quad \left. - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n c \operatorname{curl} \left(\otimes \nabla\right) \ddot{\vdots} \langle \boldsymbol{\mu}_b^{(n)} \rangle' \right), \end{aligned} \quad (10)$$

where  $\boldsymbol{\mu}_b^{(n)}$  indicates the magnetic moment of order  $n$  (permanent and induced) expressed in the prime gauge.

Expression (10), when calculating the quantum averages using the wave functions (7), can be compared with expression (11), derived from (I25b) and (I31b) by replacing the vector potentials with electric fields

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi_\mu}{\partial t} &= \sum_p \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p} \sum_{m_1 \dots m_p=0}^{\infty} \\ &\quad \times (\Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p, \mu \nu_1 \dots \nu_p}^{(\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p, m_1 \dots m_p)} w_1^{m_1} w_2^{m_2} \dots w_p^{m_p} \\ &\quad + \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p, \mu \nu_1 \dots \nu_p}^{(\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p, m_1 \dots m_p)*} w_1^{m_1} w_2^{m_2} \dots w_p^{m_p}) \\ &\quad \times \prod_{n=1}^p \left( \frac{-c}{i \varepsilon_n \omega_n} \right) \left( \prod_{l=1}^{m_n} i \varepsilon_n k_{\alpha_n, w_n^l} \right) \mathcal{E}_{\alpha_n, \nu_n}^{\varepsilon_n} \end{aligned} \quad (11)$$

where the set of symbols  $(\epsilon_{\alpha_n}, m_{\alpha_n}, v_{\alpha_n}, w_{\alpha_n}^l)$  has been replaced by the simplified notation  $(\epsilon_n, m_n, v_n, w_n^l)$  for which it must be noted that values  $\epsilon_n, m_n, v_n, w_n^l$  are determined by one of the possible  $\mu$  values of  $\alpha_n$ .

The term to term comparison of Eqs. (10) and (11) is not sufficient to find out the new quantum form (written by using multipolar operators and functions  $F$ ) of each partial tensors  $\Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_1 \dots \epsilon_p(m_1 \dots m_p)}$ ; it only allows the expression of the sums of such tensors, namely,

$$\Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_1 \dots \epsilon_p(m_1 \dots m_p)} + \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\epsilon}_1 \dots \bar{\epsilon}_p(m_1 \dots m_p)^*}$$

This restriction is not really a drawback since sums of this type are involved in the terms likely to be given a phenomenological interpretation. These sums would be found a fortiori in the case of several applied fields when a similar field is involved several times. It is not of particular interest for the rest of this paper to carry out a general study of this case further, since only the refraction index and the Faraday effect are concerned.

### B. Refraction Index for a Diamagnetic Substance

Let us consider relations (10) and (11) for a single applied field (which can be denoted without index  $\alpha_j$ ). Their term to term identification, limited to terms of the first powers with respect to the field, of power zero or two with respect to the wave vector, allows us to express the sums of the tensors mentioned in the preceding paragraph, that is

$$\begin{aligned} \sum_{\epsilon} (\Omega_{uv}^{\epsilon(0)} + \Omega_{uv}^{\bar{\epsilon}(0)^*}) &= 2 \operatorname{Re} \sum_{\epsilon} \Omega_{uv}^{\epsilon(0)} \\ &= \frac{2\omega^2}{c} \mathcal{N} \operatorname{Re} \sum_{\epsilon} \langle 0 | \mu_{e,u}^{(1)} | F_v^{\epsilon(0)} \rangle, \end{aligned} \quad (12a)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\epsilon} (\hat{\Omega}_{uv_1w_1w_2}^{\epsilon(2)} + \hat{\Omega}_{uv_1w_1w_2}^{\bar{\epsilon}(2)^*}) &= 2 \operatorname{Re} \sum_{\epsilon} \hat{\Omega}_{uv_1w_1w_2}^{\epsilon(2)} \\ &= 2\mathcal{N} \left( \frac{\omega^2}{c} \operatorname{Re} \sum_{\epsilon} (\langle 0 | \mu_{e,u}^{(1)} | F_{v_1w_2}^{\epsilon(2)} \rangle + \langle 0 | \mu_{e,uw_1w_2}^{(3)} | F_v^{\epsilon(0)} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \langle 0 | \mu_{e,uw_1}^{(2)} | F_{v_2}^{\epsilon(1)} \rangle - \frac{1}{2} \langle 0 | \mu_{e,uw_2}^{(2)} | F_{v_1}^{\epsilon(1)} \rangle \right) \\ &\quad + \frac{\omega}{2} \operatorname{Im} \sum_{\epsilon} \epsilon (\langle 0 | \mu_{b(0),t}^{(1)} | F_{v_1}^{\epsilon(1)} \rangle - \langle 0 | \mu_{b(0),tw_1}^{(2)} | F_v^{\epsilon(0)} \rangle) \epsilon_{uw_2t} \\ &\quad + \frac{\omega}{2} \operatorname{Im} \sum_{\epsilon} \epsilon (\langle 0 | \mu_{b(0),t}^{(1)} | F_{uw_2}^{\epsilon(1)} \rangle - \langle 0 | \mu_{b(0),tw_1}^{(2)} | F_v^{\epsilon(0)} \rangle) \epsilon_{uw_1t} \\ &\quad + \sum_j \frac{e_j^2 \mathcal{N}}{4m_j c} (\epsilon_{uw_1t} \epsilon_{rw_2v} + \epsilon_{uw_2t} \epsilon_{rw_1v}) \langle 0 | \rho_r^i \rho_t^i - \rho_s^i \rho_s^i \delta_{tr} | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (12b)$$

The invariance of partial tensors  $\Omega_{uv}^{\epsilon(0)}$  and  $\hat{\Omega}_{uv_1w_1w_2}^{\epsilon(2)}$ , demonstrated in Papers I and II [1, 2] involves that of expressions (12a) and (12b).

Functions  $F_{uv_1}^{\epsilon(1)}$  and  $F_{uv_1w_2}^{\epsilon(2)}$  can be separated, as far as their indices  $v$  and  $w_1$  are concerned, into a symmetrical and an antisymmetrical part, by putting

$$F_{uv_1}^{\epsilon(1)} = F_{e,uv_1}^{\epsilon(1)} + (i\epsilon c/\omega)F_{b,i}^{\epsilon(0)}\epsilon_{tw_1v}, \quad (13a)$$

$$F_{uv_1w_2}^{\epsilon(2)} = F_{e,uv_1w_2}^{\epsilon(2)} + (i\epsilon c/\omega)F_{b,tw_2}^{\epsilon(1)}\epsilon_{tw_1v}, \quad (13b)$$

with

$$F_{e,uv_1}^{\epsilon(1)} = \frac{1}{2}(F_{uv_1}^{\epsilon(1)} + F_{w_1v}^{\epsilon(1)}), \quad (14a)$$

$$F_{b,i}^{\epsilon(0)} = (\omega/4i\epsilon c)(F_{uv_1}^{\epsilon(1)} - F_{w_1v}^{\epsilon(1)})\epsilon_{tw_1v}, \quad (14b)$$

$$F_{e,uv_1w_2}^{\epsilon(2)} = \frac{1}{2}(F_{uv_1w_2}^{\epsilon(2)} + F_{w_1vw_2}^{\epsilon(2)}), \quad (14c)$$

$$F_{b,tw_2}^{\epsilon(1)} = (\omega/4i\epsilon c)(F_{uv_1w_2}^{\epsilon(2)} - F_{w_1vw_2}^{\epsilon(2)})\epsilon_{tw_1v}. \quad (14d)$$

In order to reach the evolution equations determining  $F_{b,i}^{\epsilon(0)}$  and  $F_{b,tw_2}^{\epsilon(1)}$  more easily and obtain the static case as a limit of the dynamic case readily, coefficient  $i\epsilon c/\omega$  is introduced in (13), as functions  $F_e$  and  $F_b$  remain finite when  $\omega$  tends to zero.

Thus we can easily verify that the temporal derivative of the magnetoelectric polarization equation (II12) expressed by using tensors (12) is identical to the expression introduced previously [10] when studying the refraction index through  $\tilde{S}EPV$  method, that is we can write (using the notations of the paper quoted)

$$\frac{\partial \Pi_u^{(1)}}{\partial t} = (\epsilon_{uv} - \delta_{uv})\dot{E}_v + \Omega_{uvw_1w_2} \partial_{w_1} \partial_{w_2} \dot{E}_v. \quad (15)$$

In this way, we find again, using a more general method, the results obtained previously [10]. We showed that the new form of the temporal derivative of magnetoelectric polarization density gives formally the same propagation equation, i.e., the same experimental phenomena, but with slightly different values. The refraction index then, is not equal to  $(\epsilon\mu)^{1/2}$  but to  $[\epsilon/(1 - \xi - \xi_c)]^{1/2}$ , where  $\xi$  is the usual and well-known magnetic dynamic susceptibility;  $\xi_c$  is a new coefficient introduced in [10], involving the electric dipole, quadrupole, octopole, and the magnetic quadrupole. Although the process of using the magnetic quadrupole and the electric octopole may seem unusual, the calculation in [10] obviously pointed out that all the multipoles quoted lead to terms of the same order in  $\mathbf{k} \otimes \mathbf{k} \otimes \dot{\mathbf{E}}$  as the magnetic dipole.

### C. Static Electric Polarizability and Magnetic Susceptibility

To be able to deduce correctly the static case from the dynamic case, it must be noted that the present study of the latter uses a temporal derivative of magnetoelectric polarization density  $\partial \Pi^{(1)}/\partial t$ , whereas the studies of the static case mainly use a magnetic polarization vector  $\mathcal{M}$  which is included in  $\partial \Pi^{(1)}/\partial t$  under the curl symbol.

The present study, limited to the application of monochromatic fields, implies that the static fields obtained for  $\omega = 0$  are at the same time uniform and thus we

can express static polarizations  $\mathcal{P}^{\text{st}}$  and  $\mathcal{M}^{\text{st}}$

$$\frac{\partial \mathcal{P}^{\text{st}}}{\partial t} = 0 \quad (16a)$$

$$\text{curl } \mathcal{M}^{\text{st}} = 0 \quad (16b)$$

Therefore, in order to find the static magnetic susceptibility, it should be used with magnitudes analogous to  $\mathcal{P}$  and  $\mathcal{M}$  and not with their derivatives, so as to eliminate the "zero" due either to the spatial derivative of the curl or to the temporal derivative.

In order to show clearly these magnitudes, from Eq. (I19b) the temporal derivative of magnetoelectric polarization density must be decomposed into the sum of a derivative with respect to time and of a curl. On the other hand, as mentioned in the Appendix of Paper II, it is necessary in the expression of the terms required to obtain the static magnetic susceptibility, that is

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi_u^{(1)}}{\partial t} = & \sum_{\epsilon} (\Omega_{uv}^{\epsilon(0)} + \Omega_{uv}^{\epsilon(0)*}) \mathcal{A}_v^{\epsilon} \\ & + \sum_{\epsilon} (\hat{\Omega}_{uvw_1w_2}^{\epsilon(2)} + \hat{\Omega}_{uvw_1w_2}^{\epsilon(2)*}) i\epsilon k_{w_1} i\epsilon k_{w_2} \mathcal{A}_v^{\epsilon}, \end{aligned} \quad (17)$$

to make the electric and magnetic fields appear, before making the pulsation tend towards zero.

Then, when taking Eqs. (12) and (13) into account,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi_u^{(1)}}{\partial t} = & \alpha_{uv} \sum_{\epsilon} i\epsilon \omega \mathcal{E}_v^{\epsilon} + (a_{uvw_1w_2} + b_{uvw_1w_2}) \sum_{\epsilon} i\epsilon \omega i\epsilon k_{w_1} i\epsilon k_{w_2} \mathcal{E}_v^{\epsilon} \\ & + (c_{uw_1} + d_{uw_1}) \sum_{\epsilon} (-\omega) i\epsilon k_{w_1} \mathcal{B}_i^{\epsilon} \\ & + c\epsilon_{uw_1r} \partial_{w_1} \left( e_{vrw_2} \sum_{\epsilon} k_{w_2} \mathcal{E}_v^{\epsilon} \right) \\ & + c\epsilon_{uw_1r} \partial_{w_1} \left( \xi_{ri} \sum_{\epsilon} \mathcal{B}_i^{\epsilon} \right), \end{aligned} \quad (18)$$

with

$$\alpha_{uv} = \mathcal{N} \text{Re} \sum_{\epsilon} \langle 0 | \mu_{e,u}^{(1)} | F_v^{\epsilon(0)} \rangle, \quad (19a)$$

$$\begin{aligned} a_{uvw_1w_2} = & \mathcal{N} \text{Re} \sum_{\epsilon} \left( \langle 0 | \mu_{e,u}^{(1)} | F_{e,vw_1w_2}^{\epsilon(2)} \rangle - \frac{1}{2} \langle 0 | \mu_{e,uw_1}^{(2)} | F_{e,vw_2}^{\epsilon(1)} \rangle \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \langle 0 | \mu_{e,uw_2}^{(2)} | F_{e,vw_1}^{\epsilon(1)} \rangle \right), \end{aligned} \quad (19b)$$

$$b_{uvw_1w_2} = \mathcal{N} \text{Re} \sum_{\epsilon} \langle 0 | \mu_{e,uw_1w_2}^{(3)} | F_v^{\epsilon(0)} \rangle, \quad (19c)$$

$$c_{uw_1} = \mathcal{N} \text{Im} \sum_{\epsilon} \epsilon \langle 0 | \mu_{e,uw_1}^{(2)} | F_{b,i}^{\epsilon(0)} \rangle, \quad (19d)$$

$$d_{uw_1} = -\mathcal{N} \operatorname{Im} \sum_{\varepsilon} \langle 0 | \mu_{e,u}^{(1)} | F_{b,tw_1}^{\varepsilon(1)} \rangle, \quad (19e)$$

$$e_{vw_2} = \mathcal{N} \operatorname{Im} \sum_{\varepsilon} \langle 0 | \mu_{b(0),r}^{(1)} | F_{e,vw_2}^{\varepsilon(1)} \rangle - \langle 0 | \mu_{b(0),rw_2}^{(2)} | F_v^{\varepsilon(0)} \rangle, \quad (19f)$$

$$\xi_{\pi} = \mathcal{N} \operatorname{Re} \sum_{\varepsilon} \langle 0 | \mu_{b(0),r}^{(1)} | F_{b,t}^{\varepsilon(0)} \rangle + \sum_j \frac{e_j^2 \mathcal{N}}{4m_j c^2} \langle 0 | \rho_r^i \rho_t^j - \rho_s^i \rho_s^j \delta_{\pi} | 0 \rangle. \quad (19g)$$

Some terms of Eqs. (19) can arbitrarily be written as a derivative with respect to time or as a curl; the tensors  $a_{uvw_1w_2}$  and  $d_{uw_1}$  can be separated as follows:

$$a_{uvw_1w_2} = a'_{uvw_1w_2} + a''_{rvw_2} \varepsilon_{ruw_1}, \quad (20a)$$

$$d_{uw_1} = d'_{uw_1} + d''_{\pi} \varepsilon_{ruw_1}. \quad (20b)$$

The expressions for  $a'$ ,  $a''$ ,  $d'$ , and  $d''$  will not be specified because they can be written in various forms, according to the way the tensors included are antisymmetrized.

Then, we have

$$\frac{\partial \Pi^{(1)}}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + c \operatorname{curl} \mathcal{M}, \quad (21)$$

with

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_u &= \alpha_{uv} \sum_{\varepsilon} \mathcal{E}_v^{\varepsilon} + (a'_{uvw_1w_2} + b_{uvw_1w_2}) \sum_{\varepsilon} i \varepsilon k_{w_1} i \varepsilon k_{w_2} \mathcal{E}_v^{\varepsilon} \\ &+ (c_{uw_1} + d'_{uw_1}) \sum_{\varepsilon} -k_{w_1} \mathcal{B}_i^{\varepsilon}, \end{aligned} \quad (22a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_r &= \xi_{\pi} \sum_{\varepsilon} \mathcal{B}_i^{\varepsilon} + e_{vrw_2} \sum_{\varepsilon} k_{w_1} \mathcal{E}_v^{\varepsilon} \\ &+ a''_{rvw_2} \sum_{\varepsilon} i \varepsilon k_{w_2} \left( -\frac{i \varepsilon \omega}{c} \right) \mathcal{E}_v^{\varepsilon} + d''_{\pi} \sum_{\varepsilon} \frac{\omega}{c} \mathcal{B}_i^{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (22b)$$

The constitutive relation (II19) that can be written when using the expressions mentioned above are different from those proposed in Paper II, Section 2.C. In this latter expression, the tensors are found to be invariant, whereas in Eq. (22) generally speaking, the tensors are not.

The static electric polarization and the static magnetic polarization are obtained by "eliminating" from Eqs. (22a) and (22b) either the terms in  $\omega$ , or the terms in  $k_w$ . Hence, we have

$$\mathcal{P}_u^{St} = \alpha_{uv}^{St} E_v^{St}, \quad (23a)$$

$$\mathcal{M}_r^{St} = \xi_{\pi}^{St} B_i^{St}, \quad (23b)$$

with

$$\alpha_{uv}^{St} = 2\mathcal{N} \operatorname{Re} \langle 0 | \mu_{e,u}^{(1)} | F_v^{St(0)} \rangle, \quad (24a)$$

$$\xi_{\pi}^{St} = 2\mathcal{N} \operatorname{Re} \langle 0 | \mu_{b(0),r}^{(1)} | F_{b,t}^{St(0)} \rangle + \sum_j \frac{e_j^2 \mathcal{N}}{4m_j c^2} \langle 0 | \rho_r^i \rho_t^j - \rho_s^i \rho_s^j \delta_{\pi} | 0 \rangle; \quad (24b)$$

we especially note

$$F_v^{St(0)} = \lim_{\omega \rightarrow 0} F_v^{\epsilon(0)}, \quad (25a)$$

$$F_{b,v}^{St(0)} = \lim_{\omega \rightarrow 0} F_{b,v}^{\epsilon(0)}. \quad (25b)$$

Thus, from Eqs. (23), it can be noted that the tensors  $a'$ ,  $a''$ ,  $d'$ , and  $d''$  are no longer involved in the expressions of the static electric and magnetic polarizations and that their arbitrary definition does not influence the obtaining of the static case.

On the other hand, the expressions for the static electric and magnetic polarizabilities are in fact the usual expressions. This can be easily verified for the electric polarizability. As for the static magnetic polarization, it can be noted that the evolution equation of  $F_{b,v}^{St(0)}$  leads to that of function  $G_v$  previously introduced in the study of diamagnetism [15]. It can also be noted that, from Eq. (24b),  $\xi^{St}$  is subsequently the static magnetic susceptibility usually considered. The invariance of this coefficient by origin change is well known [15,16]. We can confirm this property when noting that the invariant tensor can be expressed as follows:

$$\begin{aligned} & \sum_{\epsilon} (\hat{\Omega}_{u_1 v_1 w_1 w_2}^{\epsilon(2)} + \hat{\Omega}_{u_1 v_1 w_1 w_2}^{\epsilon(2)*}) \\ &= \frac{2\omega^2}{c} (a_{u_1 v_1 w_1 w_2} + b_{u_1 v_1 w_1 w_2}) \\ & \quad + \omega [(c_{u_1 w_1} + d_{u_1 w_1}) \epsilon_{t w_2 v} + (c_{u_1 w_2} + d_{u_1 w_2}) \epsilon_{t w_1 v} + e_{v t w_1} \epsilon_{u w_2 t} + e_{v t w_2} \epsilon_{u w_1 t}] \\ & \quad + c \xi_{rt} (\epsilon_{u w_1 t} \epsilon_{r w_2 v} + \epsilon_{u w_2 t} \epsilon_{r w_1 v}). \end{aligned} \quad (26)$$

When  $\omega$  tends to zero, we obtain

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \sum_{\epsilon} (\hat{\Omega}_{u_1 v_1 w_1 w_2}^{\epsilon(2)} + \hat{\Omega}_{u_1 v_1 w_1 w_2}^{\epsilon(2)*}) = c \xi_{rt}^{St} (\epsilon_{u w_1 t} \epsilon_{r w_2 v} + \epsilon_{u w_2 t} \epsilon_{r w_1 v}). \quad (27)$$

Hence we have the invariance by origin change of  $\xi_{rt}^{St}$ .

#### D. Faraday Effect for a Diamagnetic Substance

(a) Using a type  $SEP\bar{V}$  method, Smet [6] has obtained an expression for Verdet's constant, formally similar to formula (31) of Paper II; that is, with coefficients we note  $\eta^{Sm}$  and  $\zeta^{Sm}$  (corresponding to  $\eta$  and  $\xi$  in Smet's paper, respectively),

$$V = \frac{-\omega_1 n_0}{2c} \left( \frac{\eta^{Sm}}{1 + \alpha} + \zeta^{Sm} \mu \right). \quad (28)$$

The invariance of  $\eta^{Sm}$  and the noninvariance of  $\zeta^{Sm}$  have been demonstrated by Smet. From the considerations developed in Section 3.D,  $\eta^{Sm}$  can be shown to be identical to  $\eta$  [Eq. (28d) of Paper II], whereas supplementary terms (denoted  $\zeta'$ ) must be added to the coefficient  $\zeta^{Sm}$  to find again the coefficient  $\zeta$  [Eq. (28g) of

Paper II], and therefore ensure its invariance. We explain briefly how to proceed, passing from the coefficient  $\zeta^{Sm}$  to the invariant coefficient  $\zeta$ .

(b) As shown in Section 3.A of Paper II, the coefficient  $\zeta$  given in its usual tensorial form [Eq. (26c) of Paper II] can be expressed by

$$\zeta_{uv_1tw_1w_i} = -\frac{1}{4ic\omega_1} \left( \sum_{\epsilon_1} \epsilon_1 (\hat{\Omega}_{12,uv_1v_2w_1w_iw_2}^{\epsilon_1 St(21)} + \hat{\Omega}_{12,uv_1v_2w_1w_iw_2}^{\epsilon_1 St(21)*}) - \sum_{\epsilon_1} \epsilon_1 (\hat{\Omega}_{12,uv_1w_2w_1w_iv_2}^{\epsilon_1 St(21)} + \hat{\Omega}_{12,uv_1w_2w_1w_iv_2}^{\epsilon_1 St(21)*}) \right) \epsilon_{tw_2w_2}. \quad (29)$$

To make a comparison with  $\zeta^{Sm}$ , we must use an expression where electric and magnetic multipolar, rather than impulsion operators, are involved. We can do so if the sum  $\hat{\Omega}_{12}^{\epsilon_1 St} + \hat{\Omega}_{12}^{\epsilon_1 St*}$  is determined using identification in (10) and (11) of the terms of type

$$(\Omega_{12}^{\epsilon_1 \epsilon_2(21)} + \Omega_{12}^{\epsilon_1 \epsilon_2(21)*}): i\epsilon_1 \mathbf{k}_1 \otimes i\epsilon_1 \mathbf{k}_1 \otimes i\epsilon_2 \mathbf{k}_2 \otimes \mathcal{G}_1^{\epsilon_1} \otimes \mathcal{G}_2^{\epsilon_2}. \quad (30)$$

By performing a statistical average over the orientations of molecules [17,18], that is by using an equation analogous to [Eq. (28g) of Paper II], we can write

$$\zeta = \zeta^{Sm} + \zeta', \quad (31)$$

with

$$\zeta^{Sm} = \frac{\mathcal{N}}{6\omega_1} \epsilon_{r'rs} \left( \text{Im} \sum_{\epsilon_1} \epsilon_1 (2\langle 0 | \mu_{b(0),s}^{(1)} | F_{bb,r't}^{\epsilon_1 St(0)} \rangle + \langle F_{b,t}^{St} | \mu_{b(0),s}^{(1)} | F_{b,r'}^{\epsilon_1(0)} \rangle) \right), \quad (32a)$$

$$\begin{aligned} \zeta' = & \frac{\mathcal{N}}{30} (\delta_{tw_1} \epsilon_{uv_1w_i} + \delta_{tw_i} \epsilon_{uv_1w_1} + \delta_{w_1w_i} \epsilon_{uv_1t}) \\ & \times \left( \frac{-\omega_1}{c^2} \right) \left( \text{Im} \sum_{\epsilon_1} \epsilon_1 (2\langle 0 | \mu_{e,u}^{(1)} | F_{1b,v_1tw_1w_i}^{\epsilon_1 St(2)} \rangle + \langle F_{b,t}^{St} | \mu_{e,u}^{(1)} | F_{1,v_1w_1w_i}^{\epsilon_1(1)} \rangle) \right. \\ & - \frac{1}{2} \text{Im} \sum_{\epsilon_1} \epsilon_1 (2\langle 0 | \mu_{e,uw_i}^{(2)} | F_{1b,v_1tw_1}^{\epsilon_1 St(1)} \rangle + \langle F_{b,t}^{St} | \mu_{e,uw_i}^{(2)} | F_{1,v_1w_1}^{\epsilon_1(1)} \rangle) \\ & - \frac{1}{2} \text{Im} \sum_{\epsilon_1} \epsilon_1 (2\langle 0 | \mu_{e,uw_1}^{(2)} | F_{1b,v_1tw_1}^{\epsilon_1 St(1)} \rangle + \langle F_{b,t}^{St} | \mu_{e,uw_1}^{(2)} | F_{1,v_1w_1}^{\epsilon_1(1)} \rangle) \\ & \left. + \text{Im} \sum_{\epsilon_1} \epsilon_1 (2\langle 0 | \mu_{e,uw_1w_i}^{(3)} | F_{1b,v_1t}^{\epsilon_1 St(0)} \rangle + \langle F_{b,t}^{St} | \mu_{e,uw_1w_i}^{(3)} | F_{1,v_1}^{\epsilon_1(0)} \rangle) \right) \\ & + \frac{1}{2} \left( \epsilon_{uw_1s} \text{Re} \sum_{\epsilon_1} (2\langle 0 | \mu_{b(0),s}^{(1)} | F_{eb,v_1tw_1}^{\epsilon_1 St(1)} \rangle + \langle F_{b,t}^{St} | \mu_{b(0),s}^{(1)} | F_{e,v_1w_1}^{\epsilon_1(1)} \rangle) \right. \\ & - \epsilon_{uw_1s} \text{Re} \sum_{\epsilon_1} (2\langle 0 | \mu_{b(0),sw_1}^{(2)} | F_{b,v_1t}^{\epsilon_1 St(0)} \rangle + \langle F_{b,t}^{St} | \mu_{b(0),sw_1}^{(2)} | F_{1,v_1}^{\epsilon_1(0)} \rangle) \\ & + \epsilon_{uw_1s} \text{Re} \sum_{\epsilon_1} (2\langle 0 | \mu_{b(0),s}^{(1)} | F_{eb,v_1tw_1}^{\epsilon_1 St(1)} \rangle + \langle F_{b,t}^{St} | \mu_{b(0),s}^{(1)} | F_{e,v_1w_1}^{\epsilon_1(1)} \rangle) \\ & \left. - \epsilon_{uw_1s} \text{Re} \sum_{\epsilon_1} (2\langle 0 | \mu_{b(0),sw_1}^{(2)} | F_{1b,v_1t}^{\epsilon_1 St(0)} \rangle + \langle F_{b,t}^{St} | \mu_{b(0),sw_1}^{(2)} | F_{1,v_1}^{\epsilon_1(0)} \rangle) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_j \frac{e_j^2}{4m_j c^3} \varepsilon_{msq} \varepsilon_{mrt} \left[ \varepsilon_{uwis} \left( \frac{1}{2} \operatorname{Re} \sum_{\varepsilon_1} \langle 0 | \rho_q^i \rho_r^j | F_{e,v_1 w_1}^{\varepsilon_1(1)} \rangle \right) \right. \\
 & - \frac{1}{3} \operatorname{Re} \sum_{\varepsilon_1} \langle 0 | \rho_q^i \rho_r^j \rho_{w_1}^i | F_{1,v_1}^{\varepsilon_1(0)} \rangle \left. + \varepsilon_{uwis} \left( \frac{1}{2} \operatorname{Re} \sum_{\varepsilon_1} \langle 0 | \rho_q^i \rho_r^j | F_{e,v_1 w_1}^{\varepsilon_1(1)} \rangle \right) \right. \\
 & \left. - \frac{1}{3} \operatorname{Re} \sum_{\varepsilon_1} \langle 0 | \rho_q^i \rho_r^j \rho_{w_1}^i | F_{1,v_1}^{\varepsilon_1(0)} \rangle \right]. \tag{32b}
 \end{aligned}$$

Functions  $F_{1,v_1}^{\varepsilon_1(1)}$ ,  $F_{1,v_1}^{\varepsilon_1(2)}$ ,  $F_{e,v_1}^{\varepsilon_1(2)}$ ,  $F_b^{St(0)}$  have been defined by Eqs. (7), (14), and (25b), respectively. We have introduced, as previously shown, functions  $F_{1,b}^{\varepsilon_1 St(1)}$ ,  $F_{1,b}^{\varepsilon_1 St(2)}$ ,  $F_{eb}^{\varepsilon_1 St(1)}$ ,  $F_{bb}^{\varepsilon_1 St(1)}$  symmetrical or antisymmetrical with respect to indices  $v$  and  $w$  and calculated for pulsation  $\omega_2 = 0$ ; that is,

$$F_{1b,v_1 t}^{\varepsilon_1 St(0)} = \frac{1}{4} \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \frac{\omega_2}{i\varepsilon_2 C} (F_{12,v_1 v_2 w_2}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2(01)} - F_{12,v_1 w_2 v_2}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2(01)}) \varepsilon_{1w_2 v_2} \tag{33a}$$

$$F_{1b,v_1 t w_1}^{\varepsilon_1 St(1)} = \frac{1}{4} \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \frac{\omega_2}{i\varepsilon_2 C} (F_{12,v_1 v_2 w_1 w_2}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2(11)} - F_{12,v_1 w_2 w_1 v_1}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2(11)}) \varepsilon_{1w_2 v_2} \tag{33b}$$

$$F_{1b,v_1 t w_1 w_1'}^{\varepsilon_1 St(2)} = \frac{1}{4} \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \frac{\omega_2}{i\varepsilon_2 C} (F_{12,v_1 v_2 w_1 w_1' w_2}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2(21)} - F_{12,v_1 w_2 w_1 w_1' v_2}^{\varepsilon_1 \varepsilon_2(21)}) \varepsilon_{1w_2 v_2} \tag{33c}$$

$$F_{eb,v_1 t w_1}^{\varepsilon_1 St(1)} = \frac{1}{2} (F_{1b,v_1 t w_1}^{\varepsilon_1 St(1)} + F_{1b,w_1 t v_1}^{\varepsilon_1 St(1)}), \tag{33d}$$

$$F_{bb,t' t}^{\varepsilon_1 St(1)} = \frac{1}{4} \frac{\omega_1}{i\varepsilon_1 C} (F_{1b,v_1 t w_1}^{\varepsilon_1 St(1)} - F_{1b,w_1 t v_1}^{\varepsilon_1 St(1)}) \varepsilon_{t' w_1 v_1}. \tag{33e}$$

The evolution equations of these various functions, which can easily be established from the evolution equation of the system by using Hamiltonian (5) and wave function (7), show that tensorial functions  $F_{1b}^{\varepsilon_1 St(2)}$ ,  $F_{1b}^{\varepsilon_1 St(1)}$ ,  $F_{1,v_1}^{\varepsilon_1(2)}$ ,  $F_{1,v_1}^{\varepsilon_1(1)}$ ,  $F_{e,v_1}^{\varepsilon_1(1)}$  are new, whereas tensorial functions  $F_{bb}^{\varepsilon_1 St(0)}$ ,  $F_{1b}^{\varepsilon_1 St(0)}$  and vectorial functions  $F_b^{\varepsilon_1(0)}$ ,  $F_b^{St}$  are those denoted by Smet as follows:  $T_{2^1}^{\varepsilon_1}$ ,  $T_{1^1}^{\varepsilon_1}$ ,  $F_{2^1}^{\varepsilon_1}$ ,  $G$ .

Thus, we can easily verify that the coefficient  $\zeta^{Sm}$  is in fact the one introduced by Smet and can conclude that supplementary terms  $\zeta'$  must be added to obtain an invariant coefficient  $\zeta$ .

In a similar way, we can verify that the coefficient  $\eta$  introduced in Eq. (28d) of Paper II is equal to the coefficient  $\zeta^{Sm}$  the invariance of which is included in the results obtained in Papers I and II.

#### 4. Conclusion

The present study is mainly a comparison of procedures using the variation-perturbation method. The results obtained would be identical in the case of a perturbation method, since the link between both methods is easily established [6]. The main interest of this comparison is to suggest how we should proceed, from a method where the electric and magnetic multipoles are separated (type-S method) to obtain, even so, invariant tensors.

Therefore, in the particular cases of the refraction index and of the Faraday effect, it can be noted that to obtain invariant tensors specific to the phenomenon, it is not sufficient to take into account only the magnetic dipole; nor is it sufficient to group it with the electric quadrupole, as is the usual case. In fact we must add the electric dipole, quadrupole, and octopole; the magnetic dipole and quadrupole, for all these multipoles get term of the second order as regards the wave vector. Thus, refraction can be said to be a phenomenon of spatial dispersion of order 2. A similar study for the Kerr effect and the Cotton-Mouton effect would show that the obtainment of invariant tensors requires the simultaneous study of the multipoles mentioned above in order to describe these effects.

However, it must be noted that authors generally prefer the dipolar approximation. This method leads, for the coefficients considered, to an approximate value consistent with the approximation used. Thus, in the case of the refraction index, if we are satisfied by the dipolar approximation, we can take for this index

$$n = \sqrt{\epsilon}$$

by neglecting all the other multipoles.

Other authors [5,6,9] who want to carry out more comprehensive studies only use some of the terms mentioned above (particularly the magnetic dipole) and they omit other multipoles. Thus, though they want to develop a less approximate calculation, they introduce some incoherence. However, it must be noted that these more comprehensive studies give, for optical frequency range, numerical values close to those obtained by the dipolar approximation. The numerical values are very little affected by the invariance correction (see Ref. 6 for the Verdet constant, and Ref. 9 for the Kerr constant and the Cotton-Mouton constant).

Finally, we can note that the invariance under a micro-origin change obtained for material tensors is also valid for irreducible material tensors as defined by Jerphagnon et al. [19], since the latter are obtained as a combination of our invariant tensors.

#### Acknowledgment

The author is extremely grateful to Professor J. Tillieu for numerous helpful and enlightening discussions.

#### Bibliography

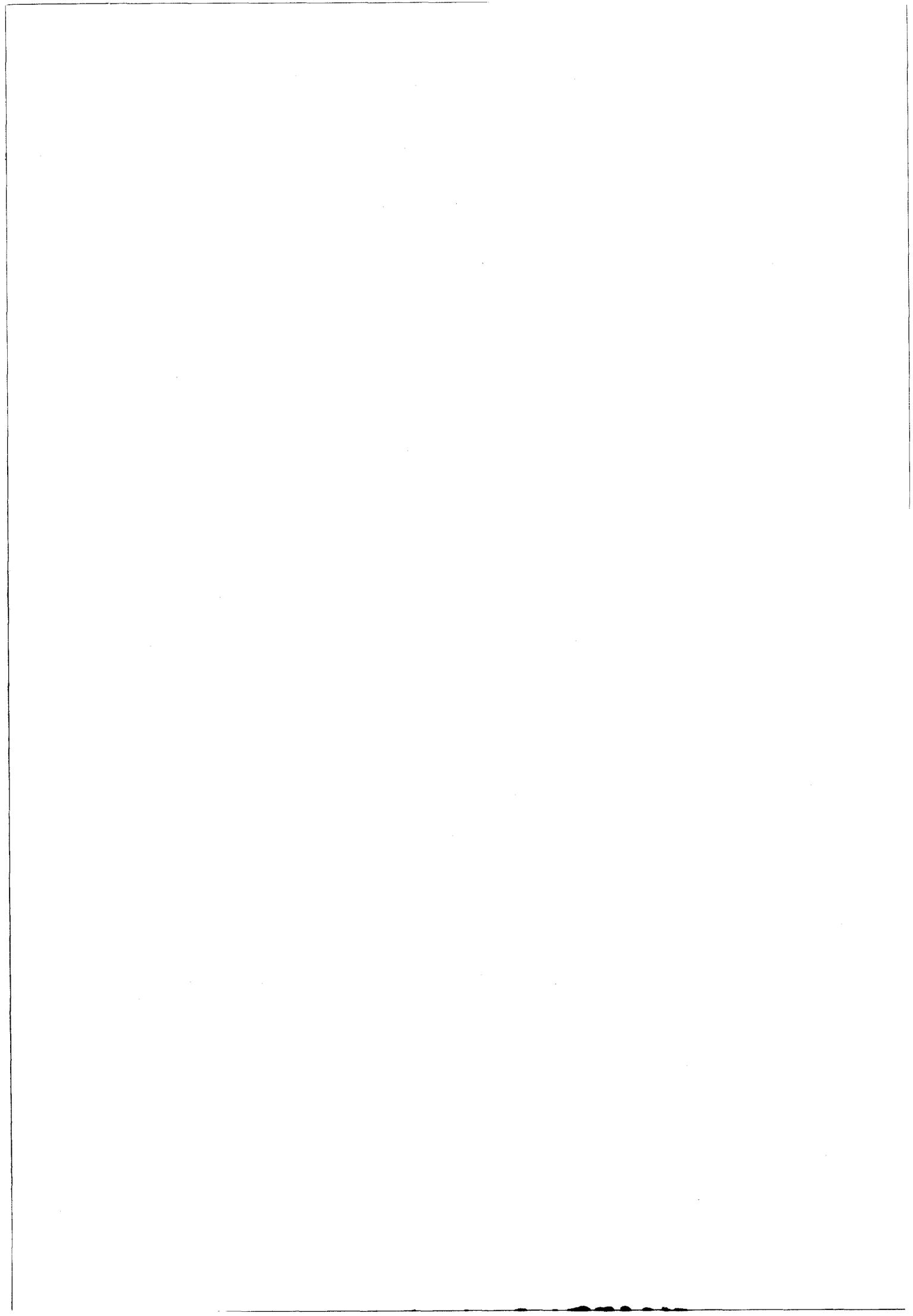
- [1] C. Duprez-Quesnoit and J. Tillieu, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 155 (1980).
- [2] C. Duprez-Quesnoit, *Int. J. Quantum Chem.* **17**, 169 (1980).
- [3] E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge U.P., Cambridge, England, 1953), p. 103.
- [4] H. Eyring, L. J. Walter, and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry* (Wiley, New York, 1954), p. 332.
- [5] M. P. Groenwege, *Mol. Phys.* **5**, 541 (1962).
- [6] P. Smet, *Int. J. Quantum Chem.* **3**, 417 (1969).
- [7] M. Karplus and H. J. Kolker, *J. Chem. Phys.* **39**, 1493 (1963).
- [8] A. Cremieux, P. Smet, and J. Tillieu, *C. R. Acad. Sci. Ser. B* **257**, 843 (1963).

- [9] R. Locqueneux, *Int. J. Quantum Chem.* **6**, 1 (1972).
- [10] C. Duprez-Quesnoit, *C. R. Acad. Sci. Ser. B* **284**, 283 (1977).
- [11] C. Duprez-Quesnoit, *C. R. Acad. Sci. Ser. B* **279**, 183 (1974).
- [12] C. Duprez-Quesnoit, *Int. J. Quantum Chem.* **11**, 381 (1977).
- [13] J. Fiutak, *Can. J. Phys.* **41**, 12 (1963).
- [14] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique* (Hermann et Cie, Paris, 1973), p. 314.
- [15] J. Tillieu, *Ann. Phys. (Paris)* **2**, 631 (1957).
- [16] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford, U.P., London, 1932), p. 276.
- [17] E. A. Power and T. Thirunamachandran, *J. Chem. Phys.* **60**, 3695 (1974).
- [18] W. P. Healy, *J. Phys. B* **7**, 1633 (1974).
- [19] J. Jerphagnon, D. Chemla, and R. Bonneville, *Adv. Phys.* **27**, 609 (1978).

Received May 7, 1979

Revised March 27, 1980

Accepted for publication April 25, 1980



REMARQUE SUR UNE NOTATION UTILISÉE DANS LES ARTICLES C ET D

---

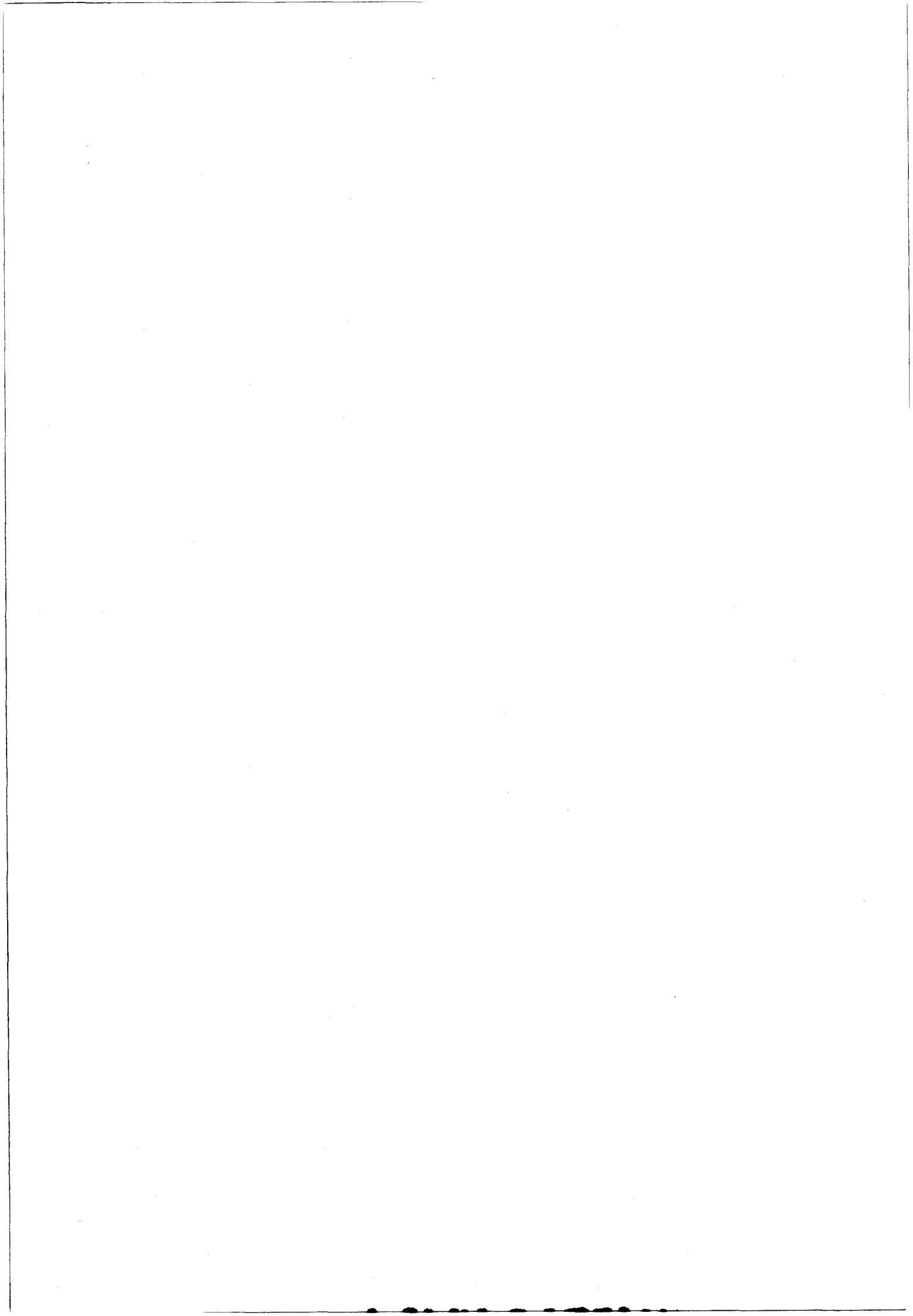
Il convient de noter que, dans les articles C et D, le symbole  $\mu$  ne désigne pas la perméabilité magnétique au sens habituel, soit

$$\frac{1}{1 - \xi} \quad (a)$$

mais un nouveau coefficient (invariant) que nous avons introduit, d'après les résultats de l'article A, en posant

$$\mu = \frac{1}{1 - \xi - \xi_C} \quad (b)$$

Désormais, dans la suite de ce travail, (et à la différence des articles C et D), nous réservons le symbole  $\mu$  à la définition habituelle (a) et nous désignons la grandeur (b) par  $\mu_C$ .



## C H A P I T R E 4

### CORRECTION DE CHAMP LOCAL

Comme nous l'avons signalé, les expressions des tenseurs responsables des divers effets d'optique ont été déterminées ( [21, 22] , articles A, B, C, D) en utilisant l'approximation du champ appliqué. Si on veut tenir compte de l'action sur la molécule, non seulement du champ appliqué mais aussi du champ dû aux radiations secondaires émises par les autres molécules, il faut chercher à effectuer la correction de champ local.

#### A - RAPPEL

La première correction de champ local a été établie par LORENTZ [46]. On en trouve la démonstration dans de nombreux ouvrages (par exemple [10, 36]). On considère une cavité sphérique dans le milieu et on évalue le champ produit par les dipôles extérieurs à la cavité, les charges superficielles apparues sur la surface de la cavité et les dipôles intérieurs à la cavité. Dans le cas d'un milieu ayant une symétrie suffisante (cubique par exemple), on peut montrer que les dipôles intérieurs ont une contribution nulle et que la différence entre le champ local  $\mathbf{E}_L$  et le champ de MAXWELL  $\mathbf{E}$  provient uniquement des charges superficielles. On a alors

$$\mathbf{E}_L = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}_e^{(1)}}{3} \quad (11)$$

Le calcul, dans les cas où la symétrie est moins élevée, est difficile à effectuer. La méthode rappelée ci-dessus peut être critiquée pour deux raisons. L'expression (11) dépend de la forme de la cavité et de l'orientation de la cavité par rapport au champ (voir par exemple [53]). D'autre part, les raisonnements sont effectués à partir de grandeurs de type macroscopique et ne permettent pas de comprendre le comportement microscopique sous-jacent [7], puisque les charges superficielles sont fictives et que les molécules les plus proches, dont on pourrait penser qu'elles contribuent le plus au champ, ont une action nulle dans les milieux ayant certain type de symétrie.

D'autres auteurs (voir par exemple [26, 68]) ont préféré adopter une autre démarche et définir le champ local comme la moyenne statistique du champ microscopique, somme du champ appliqué et du champ créé sur la molécule  $i$  par l'ensemble des autres molécules du milieu. Cette méthode conduit à la même correction (1) lorsqu'on ne tient compte que de la polarisation dipolaire électrique.

Dans les cas où l'on ne peut se contenter de la polarisation dipolaire pour interpréter les phénomènes, la correction de LORENTZ (11) est insuffisante. S'intéressant au cas du pouvoir rotatoire naturel, TERWIEL et MAZUR [65], MAASKANT et OOSTERHOFF [47] ont effectué la correction de champ local en tenant compte du quadrupôle et du dipôle magnétique. ADU-GYAMFI et FELDERHOF [1] ont généralisé cette correction en l'exprimant en fonction de tous les multipôles électriques et magnétiques. Nous exposons dans l'appendice  $\delta$  les grandes lignes de leur travail et précisons les définitions du champ de MAXWELL et du champ local.

## B - DEFINITION DE TENSEURS CORRIGES INVARIANTS. CAS PARTICULIER DU

### POUVOIR ROTATOIRE NATUREL

Comme nous pouvons le voir à partir de l'appendice  $\delta$ , la détermination de tenseurs corrigés (c'est-à-dire des tenseurs pour lesquels intervient la correction de champ local) pour n'importe quel phénomène

d'optique apparaît difficile à réaliser. Aussi, nous avons choisi dans l'article E de nous contenter d'étudier cette question à propos du pouvoir rotatoire naturel. En utilisant la correction de champ local telle qu'elle est formulée par ADU-GYAMFI et FELDERHOF [1], nous avons pu alors montrer dans le cas d'un milieu anisotrope que le tenseur de giration corrigé conserve la propriété d'invariance que possède le tenseur non corrigé. Nous avons fait cette étude en utilisant non pas les multipôles magnétoélectriques mais les multipôles électriques et magnétiques. Comme nous l'avons montré dans l'article D, l'utilisation de ces grandeurs correspond implicitement à l'utilisation des multipôles magnétoélectriques dans la mesure où l'on n'omet pas de termes dans le développement des multipôles électriques et magnétiques. Nous avons choisi cet ensemble de multipôles pour faciliter la comparaison du tenseur de giration corrigé avec le tenseur non corrigé dont l'expression a été établie par nous [21, 22] et par d'autres auteurs [11] à partir des multipôles électriques et magnétiques.

Le calcul de correction de champ local est déjà fastidieux pour un phénomène assez simple comme le pouvoir rotatoire naturel et nous n'avons pas vérifié si, pour d'autres phénomènes, l'invariance est maintenue lorsqu'on applique la correction de champ local. Toutefois, la complexité des équations de départ lorsqu'on effectue la correction pour un phénomène de dispersion spatiale d'ordre 1 et la manière simple dont les termes se réarrangent finalement, incitent à penser qu'en reprenant le formalisme général, pour avoir une écriture plus condensée, il serait possible de montrer que tous les tenseurs considérés dans l'approximation du champ appliqué sont encore invariants lorsqu'on utilise l'approximation de champ local.

ARTICLE E

GYRATION TENSOR OF AN ANISOTROPIC MEDIUM  
AND LOCAL FIELD CORRECTION

by C. DUPREZ-QUESNOIT

*A paraître dans Molecular Physics*

ABSTRACT : The gyration tensor in anisotropic medium is determined by taking local field correction into account. This tensor is found out antisymmetric with respect to its first two indices and invariant in an origin change, as uncorrected gyration tensor.

I - INTRODUCTION

The optical activity observed in some crystals can be explained by using a constitutive relation between electric excitation and electric field as [1]

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

or, also, by using a polarization current density\*

$$j_{p_u} = \frac{\partial}{\partial t} (D_u - E_u) = (\epsilon_{uv} - \delta_{uv}) \overset{\circ}{E}_v + \Gamma_{uvw} \partial_w \overset{\circ}{E}_v \quad (1-b)$$

The optical activity is due to tensor  $\overset{\rightarrow}{\Gamma}$ . From Onsager's relations, L. Landau and E. Lifchitz [2] showed, without calculating its expression, that this tensor is antisymmetric with respect to its two indices

$$\Gamma_{uvw} = - \Gamma_{vuw}$$



We call this tensor, gyration tensor, whereas, in literature, this term often refers to the corresponding dual tensor.

In order to establish material coefficients, and, (particularly gyration tensor), the field acting on each molecule, has to be known, which is difficult to be achieved. So, to solve the problem, the authors use successive approximations. What we can call "applied field approximation" is first used. The material coefficient is determined by assuming that the field which acts on the molecule is the external field  $\overset{\rightarrow}{E}^e$  applied to the medium. With this approximation, for monochromatic field, gyration tensor can be calculated from quantum averages of electric and magnetic dipolar and electric quadrupolar operators [4,5]. The antisymmetric character mentioned above is easily verified. [see also 6,7]. An origin is arbitrarily chosen in the molecule or cell to define the different operators. An interesting property of invariance of tensor  $\overset{\rightarrow}{\Gamma}$ , when

\* We use the Heaviside-Lorentz systems of units [3]

that origin changes, can be shown [4,5].

But each molecule is actually subject not only to the applied field, but also to the secondary waves radiated by all other molecules. A local field correction has to be performed to take this action into account. The dipolar electric polarization density  $\vec{P}^{(1)}$  is often sufficient to explain accurately a phenomenon; local field  $\vec{E}^L$  is then expressed by the well-known Lorentz relation

$$\vec{E}^L = \vec{E} + \frac{\vec{P}^{(1)}}{3} \quad (3)$$

where  $\vec{E}$  is the Maxwell field [see, for example, 8]

P.A. Apanasevich and N.V. Martinovich [9] used correction (3) to study the optical activity in anisotropic medium. However, in case of optical activity, all the terms  $\vec{\nabla} \otimes \vec{E}$  (which are sometimes called order one spatial dispersion terms) have to be taken into account. A more careful correction, which D. Adu Gyamfi and B.U. Felderhof developed [8], has to be done. These authors apply it to study the optical activity in isotropic medium. In this paper, we use their correction to determine the gyration tensor in anisotropic medium and to investigate if antisymmetric and invariant characters are retained even though local field correction is performed.

## II - GYRATION TENSOR IN APPLIED FIELD APPROXIMATION

Electric and magnetic moments are separated in the conventional Maxwell's equations drawing up. For optical activity, it is rather easy to show that these moments have to be grouped to obtain invariant tensors [4,5]. For other phenomena (for example, refraction and Faraday effect), the invariance study is more difficult [10,11,12]. To obtain systematically invariant tensors, we develop a general theory which can be applied to all the nonlinear optics phenomena [13]. We show, as a general rule, that electric and magnetic moments have not to be separated, i.e., Maxwell's equations, written with polarization current, have to be used. [12]

$$\vec{j}_P = \left[ \begin{array}{l} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \otimes \vec{\nabla} \cdot \vec{\mu}_e^{(n+1)} \\ - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n c \text{curl} \otimes \vec{\nabla} \cdot \vec{M}^{(n)} \end{array} \right] \quad (4)$$

Densities of electric and magnetic multipole moments  $\vec{P}^{(n)}$  and  $\vec{M}^{(n)}$  are expressed according to quantum averages of electric and magnetic multipolar operators  $\vec{\mu}_e^{(n)}$  and  $\vec{\mu}_b^{(n)}$  as

$$\vec{P}^{(n)} = \mathcal{N} \langle \vec{\mu}_e^{(n)} \rangle \quad (5-a)$$

$$\vec{M}^{(n)} = \mathcal{N} \langle \vec{\mu}_b^{(n)} \rangle \quad (5-b)$$

In the applied field approximation, these densities are then written as [5]

$$P_u^{(1)} = \mathcal{N} \alpha_{uv} E_v^e + \mathcal{N} \frac{\beta_{uv}}{\omega} \frac{\partial B_v^e}{\partial t} + \mathcal{N} \chi_{uvw} \partial_w E_v^e \quad (6-a)$$

$$P_{uw}^{(2)} = \mathcal{N} \nu_{uvw} E_v^e \quad (6-b)$$

$$M_u^{(1)} = \mathcal{N} \frac{\sigma_{uv}}{\omega} \frac{\partial E_v^e}{\partial t} \quad (6-c)$$

Expressions of tensors  $\alpha, \beta, \chi, \nu, \sigma$  were previously given [5].

Their symmetry properties are

$$\begin{array}{lll} \alpha_{uv} = \alpha_{vu} & \chi_{uvw} = \chi_{uwv} & \nu_{uvw} = \nu_{wvu} \\ \beta_{uv} = -\sigma_{vu} & \chi_{uvw} = \nu_{vuw} & \end{array} \quad (7)$$

From equations (1-b), (4), (6), the gyration tensor is deduced in the applied field approximation

$$\Gamma_{uvw} = \mathcal{N} \left[ \chi_{uvw} - \nu_{uvw} + \frac{c}{\omega} (\sigma_{sv} \epsilon_{uws} - \beta_{us} \epsilon_{swv}) \right] \quad (8)$$

### III - LOCAL FIELD CORRECTION

When the various material tensors are known in the applied field approximation, the local field correction can be performed. For the optical activity, all the order one spatial dispersion terms have to be used, so electric quadrupolar and magnetic dipolar polarization densities have to be taken into account. We must substitute for Lorentz correction that of D. Adu Gyamfi and B.U. Felderhof [8]. They define the macroscopic local field as the sum of applied field and of statistical average of field radiated on molecule  $i$  by the whole multipoles of molecules (except those of molecule  $i$  considered). Local field is linked to Maxwell field by

$$\vec{E}_u^L = \vec{E}_u + \frac{P_u^{(1)}}{3} - \frac{2}{5} \partial_v P_{uv}^{(2)} - \frac{1}{5} \partial_u P_{vv}^{(2)} \quad (9)$$

Taking this definition of local field into account, the local field correction and the derivation with respect to spatial variables cannot be interchanged and we have

$$(\vec{\nabla} \otimes \vec{E})_{vu}^L = \partial_v E_u^L + \frac{1}{5} \delta_{uv} \partial_w P_w^{(1)} + \frac{1}{5} \partial_u P_v^{(1)} - \frac{2}{15} \partial_v P_u^{(1)} \quad (10-a)$$

or, because of (9)

$$(\vec{\nabla} \otimes \vec{E})_{vu}^L = \partial_v E_u + \frac{1}{5} (\partial_v P_u^{(1)} + \partial_u P_v^{(1)} + \delta_{uv} \partial_w P_w^{(1)}) \quad (10-b)$$

In this latter relation, the local field correction is symmetric with respect to indices u and v ; therefore, owing to the relation

$(\vec{\text{curl}} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t})$ , there is no local field correction for magnetic field to the approximation used.

To establish the local field correction on various tensors of (6), D. Adu Gyamfi and B.U. Felderhof put equations (9) and (10) in expressions obtained by replacing the applied field by the local field in (6). Thus, they obtain equations where there are several unknown functions which represent various polarizations. These equations are rather easy to solve for isotropic medium. For the anisotropic medium, we prefer to insert (6), written with local field, in (9) and (10). Then, we obtain equations which implicitly yield the local field according to Maxwell field. In the case of the optical activity, we can only consider the first order spatial dispersion terms. Therefore, we obtain

$$E_u^L - \mathcal{N} \frac{\alpha_{uv}}{3} E_v^L = E_u + \mathcal{N} \frac{\beta_{uv}}{3\omega} \frac{\partial B_v}{\partial t} + \mathcal{N} \frac{\chi_{uvw}}{3} (\vec{\nabla} \otimes \vec{E})_{wv}^L - \frac{2}{5} \mathcal{N} \partial_w (v_{uvw} E_v^L) - \frac{1}{5} \mathcal{N} \partial_u (v_{vwu} E_v^L) \quad (11-a)$$

$$(\vec{\nabla} \otimes \vec{E})_{wv}^L = \partial_w E_v + \frac{\mathcal{N}}{5} \left[ \partial_w (\alpha_{vs} E_s^L) + \partial_v (\alpha_{ws} E_s^L) + \delta_{vw} \partial_q (\alpha_{qs} E_s^L) \right] \quad (11-b)$$

In equation (11-a), the first order spatial dispersion are much smaller than the order zero ones (about  $10^{-2}$  times for optical frequencies [14]). Hence equations (11) can be solved by successive approximations. To order zero, we obtain from equation (11-a)

$$E_u^{L(0)} = \left[ \begin{pmatrix} \vec{\delta} & \vec{\mathcal{N}}\vec{\alpha} \\ \delta & -\frac{\mathcal{N}\alpha}{3} \end{pmatrix}^{-1} \right]_{uv} E_v \quad (12)$$

If the medium is assumed to be homogeneous, i.e. the spatial derivation does not act upon material coefficients  $\vec{\alpha}, \vec{\beta}, \vec{\chi}, \vec{\mathcal{N}}, \vec{\sigma}$ , we obtain, when we put (12) in (11-b)

$$\begin{aligned} (\vec{\nabla} \otimes \vec{E})_{wv}^{L(0)} &= \partial_w E_v + \frac{\mathcal{N}}{5} \alpha_{vs} \left[ \begin{pmatrix} \vec{\delta} & \vec{\mathcal{N}}\vec{\alpha} \\ \delta & -\frac{\mathcal{N}\alpha}{3} \end{pmatrix}^{-1} \right]_{sq} \partial_w E_q \\ &+ \frac{\mathcal{N}}{5} \alpha_{ws} \left[ \begin{pmatrix} \vec{\delta} & \vec{\mathcal{N}}\vec{\alpha} \\ \delta & -\frac{\mathcal{N}\alpha}{3} \end{pmatrix}^{-1} \right]_{sq} \partial_v E_q \\ &+ \frac{\mathcal{N}}{5} \delta_{vw} \alpha_{qs} \left[ \begin{pmatrix} \vec{\delta} & \vec{\mathcal{N}}\vec{\alpha} \\ \delta & -\frac{\mathcal{N}\alpha}{3} \end{pmatrix}^{-1} \right]_{sr} \partial_q E_r \end{aligned} \quad (13)$$

By taking (12) and (13) into account in (11-a), we find the local field to the first order of spatial dispersion

$$\begin{aligned} E_u^{L(1)} &= \left[ \begin{pmatrix} \vec{\delta} & \vec{\mathcal{N}}\vec{\alpha} \\ \delta & -\frac{\mathcal{N}\alpha}{3} \end{pmatrix}^{-1} \right]_{uv} E_v \\ &+ \frac{\mathcal{N}}{3\omega} \left[ \begin{pmatrix} \vec{\delta} & \vec{\mathcal{N}}\vec{\alpha} \\ \delta & -\frac{\mathcal{N}\alpha}{3} \end{pmatrix}^{-1} \right]_{us} \beta_{sq} \frac{\partial B_q}{\partial t} \\ &+ \frac{\mathcal{N}}{3} \left[ \begin{pmatrix} \vec{\delta} & \vec{\mathcal{N}}\vec{\alpha} \\ \delta & -\frac{\mathcal{N}\alpha}{3} \end{pmatrix}^{-1} \right]_{us} \chi_{sqw} \\ &\left\{ \partial_w E_q + \frac{\mathcal{N}}{5} \alpha_{qr} \left[ \begin{pmatrix} \vec{\delta} & \vec{\mathcal{N}}\vec{\alpha} \\ \delta & -\frac{\mathcal{N}\alpha}{3} \end{pmatrix}^{-1} \right]_{rp} \partial_w E_p \right. \\ &\left. + \frac{\mathcal{N}}{5} \alpha_{wr} \left[ \begin{pmatrix} \vec{\delta} & \vec{\mathcal{N}}\vec{\alpha} \\ \delta & -\frac{\mathcal{N}\alpha}{3} \end{pmatrix}^{-1} \right]_{rp} \partial_q E_p \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\sqrt{\omega}}{5} \delta_{qw} \alpha_{lp} \left[ \left( \vec{\delta} - \frac{\sqrt{\omega} \vec{\alpha}}{3} \right)^{-1} \right]_{pr} \partial_l E_r \Big\} \\
 & - \frac{2\sqrt{\omega}}{5} \left[ \left( \vec{\delta} - \frac{\sqrt{\omega} \vec{\alpha}}{3} \right)^{-1} \right]_{us} v_{sqw} \left[ \left( \vec{\delta} - \frac{\sqrt{\omega} \vec{\alpha}}{3} \right)^{-1} \right]_{qr} \partial_w E_r \\
 & - \frac{\sqrt{\omega}}{5} \left[ \left( \vec{\delta} - \frac{\sqrt{\omega} \vec{\alpha}}{3} \right)^{-1} \right]_{us} v_{wqw} \left[ \left( \vec{\delta} - \frac{\sqrt{\omega} \vec{\alpha}}{3} \right)^{-1} \right]_{qr} \partial_s E_r \quad (14)
 \end{aligned}$$

Putting (14) in (11-b) would give terms of order two (according to spatial dispersion). The local field, given by (13) and (14), is substituted in polarizations (6) to the applied field. Then, taking (1) and (4) into account, we obtain the gyration tensor corrected

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{uvw}^c &= - \frac{\sqrt{\omega}}{3} \frac{c}{\omega} \left\{ (\epsilon_{us} + 2\delta_{us}) \beta_{sq} \epsilon_{qvw} \right. \\
 & - \epsilon_{uwq} \sigma_{qs} (\epsilon_{sv} + 2\delta_{sv}) \Big\} \\
 & + \frac{\sqrt{\omega}}{15} (\epsilon_{us} + 2\delta_{us}) \chi_{sqw} (2\epsilon_{qv} + 3\delta_{qv}) \\
 & - \frac{\sqrt{\omega}}{15} (2\epsilon_{uq} + 3\delta_{uq}) v_{qsw} (\epsilon_{sv} + 2\delta_{sv}) \\
 & + \frac{\sqrt{\omega}}{15} (\epsilon_{us} + 2\delta_{us}) \chi_{sqq} (\epsilon_{wv} - \delta_{wv}) \\
 & - \frac{\sqrt{\omega}}{15} (\epsilon_{uw} - \delta_{uw}) v_{qsq} (\epsilon_{sv} + 2\delta_{sv}) \quad (15)
 \end{aligned}$$

In this relation, tensor  $\vec{\epsilon}$  is introduced. It is linked to  $\vec{\alpha}$  as

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{uv} &= \delta_{uv} + \sqrt{\omega} \alpha_{us} \left[ \left( \vec{\delta} - \frac{\sqrt{\omega} \vec{\alpha}}{3} \right)^{-1} \right]_{sv} \\
 &= \delta_{uv} + \sqrt{\omega} \left[ \left( \vec{\delta} - \frac{\sqrt{\omega} \vec{\alpha}}{3} \right)^{-1} \right]_{us} \alpha_{sv} \quad (16)
 \end{aligned}$$

By using symmetry relations (7), corrected gyration tensor  $\overset{\rightarrow}{\Gamma}^C$  is found out, like gyration tensor  $\overset{\rightarrow}{\Gamma}$ , antisymmetric with respect to indices u and v.

IV - STUDY OF TENSOR  $\overset{\rightarrow}{\Gamma}^C$  VARIATION IN AN ORIGIN CHANGE

In order to define multipolar operators necessary to calculate material coefficients, the particle is referred to, from an origin  $O_k$ , by a vector  $\overset{\rightarrow}{\rho}$ . This origin is arbitrarily chosen in the molecule or the cell. When an other origin  $\overset{\sim}{O}_k$ , (such that  $O_k \overset{\sim}{O}_k = \overset{\rightarrow}{r}$ ) is taken, particle is then localized by  $\overset{\sim}{\rho}$  as

$$\overset{\sim}{\rho} = \overset{\rightarrow}{\rho} - \overset{\rightarrow}{r} \tag{17}$$

The invariance of  $\overset{\rightarrow}{\alpha}$  in an origin change is well known. The invariance of  $\overset{\rightarrow}{\epsilon}$  is directly deduced from (16).

From (15), the variation of  $\overset{\rightarrow}{\Gamma}^C$  can be written according to variations of  $\beta, \sigma, \chi, \nu$ , i.e.

$$\begin{aligned} \Delta \overset{\rightarrow}{\Gamma}_{uvw}^C &= \overset{\rightarrow}{\Gamma}_{uvw}^C - \overset{\sim}{\Gamma}_{uvw}^C \\ &= -\frac{\sqrt{C}}{3\omega} \left[ (\epsilon_{us} + 2\delta_{us}) \Delta \beta_{sq} \epsilon_{qvw} \right. \\ &\quad \left. - \epsilon_{uwq} \Delta \sigma_{qs} (\epsilon_{sv} + 2\delta_{sv}) \right] \\ &\quad + \frac{\sqrt{C}}{15} (\epsilon_{us} + 2\delta_{us}) \Delta \chi_{sqw} (2\epsilon_{qv} + 3\delta_{qv}) \\ &\quad - \frac{\sqrt{C}}{15} (2\epsilon_{uq} + 3\delta_{uq}) \Delta \nu_{qsw} (\epsilon_{sv} + 2\delta_{sv}) \\ &\quad + \frac{\sqrt{C}}{15} (\epsilon_{us} + 2\delta_{us}) \Delta \chi_{sqq} (\epsilon_{wv} - \delta_{wv}) \\ &\quad - \frac{\sqrt{C}}{15} (\epsilon_{uw} - \delta_{uw}) \Delta \nu_{qsq} (\epsilon_{sv} + 2\delta_{sv}) \end{aligned} \tag{18}$$

$\overset{\rightarrow}{\rightarrow} \overset{\rightarrow}{\rightarrow} \overset{\rightarrow}{\rightarrow} \overset{\rightarrow}{\rightarrow}$   
 $\overset{\rightarrow}{\rightarrow} \overset{\rightarrow}{\rightarrow} \overset{\rightarrow}{\rightarrow}$

Variations of  $\beta, \sigma, \chi, \nu$  were previously established [5], they can be easily formulated through  $\overset{\rightarrow}{\alpha}$  as

$$\Delta\beta_{uv} = -\frac{\omega}{2c} \alpha_{ur} \varepsilon_{vsr} \tau_s \quad (19-a)$$

$$\Delta\sigma_{uv} = \frac{\omega}{2c} \alpha_{rv} \varepsilon_{usr} \tau_s \quad (19-b)$$

$$\Delta\chi_{uvw} = \frac{1}{2} (\alpha_{uv} \tau_w + \alpha_{uw} \tau_v) \quad (19-c)$$

$$\Delta\nu_{uvw} = \frac{1}{2} (\alpha_{vw} \tau_u + \alpha_{uv} \tau_w) \quad (19-d)$$

From (16), we can deduce

$$\mathcal{N} \left[ \left( \vec{\delta} - \mathcal{W} \frac{\vec{\alpha}}{3} \right)^{-1} \right]_{us} \alpha_{sv} = \mathcal{N} \alpha_{us} \left[ \left( \vec{\delta} - \mathcal{W} \frac{\vec{\alpha}}{3} \right)^{-1} \right]_{sv} = \varepsilon_{uv} - \delta_{uv} \quad (20-a)$$

$$\frac{1}{3} (\varepsilon_{uv} + 2\delta_{uv}) = \left[ \left( \vec{\delta} - \mathcal{W} \frac{\vec{\alpha}}{3} \right)^{-1} \right]_{uv} \quad (20-b)$$

Taking (19) and (20) into account in (18), we obtain

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma_{uvw}^c = & \frac{\mathcal{W}}{2} \left[ (\varepsilon_{ur} - \delta_{ur}) \varepsilon_{qsr} \varepsilon_{qvw} \tau_s \right. \\ & \left. + \varepsilon_{uwq} \varepsilon_{qsr} \tau_s (\varepsilon_{rv} - \delta_{rv}) \right. \\ & + \frac{1}{5} [(\varepsilon_{uw} - \delta_{uw}) \tau_r + (\varepsilon_{ur} - \delta_{ur}) \tau_w] (2\varepsilon_{rv} + 3\delta_{rv}) \\ & - \frac{1}{5} (2\varepsilon_{ur} + 3\delta_{ur}) [(\varepsilon_{wv} - \delta_{wv}) \tau_r + (\varepsilon_{rv} - \delta_{rv}) \tau_w] \\ & + \frac{2}{5} (\varepsilon_{ur} - \delta_{ur}) \tau_r (\varepsilon_{wv} - \delta_{wv}) \\ & \left. - \frac{2}{5} (\varepsilon_{uw} - \delta_{uw}) \tau_r (\varepsilon_{rv} - \delta_{rv}) \right] \quad (21) \end{aligned}$$

Invariance of the tensor  $\overset{\rightarrow}{\Gamma}^c$  is deduced from a convenient way of a gathering terms together

$$\Delta\Gamma_{uvw}^c = 0 \quad (22)$$

V - FINAL COMMENTS

Thus, even if the local field correction is taken into account, the gyration tensor antisymmetric character (see (2)) is kept, so is its invariance in an origin change.

The expression of tensor  $\overset{\rightarrow}{\Gamma}^c$  which we obtain is more complete than P.A. Apanasevich and N.V. Martinovich's one, because these authors only use Lorentz correction (3); i.e they omit first order spatial dispersion terms by not using (9) and (10); besides, their expression is not invariant.

By performing a statistical average upon molecule orientations [15,16], the isotropic gyration coefficient is found again

$$\gamma^c = \frac{\sqrt{N}c}{6\omega} (\beta_{uu} - \sigma_{uu}) \frac{(\epsilon+2)}{3} \quad (23)$$

ACKNOWLEDGMENT

The author is grateful to Pr. Tillieu for helpful discussions.

BIBLIOGRAPHY

1. J.W. Gibbs, 1882, *Amer.J.Sci.*, 3, 460.
2. L. Landau and E. Lifchitz, 1960, *Electrodynamics of continuous media*, (Pergamon Press, London).
3. J.D. Jackson, 1962, *Classical Electrodynamics*, (John Wiley and Sons, Inc, New York).
4. A.D. Buckingham and M.B. Dunn, 1971, *J.Chem.Soc.A.*, 1988.
5. C. Duprez-Quesnoit, 1974, *C.R.Acad.Sci. Ser.B*, 279, 183.
6. J.P. Mathieu, 1946, *Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel*, Ed. CNRS, Paris.
7. U. Schlagheck, 1974, *Z. Physik*, 266, 313.
8. D. Adu-Gyamfi and B.U. Felderhof, 1975, *Physica*, 81A, 295.
9. P.A. Apanasevich and N.V. Martinovich, 1976, *J. Applied Spectroscopy*, 25, 1151.
10. C. Duprez-Quesnoit, 1977, *C.R.Acad.Sci. Ser.B*, 284, 283.
11. P. Smet, 1969, *Int.J.Quantum Chemistry*, 3, 417.
12. C. Duprez-Quesnoit, 1981, *Int.J.Quantum Chemistry*, 19, 191.
13. C. Duprez-Quesnoit and J. Tillieu, 1980, *Int.J.Quantum Chemistry*, 17, 155

14. V.M. Agranovich and V.L. Ginzburg, 1966, Spatial Dispersion in Crystal Optics and the Theory of Excitons, Interscience.
15. E.A. Power and T. Thirunamachandran, 1974, J.Chem.Phys., 60, 3695.
16. W.P. Healy, 1974, J.Phys.B., 7, 1633.

## PARTIE III

INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DES MOMENTS MAGNETOÉLECTRIQUES

SUR LA FORME DES ÉQUATIONS DE MAXWELL

ET SUR L'USAGE DES CONCEPTS D'EXCITATIONS

Si l'on remarque que le formalisme de l'électromagnétisme habituellement développé dans la littérature est lié de manière quasi générale à une séparation des moments électriques et magnétiques, la procédure de non-séparation introduite, dans la partie **II**, afin d'obtenir des tenseurs invariants, conduit à poser quelques questions relatives à la forme des équations de MAXWELL et aux concepts d'excitations. Cette réflexion a fait l'objet d'une note aux comptes rendus (article F), mais il nous a paru intéressant dans le cadre de ce mémoire d'en donner un exposé plus détaillé.

Dans le chapitre **1**, nous nous intéressons à diverses formes des équations de MAXWELL, en particulier à la formulation liée au moment magnétoélectrique. Puis, nous étudions la propagation d'une onde plane à l'aide de cette formulation afin de vérifier si l'utilisation de cette forme permet une interprétation correcte des faits expérimentaux. Ensuite, nous examinons, dans le chapitre **2**, les concepts d'excitations dans le cadre de cette formulation. Les résultats obtenus précédemment l'ont été pour des phénomènes dépendant du temps. Nous abordons rapidement dans le chapitre **3** le cas des phénomènes indépendants du temps.



## CHAPITRE 1

### DE LA PART D'ARBITRAIRE DANS L'ÉNONCÉ DES ÉQUATIONS DE MAXWELL

#### A - FORME DES EQUATIONS DE MAXWELL

Les équations de MAXWELL sont écrites sous des formes diverses selon les auteurs (voir, par exemple [55]). La forme la plus couramment exposée a été rappelée dans la partie **I**. Par moyenne statistique sur les équations microscopiques (I-6), on obtient les deux équations qui font intervenir uniquement les champs électrique **E** et magnétique **B**.

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1-a) \qquad \text{div } \mathbf{B} = 0 \quad (1-b)$$

et les deux équations qui relient ces champs aux densités de polarisation électrique  $\mathcal{P}$  et magnétique  $\mathcal{M}$

$$\text{rot } \mathbf{B} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + c \text{rot } \mathcal{M} + \mathbf{j}_\ell \right) \quad (1-c)$$

$$\text{div } \mathbf{E} = \rho_\ell - \text{div } \mathcal{P} \quad (1-d)$$

De façon habituelle, on transforme ces équations en introduisant les notions d'excitations

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathcal{P} \quad (2-a)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - \mathcal{M} \quad (2-b)$$

Les équations (1) prennent alors la forme équivalente

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j}_\ell \right) \quad (3-a)$$

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho_\ell \quad (3-b)$$

Compte tenu de la définition ci-dessus des excitations, on peut considérer que cette forme (3) relève de la même formulation effectuée à l'aide des polarisations et nous adopterons la même terminologie : formulation "polarisations", pour désigner soit l'ensemble des équations (3), soit l'ensemble des équations (1).

Plusieurs remarques peuvent être effectuées à propos de cette formulation. On peut constater [13] que les définitions des densités de polarisation, et, par conséquent, celles des excitations, comportent une large part d'arbitraire, puisque l'usage des nouvelles densités de polarisation

$$\mathcal{P}' = \mathcal{P} + \text{rot } \mathbf{a} \quad (4-a)$$

$$\mathcal{M}' = \mathcal{M} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial t} \quad (4-b)$$

(où  $\mathbf{a}$  est un vecteur quelconque) conduit aux mêmes formes (1) ou (3) des équations de MAXWELL.

D'autre part, on peut remarquer que rien n'impose vraiment de séparer dans l'équation microscopique (I-4-b) les moments électriques et les moments magnétiques, sinon le désir de retrouver la forme habituelle des équations de MAXWELL, effectuant ainsi une sorte de "court-circuit" épistémologique entre les équations macroscopiques de MAXWELL à obtenir et les équations microscopiques qui doivent fournir le point de départ de cette obtention.

De plus, les études réalisées dans la seconde partie à propos des phénomènes induits dans un milieu matériel par une onde électromagnétique montrent que ces coefficients matériels invariants ne peuvent être obtenus de façon générale que si les moments multipolaires magnétiques ne sont pas séparés des moments multipolaires électriques, ceci grâce à l'introduction des moments multipolaires magnétoélectriques. Comme nous l'avons alors mis en évidence dans le paragraphe **II-2-A**, à ce remplacement des moments magnétiques par les moments magnétoélectriques est associée une autre forme des équations de MAXWELL

$$\text{rot } \mathbf{B} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{j}_p + \mathbf{j}_\ell \right) \quad (5-a)$$

$$\text{div } \mathbf{E} = \rho_p + \rho_\ell \quad (5-b)$$

Ces équations font intervenir trois vecteurs, les deux champs électrique et magnétique  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$ , le vecteur densité de courant de polarisation  $\mathbf{j}_p$  (II-4-b) et subsidiairement une fonction scalaire, la densité de charge de polarisation  $\rho_p$  (II-7)\*. C'est cette forme qui peut être dénommée formulation "charges et courants (de polarisation)" que nous avons utilisée dans les articles B, C, D ; elle est intéressante non seulement parce qu'elle permet l'introduction de coefficients invariants, mais également, comme nous le verrons dans le paragraphe B, parce qu'elle assure le regroupement dans l'équation de propagation des termes de même puissance par rapport aux vecteurs d'onde, termes qui sont très souvent séparés dans la formulation habituelle.

La définition (II-7) de la densité de charge de polarisation pourrait faire penser que les variables à prendre en considération sont l'ensemble  $\mathbf{E}, \mathbf{B}, \mathbf{j}_p, \mathcal{P}$ . Les résultats précédents concernant les phénomènes induits, en particulier ceux de l'article B, montrent qu'il n'en est rien.

En effet, la densité de polarisation  $\mathcal{P}$ , déterminée selon les indications de l'article B, a pour expression\*\*

$$\mathcal{P} = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{\epsilon_1 \dots \epsilon_p} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \lambda^{\epsilon_1 \dots \epsilon_p(n)} + \lambda^{\bar{\epsilon}_1 \dots \bar{\epsilon}_p(n) *} \right) \dots$$

$$\otimes_{j=1}^p \mathbf{A}_{\alpha_j}^{\epsilon_j} \exp \left[ -i \epsilon_j (\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R} - \omega_j t) \right]$$

(6)

\*  $\rho_p$  ne doit pas être envisagée comme une fonction inconnue véritable puisqu'elle est reliée à  $\mathbf{j}_p$  par la relation

$$\text{div } \mathbf{j}_p + \frac{\partial \rho_p}{\partial t} = 0$$

\*\* Nous simplifions les notations de l'article B en remplaçant l'ensemble  $\epsilon_{\alpha_j}, \omega_{\alpha_j}, \mathbf{k}_{\alpha_j}$  par l'ensemble  $\epsilon_j, \omega_j, \mathbf{k}_j$ .

avec

$$\lambda_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p(n)} = \mathcal{N} \sum_i e_i$$

$$\left( \sum_{m=0}^q < \mathbf{f}_{\alpha_1 \dots \alpha_m}^{\bar{\varepsilon}_1 \dots \bar{\varepsilon}_m} \middle| \otimes^{n-1} \left( \sum_{j=1}^p i \varepsilon_j \mathbf{k}_j \right) \vdots \left( \otimes^n \rho_i \right) \middle| \mathbf{f}_{\alpha_{m+1} \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{m+1} \dots \varepsilon_p} > \right.$$

$$\left. + a_p < \mathbf{f}_{\alpha_1 \dots \alpha_{p/2}}^{\bar{\varepsilon}_1 \dots \bar{\varepsilon}_{p/2}} \middle| \otimes^{n-1} \left( \sum_{j=1}^p i \varepsilon_j \mathbf{k}_j \right) \vdots \left( \otimes^n \rho_i \right) \middle| \mathbf{f}_{\alpha_{p/2+1} \dots \alpha_p}^{\varepsilon_{p/2+1} \dots \varepsilon_p} > \right)$$

(8)

En général, le tenseur  $\lambda_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p(n)}$  et donc la densité de polarisation  $\mathcal{P}$  ne sont pas invariants par changement de microorigine. Toutefois, la divergence de  $\mathcal{P}$ , (cf B 25-a, B 26-a), ne contient que des tenseurs  $\beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p}$  invariants par changement de microorigine. C'est donc bien le système de grandeurs  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{j}_p$ ,  $\rho_p$  qu'il faut prendre en considération et la formulation "charges et courants de polarisation" qui s'avère adaptée à la définition de tenseurs moléculaires invariants.

## B - ETUDE DE LA PROPAGATION D'UNE ONDE MONOCHROMATIQUE

Les équations de MAXWELL (5), exprimées à l'aide des grandeurs  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{j}_p$  et  $\rho_p$  ont une forme inhabituelle mais celle-ci doit être considérée comme convenable si elle permet une aussi bonne interprétation des faits expérimentaux. C'est ce que nous allons vérifier à propos des phénomènes induits, dans le cas particulier d'ondes monochromatiques agissant sur un cristal moléculaire.

### a) Méthode utilisant la formulation "polarisations"

Rappelons d'abord comment est effectuée la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux pour des phénomènes induits par des

ondes monochromatiques. On établit une équation, dite de propagation, à partir des équations de MAXWELL ; celles-ci forment un système de six équations (1-a, 3-a) à douze inconnues : les composantes des deux vecteurs champs et des deux vecteurs excitations. (Les équations en divergence (1-b, 3-b) servent de contrainte et non de véritables équations). Il est donc nécessaire d'introduire des relations supplémentaires ; ce sont les relations constitutives, reliant les excitations et les champs. Selon le phénomène que l'on désire interpréter, on écrit des relations constitutives comportant plus ou moins de termes où interviennent les champs et leurs dérivées spatiales ou temporelles des divers ordres. Ces relations sont alors utilisées pour ne conserver dans l'équation (3-a) que les champs et leurs dérivées ; on élimine ensuite le champ magnétique à l'aide de (1-a). L'équation finale ainsi obtenue est l'équation de propagation où ne figurent plus que le champ électrique, ses dérivées et des tenseurs dits matériels.

b) Usage de la formulation "charges et courants"

La méthode de dérivation de l'équation de propagation, que nous venons de résumer, peut conduire, dans certains cas, à des résultats incorrects, si les excitations ne sont pas exprimées par des développements suffisants par rapport aux champs et à leurs dérivées. Pour bien prendre en compte tous les termes nécessaires à l'explication correcte d'un phénomène déterminé, on peut utiliser la méthode du type résumé au paragraphe a) mais en l'associant de préférence à l'usage de l'équation (5-a) au lieu de (3-a). Il est alors possible d'envisager un système de six équations (1-a, 5-a) à neuf inconnues : les composantes des deux vecteurs champs et du vecteur courant de polarisation  $\mathbf{j}_p$ . Ce faisant, on n'inclut pas l'équation (5-b) dans le système d'équations, mais on la considère comme une équation de contrainte.

Pour établir l'équation de propagation, l'équation (5-a) est dérivée par rapport au temps et la dérivée temporelle du champ magnétique est éliminée à l'aide de l'équation (1-a) ; on a alors

$$-c^2 \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{E} = \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{\partial \mathbf{j}_p}{\partial t} \quad (9)$$

Pour avoir le nombre d'équations nécessaire à la résolution du problème de propagation, on utilise la relation constitutive (II-10-b) qui donne l'expression du courant de polarisation  $\mathbf{j}_p$  en fonction du tenseur  $\Omega$  et des potentiels-vecteurs. Ces derniers peuvent être exprimés en fonction des champs électriques à l'aide de la relation

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (10)$$

qui découle de l'usage d'une jauge de rayonnement (utilisée dans l'article B).

On obtient alors l'équation de propagation

$$\begin{aligned} & -c^2 \nabla \wedge \left( \nabla \wedge \sum_{\alpha_1=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_1} \mathbf{E}_{\alpha_1}^{\varepsilon_1} \exp \left[ -i \varepsilon_1 (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R} - \omega_1 t) \right] \right) = \\ & \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left( \sum_{\alpha_1=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_1} \mathbf{E}_{\alpha_1}^{\varepsilon_1} \exp \left[ -i \varepsilon_1 (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R} - \omega_1 t) \right] \right) \\ & + \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p} \left( \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p} + \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\varepsilon}_1 \dots \bar{\varepsilon}_p *} \right) \right) \vdots \\ & \frac{(-c)^p}{\prod_{j=1}^p (i \varepsilon_j \omega_j)} \sum_{j=1}^p \mathbf{E}_{\alpha_j}^{\varepsilon_j} \exp \left[ -i \varepsilon_j (\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R} - \omega_j t) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

L'équation (11) permet d'expliquer les phénomènes optiques dynamiques sans qu'il soit nécessaire d'introduire les notions d'excitation électrique et magnétique ; elle présente le grand avantage, par rapport aux méthodes antérieures, de regrouper tous les termes du même ordre par rapport aux vecteurs d'onde. Si l'étude d'un phénomène nécessite la connaissance du terme d'ordre  $m_n$  par rapport au vecteur d'onde  $\mathbf{k}_n$ , il suffit de développer  $\Omega$  jusqu'à cet ordre selon le procédé indiqué dans le paragraphe 4-D de l'article B. Remarquons de plus que cette équation de propagation ne fait intervenir que des tenseurs invariants par changement d'origine.

Dans le tableau 1, nous précisons, selon le phénomène étudié, le nombre de champs  $\mu$ , la valeur de l'ordre de perturbation  $p$  et les termes du développement (B- 31-b) du tenseur  $\Omega$  par rapport aux vecteurs d'onde  $k_j$ , qu'il faut faire intervenir pour obtenir une interprétation correcte du phénomène étudié. Nous indiquons les tenseurs  $\Omega$  d'ordre 0 par rapport au vecteur du champ dynamique dans la quatrième colonne du tableau, les termes d'ordre 1 ou 2 dans la cinquième colonne.

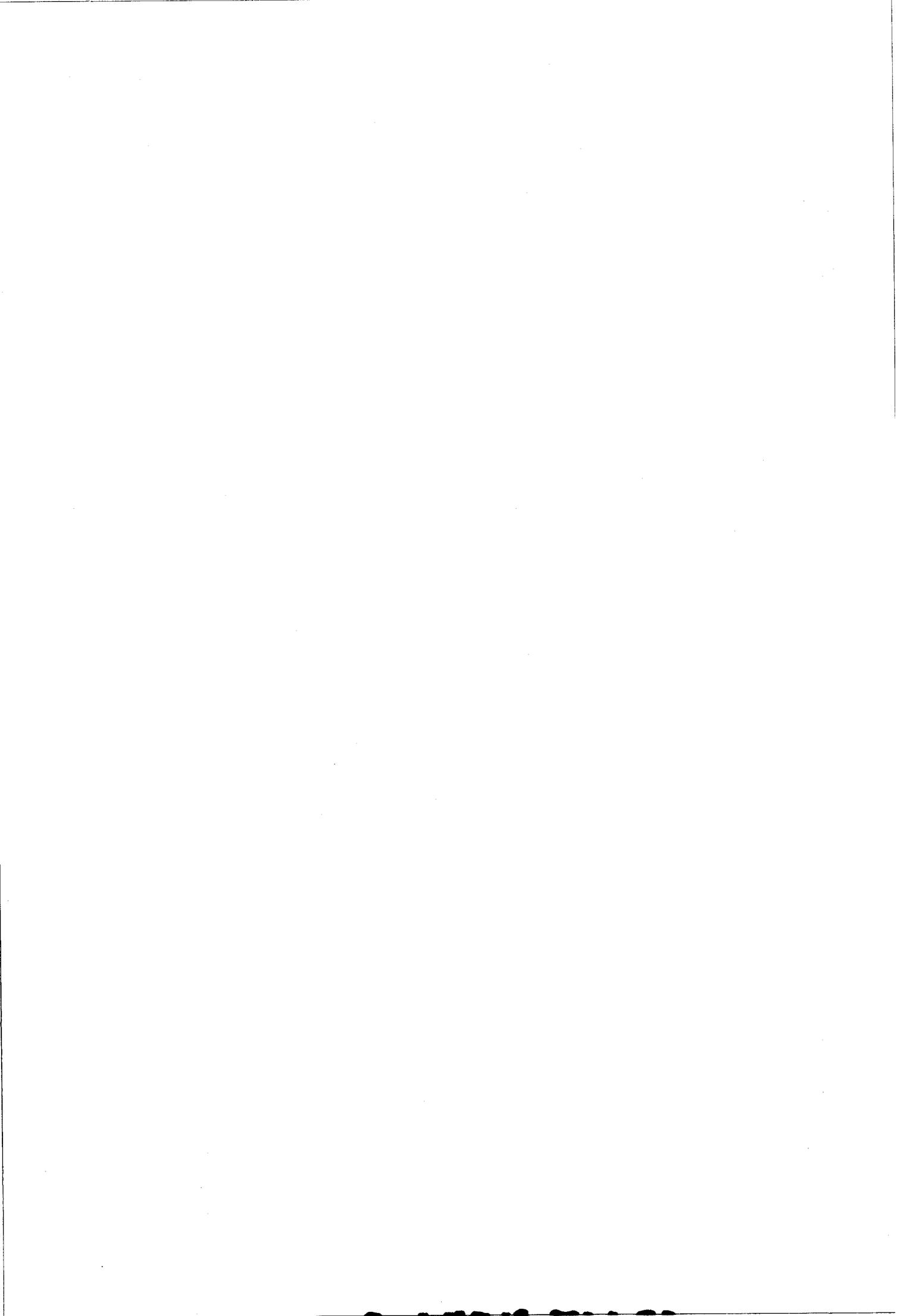
TABLEAU 1

Phénomène Considéré	$\mu$	$p$	Termes d'ordre 0 par rapport au vecteur d'onde du champ dynamique	Termes d'ordre 1 ou 2
Activité Optique	1	1		$\Omega_1^{\epsilon_1(1)}$
Réfraction	1	1	$\Omega_1^{\epsilon_1(0)}$	$\Omega_1^{\epsilon_1(2)}$
Effet Faraday	2	2	$\Omega_{1\ 2}^{\epsilon_1\ St(01)}$	$\Omega_{1\ 2}^{\epsilon_1\ St(11)}$ , $\Omega_{1\ 2}^{\epsilon_1\ St(21)}$
Effet Cotton-Mouton	2	3	$\Omega_{1\ 2\ 2}^{\epsilon_1\ StSt(011)}$	$\Omega_{1\ 2\ 2}^{\epsilon_1\ StSt(111)}$ , $\Omega_{1\ 2\ 2}^{\epsilon_1\ StSt(211)}$
Seconde harmonique	1	2	$\Omega_{1\ 1}^{\epsilon_1\epsilon_2(00)}$	
Activité optique non linéaire	1	2		$\Omega_{1\ 2}^{\epsilon_1\epsilon_2(01)}$
Seconde harmonique induite par un champ magnétique statique.	2	3	$\Omega_{1\ 1\ 2}^{\epsilon_1\epsilon_2\ St(001)}$	
Troisième harmonique	1	3	$\Omega_{1\ 1\ 1}^{\epsilon_1\epsilon_2\epsilon_3(000)}$	

La signification des symboles  $\Omega_{j_1 \dots j_n}^{\epsilon_1 \dots \epsilon_n (i_1 \dots i_n)}$  a été donnée

dans l'article B. Signalons cependant que nous notons

$$\Omega_{1\ 2\ 3\ 4\ 5}^{\epsilon_1\ \epsilon_2\ St\ \epsilon_4\ St} = \lim_{\omega_3, \omega_5 \rightarrow 0} \Omega_{1\ 2\ 3\ 4\ 5}^{\epsilon_1\ \epsilon_2\ \epsilon_3\ \epsilon_4\ \epsilon_5}$$



## CHAPITRE 2

### EXAMEN DES CONCEPTS D'EXCITATION

#### A - CONSIDERATIONS GENERALES. EXEMPLES DE L'INDICE DE REFRACTION ET DE L'EFFET FARADAY

Les divers effets d'optique non-linéaire, réunis dans le tableau 1, peuvent être étudiés à différents degrés d'approximation. C'est ainsi que de nombreux auteurs utilisent ce que l'on appelle l'approximation dipolaire électrique, c'est-à-dire ne calculent que la moyenne quantique de l'opérateur dipolaire électrique ; une telle approximation équivaut à prendre l'expression suivante pour l'indice de réfraction

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (12)$$

(où  $\epsilon$  est la permittivité électrique) et conduit en ce qui concerne les autres effets aux tenseurs qui figurent dans la 4<sup>e</sup> colonne du tableau 1.

D'autres auteurs, en vue d'effectuer une étude plus élaborée, font intervenir des opérateurs autres que le seul moment dipolaire électrique et obtiennent alors des tenseurs qui peuvent présenter une certaine analogie avec ceux que nous avons réunis dans la 5<sup>e</sup> colonne du tableau 1. Toutefois, la comparaison effectuée dans les articles A et D, entre leurs tenseurs (qui, en général, ne présentent pas l'invariance par changement de microorigine) et les nôtres, montre que ces auteurs omettent souvent, dans l'équation de propagation, des termes de même puissance - par rapport aux vecteurs d'onde - que ceux qu'ils retiennent.

Ainsi, pour l'indice de réfraction, nous avons montré dans l'article A que l'expression habituelle

$$n = \sqrt{\epsilon \mu} \quad (13)$$

(où  $\mu$  est la perméabilité magnétique), obtenue à partir d'une approximation en principe meilleure que l'approximation dipolaire conduisant à (12), est en réalité incorrecte. Pour l'établir, les auteurs introduisent, dans l'équation de propagation, en partie le terme en  $\text{rot } \mathbf{M}_b^{(1)}$  qui conduit à un terme en  $\mathbf{k} \otimes \mathbf{k} \otimes \mathbf{E}$  et omettent l'influence des moments dipolaire, quadrupolaire, octupolaire électriques et quadrupolaire magnétique ainsi que d'une partie du moment magnétique qui comportent aussi des termes en  $\mathbf{k} \otimes \mathbf{k} \otimes \mathbf{E}$ . Si l'on tient compte de l'ensemble de ces termes, on doit substituer à l'expression ci-dessus l'expression

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon}{(1 - \xi - \xi_c)}} \quad (14)$$

où la somme  $\xi + \xi_c$  obtenue dans l'article A est invariante par changement d'origine.

De même, pour l'effet FARADAY, la comparaison générale (cf article D) fournit les résultats suivants. L'approximation dipolaire conduit, pour un milieu isotrope, à la forme suivante de la constante de VERDET

$$V = - \frac{\omega^2 n}{2c} \frac{\eta}{1+\alpha} \quad (15)$$

La valeur de  $\eta$  a été établie par GROENEWEGE [31] et par SMET [61] et rappelée dans l'article C (C-28-d). Si l'on effectue le calcul jusqu'à l'ordre 2 du développement multipolaire l'expression de la constante de VERDET devient

$$V = - \frac{\omega^2 n}{2c} \left( \frac{\eta}{1+\alpha} + \zeta \mu_c \right) \quad (16)$$

en notant

$$\mu_c = \frac{1}{1 - \xi - \xi_c} \quad (17)$$

Dans l'article D, nous avons mis en évidence que  $\zeta$  est la somme d'un terme  $\zeta^{Sm}$  (cf D-32-a) - provenant partiellement de la moyenne quantique du moment dipolaire magnétique - et d'un terme  $\zeta'$  (cf D-32-b) - provenant des moyennes quantiques des moments dipolaire, quadrupolaire, octopolaire électriques et dipolaire, quadrupolaire magnétiques. Seul le terme  $\zeta^{Sm}$  a été pris en considération par les auteurs précédents [31, 61].

La même comparaison effectuée sur les résultats obtenus par LOCQUENEUX [43] pour l'effet COTTON-MOUTON montre que cet auteur ne tient pas compte de termes analogues à ceux figurant dans  $\zeta'$ .

Le défaut mentionné ci-dessus provient de l'usage d'une approximation d'ordre supérieur qui est effectuée d'une manière manquant de cohérence. L'examen du processus suivi par les auteurs en cause montre que c'est l'utilisation des notions d'excitations électrique et magnétique - liées, rappelons-le, à la séparation dans (3) des moments électriques et magnétiques -, qui les incite à appliquer un développement d'ordre supérieur de manière incomplète. C'est seulement en regroupant les densités de polarisation électrique et magnétique que l'on peut le mieux opérer de manière cohérente.

## B - DEFINITION POSSIBLE DES NOTIONS D'EXCITATIONS ELECTRIQUE ET MAGNETIQUE

### (DANS LE CAS DYNAMIQUE)

Il est intéressant d'examiner maintenant les conséquences du regroupement des termes électriques et magnétiques sur les notions d'excitations électrique et magnétique. L'examen du passage des équations (1-c, 1-d) aux équations (3-a, 3-b) montre que l'apparition des notions d'excitations électrique et magnétique dans la formulation "polarisations"

résulte de l'intervention d'un même vecteur  $\mathcal{P}$ , par sa divergence dans l'équation (1-d) et par sa dérivée temporelle dans l'équation (1-c), et de celle du vecteur  $\mathcal{M}$  par son rotationnel dans l'équation (1-c).

Dans la formulation "charges et courants" (équations 5-a, 5-b) ces vecteurs excitations (2-a, 2-b) n'interviennent pas. Toutefois, nous avons noté précédemment, dans le paragraphe (II-2 - A), que la densité de charge de polarisation  $\rho_p$  peut être exprimée en fonction de la polarisation  $\mathcal{P}$  par la relation

$$\rho_p = - \operatorname{div} \mathcal{P} \quad (18)$$

On peut alors introduire une excitation électrique sans séparation des moments électriques et magnétiques (exprimée à l'aide de tenseurs invariants) si l'on arrive à déterminer un vecteur  $\mathcal{N}$  possédant les deux propriétés suivantes

$$\mathbf{j}_p = \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial t} \quad (19)$$

$$\rho_p = - \operatorname{div} \mathcal{P} = - \operatorname{div} \mathcal{N} \quad (20)$$

Les équations ci-dessus ne définissent encore  $\mathcal{N}$  que par sa dérivée temporelle et sa divergence. Profitant de cette indétermination partielle, nous allons montrer que la relation (20) peut être satisfaite dans le cas des phénomènes induits dynamiques, c'est-à-dire lorsque les pulsations des champs monochromatiques sont telles que

$$\omega = \sum_{j=1}^p \epsilon_j \omega_j \neq 0 \quad (21)$$

En effet, la relation constitutive (II-10-b) exprimant  $\mathbf{j}_p$  et l'équation (19) permettent d'écrire

$$\operatorname{div} \frac{\partial \Pi}{\partial t} = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{\epsilon_1 \dots \epsilon_p} \left( \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_1 \dots \epsilon_p} + \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\epsilon}_1 \dots \bar{\epsilon}_p}^* \right) \vdots$$

$$\otimes \left( \sum_{j=1}^p -i \epsilon_j \mathbf{k}_j \right) \otimes \left( \sum_{j=1}^p \mathbf{A}_{\alpha_j}^{\epsilon_j} \exp \left[ -i \epsilon_j (\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R} - \omega_j t) \right] \right) \quad (22)$$

D'autre part, en dérivant par rapport au temps l'équation (II-10-a) qui exprime la densité de charge de polarisation  $\rho_p$  et en tenant compte de (18), nous avons

$$\operatorname{div} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = - \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{\epsilon_1 \dots \epsilon_p} \left( \beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_1 \dots \epsilon_p} + \beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\epsilon}_1 \dots \bar{\epsilon}_p}^* \right) \vdots$$

$$\left( \sum_{j=1}^p i \epsilon_j \omega_j \right) \left( \sum_{j=1}^p \mathbf{A}_{\alpha_j}^{\epsilon_j} \exp \left[ -i \epsilon_j (\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R} - \omega_j t) \right] \right) \quad (23)$$

L'équation (20) permet d'écrire

$$\operatorname{div} \frac{\partial \Pi}{\partial t} = \operatorname{div} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} \quad (24)$$

Pour que l'équation (24) soit vérifiée quels que soient le temps et les champs appliqués, il suffit d'identifier, dans (22) et (23), les termes qui font intervenir les mêmes exponentielles, c'est-à-dire les termes tels que  $\omega$  ait la même valeur. D'où l'on a \*

$$\sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{\omega} \sum_{\epsilon_1 \dots \epsilon_p} \left( \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_1 \dots \epsilon_p} + \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\epsilon}_1 \dots \bar{\epsilon}_p}^* \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^p -i \epsilon_j \mathbf{k}_j \right) =$$

$$- \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p=1}^{\mu} \sum_{\omega} \sum_{\epsilon_1 \dots \epsilon_p} \left( \beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_1 \dots \epsilon_p} + \beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\epsilon}_1 \dots \bar{\epsilon}_p}^* \right) \left( \sum_{j=1}^p i \epsilon_j \omega_j \right) \quad (25)$$

---

\* Les termes dans les deux membres de l'équation (25) sont bien de même rang puisque  $\Omega$  est un tenseur de rang  $(p+1)$  et  $\beta$  un tenseur de rang  $p$ .

en notant  $\Sigma^\omega$  les sommes telles que la pulsation résultante qui y figure soit constante, c'est-à-dire telles que  $\omega$  soit constant. Compte tenu de la forme du second membre de l'équation, cette identification n'est possible que si  $\omega$  est non nul.

La relation (25) permet donc, dans le cas des phénomènes pour lesquels  $\omega$  est différent de zéro, de trouver un vecteur  $\Pi$  qui satisfait les relations (19) et (20). Il suffit de prendre

$$\Pi = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_p = 1}^{\mu} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{\epsilon_1 \dots \epsilon_p} \left( \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_1 \dots \epsilon_p} + \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\epsilon}_1 \dots \bar{\epsilon}_p} \right) \cdot \vdots$$

$$\left( \frac{1}{\sum_{j=1}^p \epsilon_j \omega_j} \right) \otimes_{j=1}^p \mathbf{A}_{\alpha_j}^{\epsilon_j} \exp \left[ -i \epsilon_j (\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R} - \omega_j t) \right] \quad (26)$$

On note  $\Sigma'$  toutes les sommations possibles, sauf celles qui correspondent à  $\omega$  nul. Rappelons que le vecteur  $\Pi$  est alors exprimé à l'aide de tenseurs invariants puisque nous avons démontré, dans l'article B, que les tenseurs  $\Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\epsilon_1 \dots \epsilon_p}$  sont invariants par changement de micro-origine.

Ainsi, en utilisant l'indétermination qui existe sur  $\Pi$ , qui n'est défini que par sa dérivée temporelle et par sa divergence, nous avons pu trouver un vecteur  $\Pi$  qui satisfasse à la fois aux équations (19) et (20). Il est alors possible, en posant

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \Pi \quad (27-a)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} \quad (27-b)$$

d'écrire les équations (5-a, 5-b) sous la forme (3-a, 3-b) c'est-à-dire de garder une notion d'excitation électrique sans que celle-ci soit nécessairement liée à la séparation des moments électriques et magnétiques. Ceci revient, selon les indications de CASIMIR [13] rappelées dans le paragraphe **III- 1 - A** à choisir dans les équations (4), un vecteur  $\mathbf{a}$  de la forme

$$\mathbf{a} = c \int \mathcal{M} dt \quad (28)$$

### C - COMMENTAIRES SUR LES NOTIONS D'EXCITATIONS

Dans le cas des phénomènes dynamiques induits par une onde monochromatique, nous avons vu que le regroupement des termes de même puissance par rapport aux vecteurs d'onde nécessite la non-séparation des moments électriques et magnétiques. Ceci conduit à une seule définition possible de l'excitation électrique qui rend compte à la fois des densités de polarisation électrique et magnétique, tandis que la notion d'excitation magnétique est confondue avec celle de champ magnétique (à un facteur  $\frac{1}{\mu_0}$  près dans le système M.K.S.A.). On sait que l'égalité de  $\mathbf{H}$  et de  $\mathbf{B}$  est déjà préconisée par LANDAU et LIFCHITZ [4] et, à leur suite, par d'autres auteurs (voir par exemple [2, 3, 35]) en raison de l'ordre de grandeur des valeurs numériques, mais nous considérons que notre résultat est plus général et met en évidence que, pour des raisons conceptuelles, la distinction entre  $\mathbf{H}$  et  $\mathbf{B}$  n'a pas lieu d'être effectuée pour les milieux diamagnétiques. L'excitation électrique ainsi définie est d'ailleurs plutôt une excitation magnétoélectrique. Cette façon de définir les excitations est inhabituelle, mais c'est la seule qui permette le regroupement commode des termes de même puissance par rapport aux vecteurs d'onde. De plus, elle permet bien de rendre compte des résultats expérimentaux, car l'étude de propagation menée à partir des relations (27) conduit bien évidemment à une équation identique à (11). Cette étude de propagation met en évidence que la notion d'excitation électrique apparaît alors à titre d'intermédiaire, puisque c'est  $\mathbf{j}_p = \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t}$  et

$\rho_p = - \operatorname{div} \mathbf{\Pi}$ , et non  $\mathbf{\Pi}$ , qui interviennent dans les équations de MAXWELL (5-a, 5-b) et les relations constitutives (II-10). Ainsi la formulation implicitement utilisée pour une comparaison avec l'expérience est la formulation "charges et courants". C'est probablement dans le but d'avoir des expressions formelles identiques pour l'ensemble des phénomènes, aussi bien induits que permanents, statiques que dynamiques, que l'on étudie les phénomènes induits dynamiques à l'aide des notions d'excitations.

A partir du dénombrement des variables, (cf parag. **III-1-A** et **B**) un autre argument peut être avancé en faveur du traitement des phénomènes induits dynamiques à l'aide de la formulation "charges et courants" ; nous avons rassemblé dans le tableau 2 (dans le cas où les densités de charge et de courant libres sont nulles), les nombres d'équations, d'inconnues et de relations constitutives qui interviennent dans l'une ou l'autre formulation. Tant que le critère d'invariance n'est pas utilisé, les fonctions  $\mathbf{f}_1$  et  $\mathbf{f}_2$  présentent une part d'arbitraire liée au choix opéré pour le vecteur  $\mathbf{a}$  dans les équations (4) tandis que la fonction  $\mathbf{g}_1$  n'en comporte pas. Le dénombrement des variables montre que la formulation "polarisations" comporte 12 variables tandis que celle à l'aide des charges et des courants n'en comporte que 9. On peut considérer que l'arbitraire qui existe dans la formulation "polarisations" provient au moins en partie d'un trop grand nombre de variables et non d'un nombre insuffisant d'équations puisque la formulation "charges et courants" qui comporte moins de variables rend plus commodément compte d'un certain nombre de phénomènes expérimentaux.

Un dernier argument peut être apporté en faveur de la formulation "charges et courants". Si l'on veut traiter les phénomènes produits par des ondes non monochromatiques, la généralisation des relations constitutives des densités de charge et de courant de polarisation est assez simple à réaliser (cf appendice  $\beta$ ).

VARIABLES ET EQUATIONS INTERVENANT DANS L'ETUDE  
DE PROPAGATION

Formulation	Equations	Nombre d'équations	Inconnues	Relations Supplémentaires (dites constitutives)	Nombre de relations supplément.	Equations de contrainte
"Polarisations"	$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	6	$\mathbf{E}, \mathbf{B}, \mathbf{D}, \mathbf{H}$	$\mathbf{D} = \mathbf{f}_1(\mathbf{E}, \mathbf{B})$ $\mathbf{H} = \mathbf{f}_2(\mathbf{E}, \mathbf{B})$	6	$\text{div } \mathbf{D} = 0$
	$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$					soit 12 inconnues
"Charges et courants"	$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	6	$\mathbf{E}, \mathbf{B}, \mathbf{j}_p$	$\mathbf{j}_p = \mathbf{g}_1(\mathbf{E}, \mathbf{B})$ $\rho_p = \mathbf{g}_2(\mathbf{E}, \mathbf{B})^*$	3	$\text{div } \mathbf{E} = \rho_p$
	$\text{rot } \mathbf{B} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{j}_p \right)$					soit 9 inconnues

\* La relation qui exprime  $\rho_p$  n'est pas véritablement une relation supplémentaire car  $\mathbf{j}_p$  et  $\rho_p$  sont liés

par l'équation  $\text{div } \mathbf{j}_p + \frac{\partial \rho_p}{\partial t} = 0$



TABEAU 2

**ÉLECTROMAGNÉTISME.** — *Sur l'usage des notions d'excitations dans l'étude des phénomènes électromagnétiques dépendant du temps.* Note (\*) de **Chantal Duprez-Quesnoit** et **Jacques Tillieu**, présentée par Raymond Daudel.

Dans un article précédent [1], nous avons introduit, pour décrire tous les phénomènes électromagnétiques dépendant du temps, un tenseur global invariant par changement d'origine. Cette invariance découle de l'introduction d'une polarisation magnétoélectrique au lieu de l'habituelle polarisation magnétique. Nous examinons les conséquences de ce procédé sur la forme des équations de Maxwell et les notions d'excitations.

**ELECTROMAGNETISM.** — *On Use of Excitation Notions in the Study of Time-Dependent Electromagnetic Phenomena.*

*In a previous paper [Int. J. Quantum Chemistry, 17, (1980) p. 155], attempting to characterize all time-dependent electromagnetic phenomena, we introduced a global tensor invariant in an origin change. This invariance results from the introduction of a magnetoelectric polarization instead of the conventional magnetic polarization. We investigate the results of this process on the form of Maxwell's equations and on the excitation notions.*

I(a) Les équations qui décrivent le comportement électromagnétique macroscopique d'un milieu matériel ont été établies par Maxwell: le plus souvent, elles sont écrites sous une forme qui comporte quatre vecteurs, les champs électrique et magnétique  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$  et les excitations  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$ . Nous nous intéressons ici aux équations qui relient les excitations aux « termes de source », densité de charge libre  $\rho_l$  et densité de courant libre  $\mathbf{j}_l$ , soit :

$$(1) \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_l, \quad \nabla \wedge \mathbf{H} = c^{-1} (\dot{\mathbf{D}} + \mathbf{j}_l).$$

(b) Le but d'une théorie moléculaire de la matière est d'expliquer, si possible de calculer, les propriétés macroscopiques à partir des grandeurs microscopiques et des équations régissant leur évolution. Par exemple, on cherche à « établir » les équations de Maxwell à partir des équations de Lorentz qui décrivent l'interaction entre particules chargées en mouvement et deux champs microscopiques  $\mathbf{e}$  et  $\mathbf{b}$ . En ne considérant que les équations microscopiques correspondant aux équations (1), on a ainsi :

$$(2a) \quad \nabla \cdot \mathbf{e} = \sum_j e_j \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}),$$

$$(2b) \quad \nabla \wedge \mathbf{b} = c^{-1} [\dot{\mathbf{e}} + \sum_j e_j \dot{\mathbf{r}}_j \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r})],$$

( $\mathbf{r}_j$  indique la position de la charge  $e_j$  par rapport à une origine 0).

Pour tenir compte de l'existence de « molécules » possédant des propriétés « individuelles » (par exemple, des moments multipolaires électriques), on repère une molécule  $k$  par le vecteur  $\mathbf{R}_k = \mathbf{0}\mathbf{0}_k$ , où  $\mathbf{0}_k$  est une origine arbitrairement choisie dans la molécule  $k$  (appelée microorigine [1]); la situation, dans la molécule  $k$ , d'une charge  $e_i$  lui appartenant est décrite par le vecteur :

$$(3) \quad \rho_{ki} = \mathbf{r}_{ki} - \mathbf{R}_k.$$

Les faibles dimensions moléculaires permettent de développer les seconds membres de (2) en série de puissances de  $\rho_{ki}$ , de sorte que l'on peut écrire :

$$(4a) \quad \nabla \cdot \mathbf{e} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_k \sum_i (-1)^n e_{ki} (n!)^{-1} (\otimes^n \rho_{ki}) \cdot (\otimes^n \nabla_r) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{r}),$$

$$(4b) \quad \nabla \wedge \mathbf{b} = c^{-1} \left[ \mathbf{e} + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_k \sum_i (-1)^n e_{ki} (n!)^{-1} (\hat{\mathbf{p}}_{ki} + \hat{\mathbf{R}}_k) \otimes (\otimes \rho_{ki}) \dot{\vdots} (\otimes \nabla_r) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{r}) \right].$$

$\otimes \mathbf{v}$  désigne le produit tensoriel  $\mathbf{v} \otimes \mathbf{v} \dots \otimes \mathbf{v}$  à  $n$  facteurs; le symbole  $\dot{\vdots}$  indique une contraction sur  $n$  indices tensoriels.

Si l'on effectue sur les équations (4), une moyenne de nature statistique (définie plus ou moins différemment suivant les auteurs ([2] à [5]) et notée  $\{ \}$ ), on aboutit aux équations macroscopiques :

$$(5) \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho_p + \rho_l, \quad \nabla \wedge \mathbf{B} = c^{-1} (\dot{\mathbf{E}} + \mathbf{j}_p + \mathbf{j}_l),$$

où  $\rho_l$  et  $\mathbf{j}_l$  représentent respectivement les densités de charge et de courant libres et où l'on a introduit les densités de charge et de courant de polarisation  $\rho_p$  et  $\mathbf{j}_p$ , définies à partir des densités de moment multipolaire électrique  $\mathbf{P}^{(n)}$  et magnétoélectrique  $\Lambda^{(n)}$  par les relations :

$$(6a) \quad \rho_p = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \otimes \nabla \dot{\vdots} \mathbf{P}^{(n)},$$

$$(6b) \quad \mathbf{j}_p = c \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \otimes \nabla \dot{\vdots} \Lambda^{(n)} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \otimes \nabla \dot{\vdots} \{ \hat{\mathbf{R}}_k \otimes \mu_{e,k}^{(n)} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{r}) \}.$$

Les tenseurs  $\mathbf{P}^{(n)}$  de rang  $n$  et  $\Lambda^{(n)}$  de rang  $n+1$  sont respectivement obtenus comme moyenne statistique des multipôles moléculaires électrique  $\mu_{e,k}^{(n)}$  et magnétoélectrique  $\lambda_k^{(n)}$  :

$$(7) \quad \mu_{e,k}^{(n)} = \sum_i e_{ki} (n!)^{-1} \otimes \rho_{ki}, \quad \lambda_k^{(n)} = \sum_i e_{ki} c^{-1} (n!)^{-1} \hat{\mathbf{p}}_{ki} \otimes (\otimes \rho_{ki}).$$

(c) Il convient de remarquer que la manière, résumée ci-dessus, d'effectuer le passage des équations microscopiques (4) aux équations macroscopiques (5) et (6) n'est pas conforme au procédé le plus couramment rencontré dans la littérature mais a pour premier intérêt de découler très directement de la forme de (4). En général, les auteurs effectuent, dans l'équation (4b), une séparation entre moments moléculaires électriques et magnétiques, ce qui leur permet d'introduire des densités de polarisation électrique et magnétique,  $\mathcal{P}$  et  $\mathcal{M}$  puis les excitations par les relations :

$$(8) \quad \mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathcal{P}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{B} - \mathcal{M}.$$

Les vecteurs  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{H}$  obéissent alors aux équations (1), ce qui peut paraître satisfaisant. Toutefois, une critique d'ordre épistémologique peut être soulevée à l'encontre de ce procédé qui revient à modifier l'écriture des équations microscopiques de manière à obtenir les équations macroscopiques que l'on veut « établir » à partir de ces mêmes équations microscopiques.

II(a) Dans les relations ci-dessus (2, 4, 5, 8), ce sont les champs totaux qui interviennent et non les champs appliqués expérimentalement au milieu (souvent appelés champs extérieurs). D'autre part, aucune distinction n'est faite entre moments multipolaires permanents et moments induits. Cette distinction apparaît lorsqu'on cherche à caractériser la manière dont un milieu matériel réagit à l'action de champs électromagnétiques appliqués.

Pour cela, dans l'approximation dite du « champ appliqué », qui est la seule que nous considérons dans cette Note, on développe en général, les polarisations en série des

puissances des champs appliqués et de leurs dérivées spatiales et temporelles. Dans ces développements, figurent des coefficients tensoriels, appelés coefficients matériels (par exemple, les polarisabilités électrique et magnétique) que l'on peut déterminer par un calcul de moyennes quantiques portant sur des opérateurs multipolaires (voir par exemple [6] à [9]).

(b) Lorsque ces opérateurs sont les multipôles électriques et magnétiques, certains des coefficients matériels obtenus ne sont pas invariants sous l'effet d'un changement de la microorigine arbitrairement choisie dans la molécule ou la maille cristalline ([9], [10]). Par contre, nous avons pu montrer [1] que l'usage des moments multipolaires magnétoélectriques permet d'obtenir des développements de  $\rho_p$  et  $\mathbf{j}_p$  dans lesquels figurent des coefficients matériels qui ont la propriété intéressante d'être tous invariants par changement de microorigine.

(c) L'usage des moments magnétoélectriques a également l'avantage d'assurer un regroupement « automatique », donc sûr, des termes de même ordre par rapport aux vecteurs d'onde, et de permettre ainsi l'introduction cohérente des diverses approximations que l'on peut utiliser dans l'étude de divers phénomènes ([10], [11]).

III (a) La forme (5) des équations de Maxwell, à laquelle nous aboutissons en utilisant les moments magnétoélectriques, est inhabituelle essentiellement parce qu'elle remplace les notions d'excitations par celles de densités de charge et de courant de polarisation. Ce changement ne présente aucun inconvénient théorique car il est possible de montrer, en étudiant la propagation d'une onde à travers le milieu matériel, que la nouvelle formulation permet une interprétation des phénomènes observés aussi satisfaisante que celle obtenue à partir de la forme habituelle des équations de Maxwell.

(b) Si les résultats [1] que nous avons résumés conduisent à envisager pour les phénomènes dépendant du temps le remplacement des notions d'excitations  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{H}$ , on peut aussi les maintenir partiellement. Pour cela, on établit l'existence d'un vecteur  $\mathbf{\Pi}$  que l'on peut exprimer à l'aide de coefficients matériels invariants mentionnés plus haut et tel que l'on ait :

$$(9) \quad \rho_p = -\nabla \cdot \mathbf{\Pi}, \quad \mathbf{j}_p = \dot{\mathbf{\Pi}}$$

Il est alors possible de réintroduire au moins une notion d'excitation électrique et d'écrire les équations (5) sous la forme (1) à l'aide des définitions :

$$(10) \quad \mathbf{D}' = \mathbf{E} + \mathbf{\Pi}, \quad \mathbf{H}' = \mathbf{B}$$

On peut remarquer d'une part que  $\mathbf{D}$  serait alors mieux nommé excitation magnétoélectrique, d'autre part que l'identification entre l'excitation et le champ magnétique a déjà été effectuée par L. Landau et E. Lifchitz [12], pour les fréquences optiques.

L'introduction des nouvelles excitations est liée à l'arbitraire qui existe dans leur définition [13], puisque les couples  $(\mathbf{D}, \mathbf{H})$ ,  $(\mathbf{D}', \mathbf{H}')$  obéissent aux mêmes équations si l'on a :

$$(11) \quad \mathbf{D}' = \mathbf{D} + \nabla \wedge \mathbf{a}, \quad \mathbf{H}' = \mathbf{H} + c^{-1} \dot{\mathbf{a}}.$$

Le choix proposé ici équivaut à passer des excitations habituelles aux excitations (10) grâce au vecteur :

$$\mathbf{a} = c \int \mathcal{M} dt$$

IV. Si l'on remarque que la notion d'excitation magnétoélectrique (définie grâce à l'introduction du vecteur  $\Pi$ ) ne joue pas un rôle fondamental, puisque tous les phénomènes peuvent être interprétés à l'aide des notions de densités de charge et de courant de polarisation  $\rho_p$  et  $\mathbf{j}_p$ , où le vecteur  $\Pi$  n'intervient que par ses dérivées [voir les équations (9)], on peut conclure que le remplacement des moments magnétiques par les moments magnétoélectriques et celui, corrélatif des excitations par les densités de charge et de courant de polarisation, sont avantageux, dans le cas des phénomènes dépendant du temps, puisqu'ils permettent d'introduire des tenseurs matériels invariants sous l'effet d'un changement de microorigine, et conduisent avec sûreté à un développement cohérent par rapport aux vecteurs d'onde.

(\*) Remise le 28 juin 1982, acceptée le 20 septembre 1982.

- [1] C. DUPREZ-QUESNOIT et J. TILLIEU, *Int. J. Quantum Chemistry*, 17, 1980, p. 155.
- [2] H. A. LORENTZ, *The Theory of Electrons*, Dover, New York, 1952.
- [3] L. ROSENFELD, *Théorie des électrons*, Hermann, Paris, 1951.
- [4] P. MAZUR, B. R. A. NIJBOER, *Physica*, 19, 1953, p. 971.
- [5] S. R. DE GROOT, *The Maxwell Equations*, North Holland, 1969.
- [6] H. EYRING, L. J. WALTER et G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, Wiley, New York, 1954.
- [7] N. BLOEMBERGEN, *Nonlinear Optics*, W. A. Benjamin, 3<sup>e</sup> édition, 1977.
- [8] M. KARPLUS et H. J. KOLKER, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1493.
- [9] P. SMET, *Int. J. Quantum Chemistry*, 3, 1969, p. 417.
- [10] C. DUPREZ-QUESNOIT, *Comptes rendus*, 284, série B, 1977, p. 283.
- [11] C. DUPREZ-QUESNOIT, *Int. J. Quantum Chemistry*, 19, 1981, p. 191.
- [12] L. LANDAU et E. LIFCHITZ, *Électrodynamique des milieux continus*, Mir, Moscou, 1969.
- [13] H. CASIMIR, *Polarisation, Matière et Rayonnement*, P.U.F., Paris, 1969, p. 185.

*Laboratoire de Physique théorique,  
Université des Sciences et Techniques de Lille,  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.*

## CHAPITRE 3

### PHÉNOMÈNES INDÉPENDANTS DU TEMPS

Ainsi, dans les chapitres précédents, nous avons établi que la formulation "charges et courants" semble plus adaptée que la formulation "polarisations" à l'interprétation correcte des faits expérimentaux dans le cas de phénomènes induits dans un milieu diamagnétique, et dépendant du temps. Il nous reste à examiner ce qu'il en est pour les phénomènes induits indépendants du temps qui sont produits lorsque les champs sont statiques. Nous n'examinerons pas ici les phénomènes pseudostatiques, où l'effet indépendant du temps est obtenu, à partir de champs dynamiques appliqués, par compensation des fréquences. La rectification optique, induite par un champ monochromatique, est un exemple d'un tel cas.

Dans ce chapitre, nous établissons dans le cas des phénomènes induits statiques, une relation entre les composantes de l'opérateur magnétoélectrique. Nous examinons ensuite la conséquence de cette relation sur la forme des équations de MAXWELL. Puis, en rappelant comment s'effectue la mise en évidence expérimentale des phénomènes indépendants du temps, nous pouvons choisir quelle est la formulation la plus adaptée dans ce cas.

#### A - RELATION ENTRE LES COMPOSANTES DU MOMENT MAGNETOELECTRIQUE D'ORDRE $n$ INDEPENDANT DU TEMPS

Compte tenu de la forme de l'hamiltonien rappelée précédemment (I-16) et de la relation de commutation entre les opérateurs position et impulsion, le commutateur de l'hamiltonien et du multipôle électrique

d'ordre (n+1) est exprimé par une somme d'opérateurs magnétoélectriques

$$\begin{aligned}
 \left[ H, \mu_{e, v_0}^{(n+1)} v_1 \dots v_n \right] &= -i\hbar \sum_i \frac{e_i}{2m_i} \frac{1}{(n+1)!} \sum_{j=0}^n \left[ \left( p_i - \frac{e_j A}{c} \right) v_j, \right. \\
 &\quad \left. \rho_{v_1}^i \dots \rho_{v_{j-1}}^i \rho_{v_0}^i \rho_{v_{j+1}}^i \dots \rho_{v_n}^i \right] \\
 &= -\frac{i\hbar c}{(n+1)} \sum_{j=0}^n \lambda_{v_j v_1 \dots v_{j-1} v_0 v_{j+1} \dots v_n}^{(n)} \quad (29)
 \end{aligned}$$

Or, dans le cas de phénomènes indépendants du temps, la moyenne quantique de cet opérateur est nulle car

$$\langle \psi^{(0)} | \left[ H, \mu_e^{(n+1)} \right] | \psi^{(0)} \rangle = -i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi^{(0)} | \mu_e^{(n+1)} | \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (30)$$

On en déduit donc dans ce cas la valeur nulle de la somme des (n+1) composantes de la moyenne quantique du moment magnétoélectrique d'ordre n, obtenues à partir de l'une d'elles par permutation entre l'indice repérant l'opérateur impulsion et un des indices relatifs aux n opérateurs position

$$\sum_{j=0}^n \langle \psi | \lambda^{(n)} | \psi \rangle_{v_j v_1 \dots v_{j-1} v_0 v_{j+1} \dots v_n} = 0 \quad (31)$$

On démontre ainsi une relation que nous appelons de "contrainte" et qui réduit le nombre de composantes indépendantes des moments magnétoélectriques. Bien que nous ne nous préoccupions pas dans ce travail des phénomènes permanents, il est intéressant de noter que la relation de contrainte est valable pour les moyennes quantiques permanentes du type  $\langle \psi^{(0)} | \lambda^{(n)} | \psi^{(0)} \rangle$ . Nous avons ainsi retrouvé, par une démonstration de type quantique, une relation établie, dans le cas classique, par DURAND [24] en utilisant la propriété de conservation de l'électricité.

B - EXPRESSION DES EQUATIONS DE MAXWELL POUR LES PHENOMENES INDEPENDANTS

DU TEMPS

Le courant de polarisation, si on ne tient pas compte du terme où intervient  $R_k$ , a pour expression

$$j_p = \sum_{n=0}^{\infty} c (-1)^n (\otimes \nabla)^n \Lambda^{(n)} \quad (32)$$

La densité de polarisation multipolaire magnétoélectrique  $\Lambda^{(n)}$  est définie à partir des moments magnétoélectriques à l'aide d'une relation du type (II-5), c'est-à-dire que les composantes de la densité de polarisation magnétoélectrique  $\Lambda^{(n)}$  satisfont la même relation de contrainte (31) que les moments magnétoélectriques

$$\sum_{j=0}^n \Lambda_{v_j v_1 \dots v_{j-1} v_0 v_{j+1} \dots v_n}^{(n)} = 0 \quad (33)$$

Nous allons examiner l'influence de cette relation sur la forme (32) du courant de polarisation. Ce dernier peut être écrit \*

$$j_{p, v_0} = c \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \partial_{v_1} \dots \partial_{v_n} \frac{1}{(n+1)} (n \Lambda_{v_0 v_1 \dots v_n}^{(n)} + \Lambda_{v_0 v_1 \dots v_n}^{(n)}) \quad (34)$$

ou, en vertu de la relation (33)

$$j_{p, v_0} = c \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \partial_{v_1} \dots \partial_{v_n} \frac{1}{(n+1)} \times \sum_{j=1}^n ( \Lambda_{v_0 v_1 \dots v_n}^{(n)} - \Lambda_{v_j v_1 \dots v_{j-1} v_0 v_{j+1} \dots v_n}^{(n)} ) \quad (35)$$

---

\* Nous enlevons  $n = 0$  de la sommation car  $\langle \Lambda^{(0)} \rangle^{(0)} = 0$

La densité de courant de polarisation est donc exprimée en fonction de la partie antisymétrique du tenseur magnétoélectrique, c'est-à-dire qu'il est possible de faire apparaître le moment magnétique

$$\mathcal{M}_{b,s}^{(n)} v_2 \dots v_n = - \frac{n}{(n+1)} \epsilon_{sv_0 v_1} \Lambda_{v_0 v_1 v_2 \dots v_n}^{(n)} \quad (36)$$

Compte tenu de la définition (II-1) de l'opérateur magnéto-électrique, il existe une symétrie tensorielle pour les indices  $v_1 \dots v_n$  du tenseur  $\Lambda_{v_0 v_1 \dots v_n}^{(n)}$

$$\Lambda_{v_0 v_1 v_2 \dots v_n}^{(n)} = \Lambda_{v_0 v_2 v_1 \dots v_n}^{(n)} = \Lambda_{v_0 v_1 v_3 v_2 \dots v_n}^{(n)} = \dots \quad (37)$$

L'expression (35) du courant de polarisation peut alors être écrite, compte tenu de (36) et (37)

$$j_{p,v_0} = c \epsilon_{v_0 v_1 s} \partial_{v_1} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \partial_{v_2} \dots \partial_{v_n} \mathcal{M}_{b,s}^{(n)} v_2 \dots v_n \quad (38)$$

c'est-à-dire que, dans le cas de phénomènes statiques, on retrouve la forme traditionnelle de l'équation de MAXWELL

$$\text{rot } \mathbf{B} = \text{rot } \mathcal{M} + \frac{\mathbf{j}_\ell}{c} \quad (39)$$

L'autre équation conserve la même forme que dans le cas dynamique

$$\text{div } \mathbf{E} = - \text{div } \mathcal{P} + \rho_\ell \quad (40)$$

Nous n'avons pas pris en considération le terme en  $\overset{\circ}{\mathbf{R}}_k$ . Le résultat des transformations effectuées sur l'équation (II-4-b) lors du passage des équations microscopiques aux équations macroscopiques (voir par exemple [18]) montre que, si l'on tient compte de ce terme, il suffit

de compléter dans les cas indépendants du temps la polarisation magnétique par un terme de la forme

$$\ll (\otimes \nabla)^{n-1} \cdot (\mu_{e,k}^{(n)} \wedge \overset{\circ}{\mathbf{R}}_k) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \gg$$

et que l'équation macroscopique correspondante a encore la forme (39)

Ainsi, dans le cas des phénomènes induits statiques, à partir de la notion de densité de moment multipolaire magnétoélectrique, en raison d'une relation de contrainte démontrée par un calcul quantique, on retrouve la forme traditionnelle des équations de MAXWELL. Ce résultat est à relier à la possibilité de définir une susceptibilité magnétique statique invariante par changement d'origine ([66], article D), alors que, comme nous l'avons montré (article A), il n'est pas possible de définir une susceptibilité magnétique dynamique qui soit invariante par changement d'origine.

C - CHOIX D'UNE FORMULATION

Sans effectuer une étude complète des phénomènes statiques, nous pouvons faire quelques remarques rapides sur la formulation qui convient le mieux à leur étude en examinant le principe d'une mise en évidence expérimentale possible de ces phénomènes. La force exercée par un champ électrique sur un échantillon possédant la densité de moment multipolaire électrique  $\mathcal{P}_e^{(n)}$  est de la forme [23]

$$F_u = \sum_n \partial_u \int_V \mathcal{P}_e^{(n)} \partial_{v_1} \dots \partial_{v_n} E_{v_1} dv \quad (41)$$

De même pour un échantillon possédant la densité de moment multipolaire magnétique  $\mathcal{M}_b^{(n)}$ , on a [24]

$$F_u = \sum_n \partial_u \int_V \mathcal{M}_b^{(n)} \partial_{v_2} \dots \partial_{v_n} B_s dv \quad (42)$$

Dans ce cas, la formulation utilisée est une formulation "polarisations", c'est-à-dire différente de celle adoptée pour les phénomènes dépendant du temps. Une disparité est ainsi introduite dans la théorie de MAXWELL.

On peut partiellement supprimer cette disparité en utilisant la forme équivalente pour la force

$$\mathbf{F} = \int_V \rho_p \mathbf{E} \, dv + \int_S \sigma \mathbf{E} \, ds + \int_V \frac{\mathbf{j}_p \wedge \mathbf{B}}{c} \, dv + \int_S \frac{\mathbf{j}_s \wedge \mathbf{B}}{c} \, dv \quad (43)$$

Les densités de charge et de courant  $\rho_p$  et  $\mathbf{j}_p$  ont été définies antérieurement et les densités superficielles  $\sigma$  et  $\mathbf{j}_s$  ont pour valeur [64]

$$\sigma = \mathbf{n} \cdot \mathcal{P} \quad (44-a)$$

$$\mathbf{j}_s = \mathbf{n} \wedge \mathcal{M} \quad (44-b)$$

( $\mathbf{n}$  vecteur unitaire perpendiculaire à la surface de séparation dirigé du milieu vers le vide).

Ainsi, en raison de la présence des densités superficielles de charge et de courant, la formulation implicitement utilisée, même quand on emploie la formule (42), reste une formulation "polarisations". Cette formulation apparaît donc comme prépondérante dans le cas des phénomènes statiques. Comme la même formulation n'est pas utilisée dans le cas des phénomènes statiques et dynamiques, on pourrait penser qu'il n'y a pas continuité entre ces phénomènes. En fait, il n'en est rien et nous avons montré dans l'article D, à propos de la permittivité électrique et de la susceptibilité magnétique, comment peut se manifester cette continuité.

## CONCLUSION

Ayant constaté à partir des cas particuliers du pouvoir rotatoire naturel et de l'indice de réfraction qu'il est nécessaire de combiner dans certaines expressions les moments magnétiques avec les moments électriques pour obtenir des tenseurs matériels invariants par changement d'origine, nous avons entrepris de développer une méthode générale de calcul des tenseurs matériels pouvant servir à caractériser les différents effets de l'optique non-linéaire.

L'examen de la forme initiale des équations microscopiques de LORENTZ met en évidence que les moments magnétiques n'y apparaissent pas et qu'il est préférable, plus "naturel" en quelque sorte, de remplacer la notion de multipôle magnétique par celle de multipôle magnétoélectrique. Un premier avantage est constitué par la similitude de variation de ces moments magnétoélectriques et des moments électriques dans un changement d'origine à l'intérieur de la molécule alors que la variation des moments magnétiques est plus compliquée.

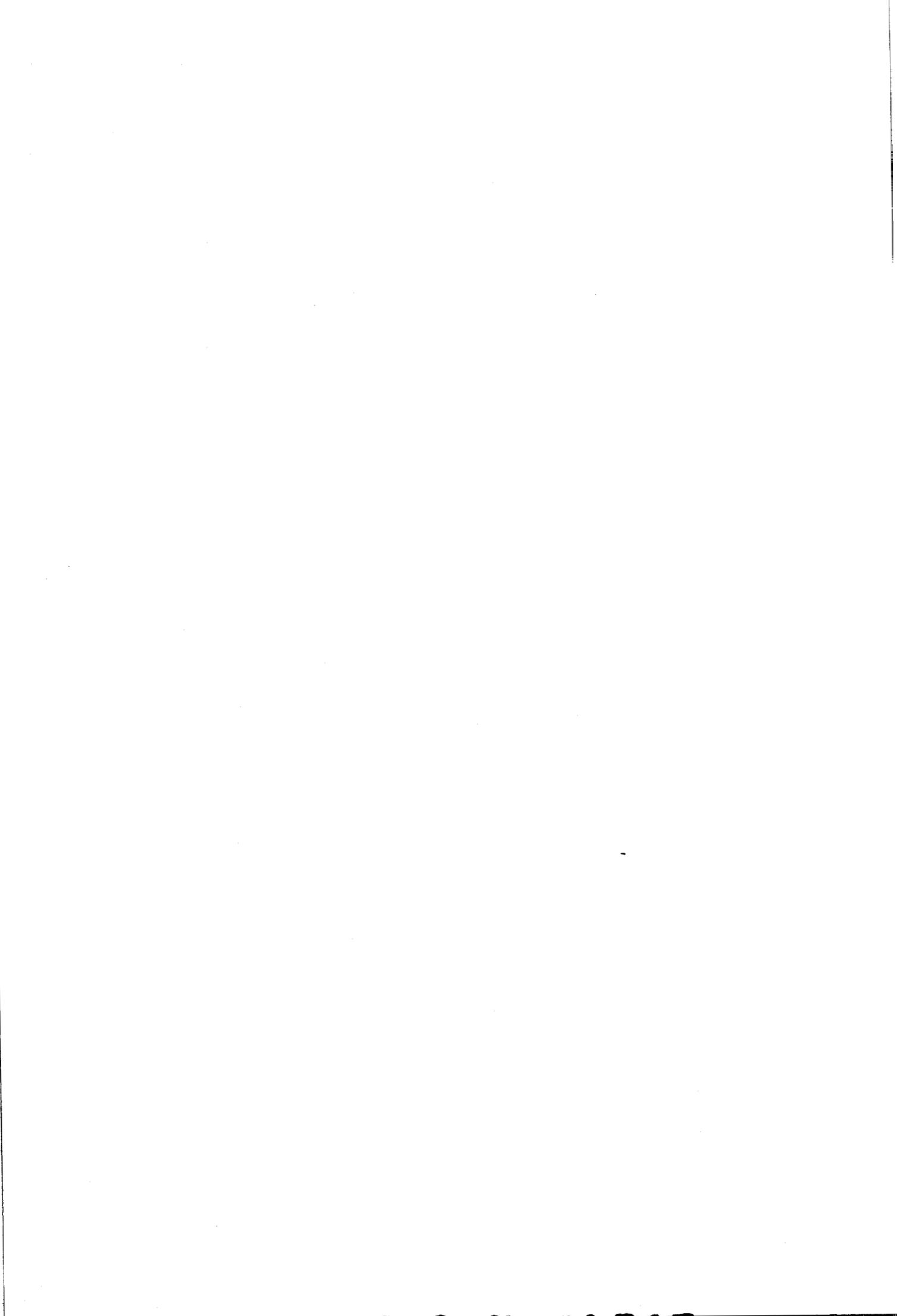
L'élaboration d'un formalisme quantique, intégrant ab initio cette notion de moment magnétoélectrique, a conduit à déterminer des tenseurs matériels caractérisant les effets d'optique non-linéaire sous une forme invariante par changement d'origine. Nous avons ensuite examiné comment il était possible, à partir de ces tenseurs globaux, d'interpréter des phénomènes particuliers et d'obtenir les "constantes" invariantes correspondantes (par exemple, la constante de VERDET pour l'effet FARADAY).

L'ensemble de ces calculs a été effectué en utilisant l'approximation dite du champ appliqué. Afin de montrer que des tenseurs invariants par changement d'origine doivent pouvoir encore être définis quand on utilise l'approximation dite du champ local, nous avons étudié le cas particulier du tenseur de giration corrigé en usant du formalisme d'ADU-GYAMFI et FELDERHOF. Il serait intéressant de prolonger ce travail dans le cas général. Cette étude nécessiterait sans doute d'examiner d'abord soigneusement la notion de champ local, puis d'élaborer un formalisme plus condensé que celui d'ADU-GYAMFI et FELDERHOF, se prêtant mieux à un examen des tenseurs matériels "corrigés" et de leur variation dans un changement d'origine.

Le remplacement des moments magnétiques par les moments magnéto-électriques conduit à une révision de la forme la plus habituelle des équations de MAXWELL, puisque cette forme est liée à l'utilisation de la notion de moment magnétoélectrique. On constate alors qu'une formulation à l'aide des notions de densité de charge et de courant de polarisation est préférable non seulement parce qu'elle permet la définition de tenseurs toujours invariants mais aussi parce qu'elle conduit à effectuer avec sûreté des développements cohérents par rapport aux puissances des vecteurs d'ondes.

Pour le cas des phénomènes indépendants du temps, l'étude des équations de MAXWELL montre qu'il est alors préférable d'utiliser la formulation à l'aide des polarisations. C'est vraisemblablement dans le but d'avoir une formulation unique pour l'étude des phénomènes induits, dépendant ou non du temps, que les études précédentes des phénomènes dans les milieux diamagnétiques ont été effectuées à l'aide de la formulation utilisant les polarisations. La faible contribution numérique des multipôles magnétoélectriques n'avait pas fait apparaître l'incohérence souvent introduite lorsque l'étude de propagation est effectuée à partir de la formulation habituelle.

Dans la mesure où la révision proposée des équations de MAXWELL met en cause les notions d'excitation (au moins, en proposant une modification de leur définition), il y aurait lieu de réexaminer les définitions corrélatives de certaines autres grandeurs électromagnétiques (par exemple, vecteur de POYNTING, vecteur impulsion électromagnétique, densité d'énergie) ainsi que la formulation des équations de passage, qui, de façon habituelle, font intervenir **D** et **H** . Ces questions difficiles ainsi soulevées pourraient faire l'objet d'un travail ultérieur.



APPENDICES



## A P P E N D I C E $\alpha$

### DÉFINITION DE LA DISPERSION SPATIALE

Pour définir les termes de dispersion spatiale et de dispersion spatiale quasi-locale, nous détaillons ici les éléments exposés par PEKAR [54] et STAHL et UHLEIN [63]. En raison des habitudes de la littérature, nous en faisons l'exposé avec la notion d'excitation et non à partir de la densité de courant de polarisation. Toutefois, l'excitation est définie à partir de la densité de polarisation magnétoélectrique (cf III-27-a).

Le terme "dispersion" est employé dans la littérature pour traduire le fait que la permittivité  $\epsilon$  est fonction de la fréquence

$$\mathbf{D}(\omega) = \epsilon(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega) \quad (1)$$

ce qui entraîne une dispersion du faisceau lumineux par réfraction

En introduisant les transformées de FOURIER

$$\epsilon(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \epsilon(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2-a)$$

$$\mathbf{D}(t) = \int_0^{\infty} \mathbf{D}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2-b)$$

et, en utilisant le théorème de convolution, on peut montrer que la relation (1) est équivalente à la relation

$$\mathbf{D}(t) = \int_{-\infty}^t \epsilon(t-t') \cdot \mathbf{E}(t') dt' \quad (3)$$

Ainsi la dépendance de la permittivité en fonction de la fréquence correspond à la capacité du milieu de réagir à l'instant  $t$  au champ appliqué à un instant différent  $t'$ . Par l'intermédiaire des bornes d'intégration dans la relation (3), on tient compte du principe de causalité : l'instant  $t'$  est antérieur à l'instant  $t$ .

La relation (3) peut être généralisée pour traduire l'effet de réponse non-locale du diélectrique [3, 4]

$$\mathbf{D}(t, \mathbf{R}) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{R}' \boldsymbol{\epsilon}(t - t', \mathbf{R}, \mathbf{R}') \cdot \mathbf{E}(t', \mathbf{R}') \quad (4)$$

Lorsque le milieu est homogène, c'est-à-dire lorsque

$$\boldsymbol{\epsilon}(t - t', \mathbf{R}, \mathbf{R}') = \boldsymbol{\epsilon}(t - t', \mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (5)$$

en utilisant à nouveau les transformées de FOURIER et le théorème de convolution, on obtient

$$\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k}) = \boldsymbol{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) \quad (6)$$

La dépendance de la permittivité par rapport au vecteur d'onde peut être dénommée "dispersion spatiale" [54] et est donc liée à la non localité de la réponse du milieu.

Si la réponse du milieu est quasi-locale, on peut remplacer le champ électrique par son développement de TAYLOR [63]. On a alors

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(t, \mathbf{R}) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{R}' \boldsymbol{\epsilon}(t - t', \mathbf{R} - \mathbf{R}') \cdot \left[ \mathbf{E}(t', \mathbf{R}) \right. \\ \left. + (\mathbf{R}' - \mathbf{R}) : (\nabla \otimes \mathbf{E}(t', \mathbf{R})) \right] \quad (7) \end{aligned}$$

c'est-à-dire si on introduit la transformée de FOURIER par rapport à  $\omega$

$$\mathbf{D}(\omega, \mathbf{R}) = \boldsymbol{\epsilon}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega, \mathbf{R}) + \boldsymbol{\Gamma}'(\omega) : (\nabla \otimes \mathbf{E}(\omega, \mathbf{R})) \quad (8)$$

avec

$$\boldsymbol{\epsilon}(\omega) = \int_0^{\infty} \int \boldsymbol{\epsilon}(t, \mathbf{R} - \mathbf{R}') e^{-i\omega t} dt d\mathbf{R}' \quad (9-a)$$

$$\boldsymbol{\Gamma}'(\omega) = \int_0^{\infty} \int \boldsymbol{\epsilon}(t, \mathbf{R} - \mathbf{R}') (\mathbf{R}' - \mathbf{R}) e^{-i\omega t} dt d\mathbf{R}' \quad (9-b)$$

$$\mathbf{E}(\omega, \mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \mathbf{E}(t, \mathbf{R}) e^{-i\omega t} dt \quad (9-c)$$

Dans le cas d'une onde monochromatique, on a

$$\mathbf{E}(\omega, \mathbf{R}) = \mathbf{E}_0 e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \delta(\omega - \omega_0) \quad (10)$$

On peut alors vérifier facilement que le tenseur  $\boldsymbol{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$ , qui intervient dans (6), est de la forme

$$\boldsymbol{\epsilon}(\omega, \mathbf{k}) = \boldsymbol{\epsilon}(\omega) + i \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\Gamma}'(\omega) \quad (11)$$

Une telle forme du tenseur  $\boldsymbol{\epsilon}$  rend compte de l'existence du pouvoir rotatoire naturel dans le milieu et correspond dans l'équation de propagation à une faible correction de l'ordre de  $\frac{a}{\lambda}$  (a dimension de la maille).

Ainsi, dans la mesure où l'on a supposé pour obtenir (11) à partir de (4), que le champ électrique au point  $\mathbf{R}'$  est peu différent de celui au point  $\mathbf{R}$ , on peut considérer que le pouvoir rotatoire naturel est un phénomène lié à la "dispersion spatiale quasi-locale d'ordre 1". De la même façon, lorsqu'on étudie la réfraction, on tient compte dans l'équation de propagation des termes d'ordre 2 par rapport aux vecteurs d'onde, aussi peut on parler dans ce cas de "dispersion spatiale quasi locale d'ordre 2".

Lorsque la longueur d'onde se rapproche de celles de certaines bandes d'absorption, il y a absorption de l'onde sans réémission [40], car l'excitation correspondante se propage de proche en proche dans le cristal (création d'un exciton), c'est-à-dire qu'on peut considérer qu'il y a transport d'énergie par un autre mécanisme que celui dû aux ondes électromagnétiques [34]. La réponse du milieu est alors non-locale. Comme l'indiquent HOPFIELD et THOMAS [34], l'expression de  $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$  est beaucoup plus compliquée et on ne peut se contenter de considérer la dispersion spatiale comme une simple correction de l'équation de propagation.

## A P P E N D I C E   $\beta$

### EXPRESSION DES DENSITÉS DE CHARGE ET DE COURANT DE POLARISATION D'ONDES NON MONOCHROMATIQUES

Le remplacement, dans le cas des moments induits dynamiques, des notions d'excitations électrique et magnétique a été proposé à partir des résultats d'un calcul effectué pour un cristal soumis à un ensemble discret d'ondes monochromatiques et conduisant aux relations constitutives des grandeurs  $\rho_p$  et  $\mathbf{j}_p$ . Il est possible de généraliser ces résultats à l'application d'ondes qui peuvent être représentées par une intégrale de FOURIER de la forme

$$\mathbf{A}(t, \mathbf{R}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{A}(\omega, \mathbf{k}) e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} d\omega d\mathbf{k} \quad (1)$$

L'amplitude de chaque onde monochromatique  $\mathbf{A}(\omega, \mathbf{k})$  est fournie par la transformée de FOURIER

$$\mathbf{A}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{A}(t, \mathbf{R}) e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} dt d\mathbf{R} \quad (2)$$

Puisqu'il n'a pas été nécessaire de poser des conditions sur les fréquences et sur les vecteurs d'onde dans le calcul quantique développé précédemment (article B), les relations (II-10) peuvent facilement être étendues au cas non monochromatique, en procédant à quelques changements de notations puisque les sommations sur les  $\epsilon_j$  ne sont plus nécessaires et peuvent être remplacées par des intégrales dans lesquelles les bornes

d'intégration variant de  $-\infty$  à  $+\infty$ . On introduit pour cela les coefficients

$$\widehat{\beta}(\omega_1 \dots \omega_p, \mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_p) = \beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p} + \beta_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\varepsilon}_1 \dots \bar{\varepsilon}_p} \quad * \quad (3-a)$$

$$\widehat{\Omega}(\omega_1 \dots \omega_p, \mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_p) = \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_p} + \Omega_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{\bar{\varepsilon}_1 \dots \bar{\varepsilon}_p} \quad * \quad (3-b)$$

Il est facile de vérifier que

$$\widehat{\beta}(\omega_1 \dots \omega_p ; \mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_p) = \widehat{\beta}^*(-\omega_1, \dots, -\omega_p ; -\mathbf{k}_1, \dots, -\mathbf{k}_p) \quad (4-a)$$

$$\widehat{\Omega}(\omega_1 \dots \omega_p ; \mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_p) = \widehat{\Omega}^*(-\omega_1, \dots, -\omega_p ; -\mathbf{k}_1, \dots, -\mathbf{k}_p) \quad (4-b)$$

Dans le cas où sont appliqués  $p$  champs non monochromatiques (le champ  $j$  d'amplitude  $\mathbf{A}_j(\omega_j, \mathbf{k}_j)$  ayant la fréquence  $\omega_j$  et le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_j$  variant de  $-\infty$  à  $+\infty$ ), les relations (II-10) prennent la forme

$$\begin{aligned} \rho_p^{(p)}(t, \mathbf{R}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \widehat{\beta}(\omega_1 \dots \omega_p, \mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_p) \prod_{j=1}^p \mathbf{A}_j(\omega_j, \mathbf{k}_j) \\ &\quad \exp \left[ -i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R} - \omega_j t) \right] \prod_{j=1}^p (d\omega_j d\mathbf{k}_j) \end{aligned} \quad (5-a)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_p^{(p)}(t, \mathbf{R}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \widehat{\Omega}(\omega_1 \dots \omega_p, \mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_p) \prod_{j=1}^p \mathbf{A}_j(\omega_j, \mathbf{k}_j) \\ &\quad \exp \left[ -i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R} - \omega_j t) \right] \prod_{j=1}^p (d\omega_j d\mathbf{k}_j) \end{aligned} \quad (5-b)$$

En utilisant les méthodes basées sur les propriétés des transformées de FOURIER et des produits de convolution [12], on peut transformer les relations (5) en

$$\rho_p^{(p)}(t, \mathbf{R}) = \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \dots \int_{-\infty}^\infty \hat{\beta}(t_1 \dots t_p; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_p) \dots \dots \prod_{j=1}^p \mathbf{A}_j(t - t_j; \mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \prod_{j=1}^p (dt_j d\mathbf{R}_j) \quad (6-a)$$

$$\mathbf{j}_p^{(p)}(t, \mathbf{R}) = \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \dots \int_{-\infty}^\infty \hat{\Omega}(t_1 \dots t_p; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_p) \dots \dots \prod_{j=1}^p \mathbf{A}_j(t - t_j; \mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \prod_{j=1}^p (dt_j d\mathbf{R}_j) \quad (6-b)$$

en introduisant les fonctions de réponse

$$\hat{\beta}(t_1 \dots t_p; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_p) = \frac{1}{(2\pi)^{4p}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\beta}(\omega_1 \dots \omega_p; \mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_p) \prod_{j=1}^p \exp[-i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R} - \omega_j t)] \prod_{j=1}^p (d\omega_j d\mathbf{k}_j) \quad (7-a)$$

$$\hat{\Omega}(t_1 \dots t_p; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_p) = \frac{1}{(2\pi)^{4p}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\Omega}(\omega_1 \dots \omega_p; \mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_p) \prod_{j=1}^p \exp[-i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{R} - \omega_j t)] \prod_{j=1}^p (d\omega_j d\mathbf{k}_j) \quad (7-b)$$

Ainsi, pour les ondes non monochromatiques, il est facile d'établir l'expression des densités de charge et de courant de polarisation en fonction des tenseurs invariants  $\hat{\beta}(\omega, \mathbf{k})$  et  $\hat{\Omega}(\omega, \mathbf{k})$ . Par contre, la détermination de la densité de polarisation magnétoélectrique  $\Pi$ , dans le cas des ondes non monochromatiques, semble difficile. En effet, dans le paragraphe **III-2 - B**, nous avons pu déterminer ce vecteur pour des ondes monochromatiques lorsque la combinaison  $\omega$  des fréquences n'est pas nulle. Or, dans les intégrales du type (5), il existe bien une infinité de combinaisons nulles et, dans ce cas, il n'est pas possible de réaliser une identification entre les termes de  $\frac{\partial \rho_p}{\partial t}$  et de  $(-\text{div } \mathbf{j}_p)$  analogue à celle permettant d'obtenir l'équation (III-25), identification qui est à la base de la détermination du vecteur  $\Pi$  réalisée dans le paragraphe **III-2 - B**.

Cette difficulté est un argument en faveur de la formulation "charges et courants" puisque, dans cette formulation, la généralisation au cas des ondes non monochromatiques qui peuvent être représentées par une intégrale de FOURIER, est faite aisément tout en introduisant des tenseurs invariants, ce qui n'est pas le cas dans la formulation "polarisations".

## APPENDICE Y

ETUDE DE LA VARIATION DES MOMENTS MULTIPOLAIRES ÉLECTRIQUES, MAGNÉTOÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES DANS LE CHANGEMENT DE MICRO-ORIGINE. OBTENTION DE TENSEURS INVARIANTS PAR CHANGEMENT D'ORIGINE

En vue de compléter l'étude des effets dus à un changement d'origine de manière plus détaillée que dans l'article B, nous examinons ici les variations des opérateurs et des moyennes quantiques lors de ce changement, ainsi que le procédé permettant d'introduire des tenseurs invariants.

### A - MODIFICATION DES OPERATEURS DANS UN CHANGEMENT DE MICROORIGINE

Les moments multipolaires sont définis à l'aide du vecteur  $\rho_{ki}$  qui repère la particule  $i$  à partir d'une origine  $O_k$  prise à l'intérieur de la maille ou de la molécule. Nous avons dénommé cette origine dans l'article B "microorigine". Le choix de  $O_k$  est en principe arbitraire et l'on peut choisir une autre origine  $\tilde{O}_k$  telle que

$$\tilde{O}_k = \tau \quad (1)$$

Les vecteurs  $\rho_{ki}$  et  $R_k$  sont alors remplacés par les vecteurs

$$\tilde{\rho}_{ki} = \rho_{ki} - \tau \quad (2)$$

$$\tilde{R}_k = R_k + \tau \quad (3)$$

Les résultats concernant les modifications, par changement de la micro-origine, des moments électriques sont bien connus ; il paraît intéressant de leur comparer les modifications subies par les moments magnétoélectriques et magnétiques.

a) Multipôle électrique

Le multipôle électrique d'une maille (dont nous omettons l'indice k) a pour expression

$$\mu_e^{(n)} = \sum_i \frac{e_i}{n!} \otimes^{\otimes n} \rho_i \quad (4)$$

Dans un changement d'origine, il est transformé de la façon suivante \*

$$\tilde{\mu}_e^{(n)} = \mu_e^{(n)} + \sum_{j=1}^n (-1)^j \frac{(n-j)!}{n!} \mathcal{L} \left( \otimes^{\otimes j} \tau \right) \otimes \mu_e^{(n-j)} \quad (5-a)$$

\*La composante indicée  $v_1 \dots v_n$  du tenseur  $\mathcal{L}(A^{(j)} \otimes B^{(n-j)})$  (tenseur d'ordre n) comporte  $C_n^j = \frac{n!}{j!(n-j)!}$  termes formés par permutation d'indices du tenseur **A** avec des indices du tenseur **B**. Soit, par exemple, pour le tenseur d'ordre 5  $\mathcal{L}(A^{(2)} \otimes B^{(3)})$ , on a

$$\begin{aligned} \left( \mathcal{L}(A^{(2)} \otimes B^{(3)}) \right)_{v_1 \dots v_5} &= A_{v_1 v_2} B_{v_3 v_4 v_5} + A_{v_1 v_3} B_{v_2 v_4 v_5} + A_{v_1 v_4} B_{v_3 v_2 v_5} \\ &+ A_{v_1 v_5} B_{v_3 v_4 v_2} + A_{v_2 v_3} B_{v_1 v_4 v_5} + A_{v_2 v_4} B_{v_3 v_1 v_5} + A_{v_2 v_5} B_{v_3 v_4 v_1} \\ &+ A_{v_3 v_4} B_{v_1 v_2 v_5} + A_{v_3 v_5} B_{v_1 v_4 v_3} + A_{v_4 v_5} B_{v_1 v_2 v_3} \end{aligned}$$

soit, pour les composantes,\*

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{e,x_1 \dots x_n}^{(n)} &= \mu_{e,x_1 \dots x_n}^{(n)} \\ &+ \sum_{j=1}^n (-1)^j \frac{(n-j)!}{n!} \sum_{\substack{j \\ 1}}^n \tau_{x_{\alpha_1}} \dots \tau_{x_{\alpha_j}} \mu_{e,x_{\alpha_{j+1}} \dots x_{\alpha_n}}^{(n-j)} \end{aligned} \quad (5-b)$$

On en déduit le résultat bien connu [11] que l'opérateur multipolaire électrique d'ordre n n'est invariant que si ceux d'ordre inférieur ou égal à (n-1) sont nuls.

b) Multipôle magnétoélectrique

Le multipôle magnétoélectrique a pour expression

$$\lambda^{(n)} = \frac{1}{c} \sum_i \frac{e_i}{n!} \overset{\circ}{\rho}_i \otimes \left( \overset{\circ}{\otimes} \rho_i \right) \quad (6)$$

Le multipôle magnétoélectrique est transformé de la façon suivante, dans un changement de microorigine

$$\tilde{\lambda}^{(n)} = \lambda^{(n)} + \sum_{j=1}^n (-1)^j \frac{(n-j)!}{n!} \mathcal{L} \left( \overset{j}{\otimes} \tau \right) \otimes \lambda^{(n-j)} \quad (7)$$

\* On note

$$\sum_{\substack{j \\ a}}^n = \sum_{\alpha_a=a}^n \sum_{\alpha_{a+1}=a}^n \dots \sum_{\alpha_j=a}^n \dots \sum_{\alpha_{j+1}=a}^n \dots \sum_{\alpha_n=a}^n$$

$\alpha_{a+1} > \alpha_a \quad \alpha_j > \alpha_{j-1} \dots > \alpha_a \quad \alpha_{j+1} \neq \alpha_a, \alpha_{a+1} \dots \alpha_j \quad \alpha_n > \alpha_{n-1} \dots > \alpha_{j+1}$

On voit que la variation de l'opérateur magnétoélectrique obéit à la règle valable pour l'opérateur électrique : l'opérateur magnétoélectrique d'ordre  $n$  n'est invariant que si les opérateurs d'ordre inférieur ou égal à  $(n-1)$  sont nuls.

c) Multipôle magnétique orbital

Le multipôle magnétique a pour expression

$$\mu_b^{(n)} = \sum_i \frac{e_i}{c} \frac{n}{(n+1)!} (\mathbf{p}_i \wedge \overset{\circ}{\mathbf{p}}_i) \otimes (\overset{\otimes}{\otimes} \mathbf{p}_i) \quad (8)$$

La modification d'un multipôle magnétique ne présente pas la même simplicité que les multipôles électrique ou magnétoélectrique. Pour l'étudier, il est commode d'exprimer le multipôle magnétique à partir du multipôle magnétoélectrique, selon la relation

$$\mu_b^{(n)} = - \frac{n}{(n+1)} \epsilon : \lambda^{(n)} \quad (9-a)$$

où  $\epsilon$  est le tenseur de LEVI-CIVITA pour l'espace à trois dimensions. La double-contraction a lieu sur les deux derniers indices de  $\epsilon$  et les deux premiers de  $\lambda^{(n)}$ , soit

$$\mu_{b, s x_2 \dots x_n}^{(n)} = - \frac{n}{n+1} \epsilon_{s x_0 x_1} \lambda_{x_0 x_1 \dots x_n}^{(n)} \quad (9-b)$$

ou, de façon équivalente,

$$\mu_{b, s x_2 \dots x_n}^{(n)} = - \frac{n}{n+1} \epsilon_{s x_0 x_1} \lambda_{A, x_0 x_1 \dots x_n}^{(n)} \quad (10)$$

en introduisant l'opérateur antisymétrique par rapport à ses deux premiers indices.

$$\lambda_{A, x_0 x_1 \dots x_n}^{(n)} = \frac{1}{2} \left( \lambda_{x_0 x_1 \dots x_n}^{(n)} - \lambda_{x_1 x_0 \dots x_n}^{(n)} \right) \quad (11)$$

En raison de la relation (10), on peut déduire la variation de  $\mu_b^{(n)}$  de celle de  $\lambda_A^{(n)}$ , qui a pour expression :

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_{A, x_0 x_1 \dots x_n}^{(n)} &= \lambda_{A, x_0 x_1 \dots x_n}^{(n)} \\ &+ \sum_{j=2}^n (-1)^{j+1} \frac{(n-j+1)!}{n!} \prod_{\alpha=2}^j \tau_{x_{\alpha}} \lambda_{A, x_0 x_1 x_{\alpha_{j+1}} \dots x_{\alpha_n}}^{(n-j+1)} \\ &+ \sum_{j=2}^n \frac{(-1)^j}{2} \frac{(n-j)!}{n!} \prod_{\alpha=2}^j \tau_{x_{\alpha}} \\ &\times \left( \tau_{x_1} \lambda_{x_0 x_{\alpha_{j+1}} \dots x_{\alpha_n}}^{(n-j)} - \tau_{x_0} \lambda_{x_1 x_{\alpha_{j+1}} \dots x_{\alpha_n}}^{(n-j)} \right) \\ &- \frac{1}{2n} \left( \tau_{x_1} \lambda_{x_0 x_2 \dots x_n}^{(n-1)} - \tau_{x_0} \lambda_{x_1 x_2 \dots x_n}^{(n-1)} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Ainsi la partie antisymétrique de l'opérateur magnétoélectrique n'est invariante que si les opérateurs magnétoélectriques et non pas seulement leurs parties antisymétriques d'ordre égal ou inférieur à (n-1) sont nuls. En utilisant la relation (10), on obtient pour l'opérateur magnétique :

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mu}_{b, sx_2 \dots x_n}^{(n)} &= \mu_{b, sx_2 \dots x_n}^{(n)} \\
 &+ \sum_{j=2}^n (-1)^{j+1} \frac{(n-j)!(n-j+2)}{(n-1)!(n+1)} \prod_{\alpha=2}^j \tau_{x_{\alpha}} \mu_{b, sx_{\alpha_{j+1}} \dots x_{\alpha_n}}^{(n-j+1)} \\
 &- \sum_{j=2}^n \frac{(-1)^j}{2} \frac{(n-j)!}{(n-1)!(n+1)} \prod_{\alpha=2}^j \tau_{x_{\alpha}} \epsilon_{sx_0 x_1} \\
 &\left( \tau_{x_1} \lambda_{x_0}^{(n-j)} x_{\alpha_{j+1}} \dots x_{\alpha_n} - \tau_{x_0} \lambda_{x_1}^{(n-j)} x_{\alpha_{j+1}} \dots x_{\alpha_n} \right) \\
 &+ \frac{1}{2(n+1)} \epsilon_{sx_0 x_1} \left( \tau_{x_1} \lambda_{x_0}^{(n-1)} x_2 \dots x_n - \tau_{x_0} \lambda_{x_1}^{(n-1)} x_2 \dots x_n \right) \quad (13)
 \end{aligned}$$

La façon dont il faut effectuer la contraction avec le tenseur de LEVI-CIVITA dans les deux derniers termes de l'équation (13) ne permet pas de faire apparaître de moments magnétiques. On constate donc que les variations du multipôle magnétique ne suivent pas les mêmes règles que celles suivies par les multipôles électriques et magnétoélectriques. Pour que le multipôle magnétique d'ordre n soit invariant, il faut que les multipôles magnétoélectriques d'ordre inférieur ou égal à (n-1) soient nuls (et non pas seulement les moments magnétiques).

## B - ETUDE DE LA VARIATION DES MOYENNES QUANTIQUES DES OPERATEURS MULTIPOLAIRE

Les moments définis par les équations (4, 6, 8) le sont de façon classique. Quand on effectue un calcul quantique de ces moments, on introduit des opérateurs  $\hat{m}$  en remplaçant  $\mathbf{p}$  par l'opérateur position

(noté de façon identique) et  $\hat{\mathbf{p}}^0$  par l'opérateur  $(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A})$ . Les moments microscopiques sont alors les moyennes quantiques des opérateurs  $\hat{\mathbf{m}}$  soit  $\langle \psi | \hat{\mathbf{m}} | \psi \rangle$ . Dans les opérateurs multipolaires  $\hat{\mathbf{m}}$ , on distingue le terme où n'intervient pas le potentiel-vecteur dénommé opérateur permanent  $\hat{\mathbf{m}}_0$  et le terme où il intervient, dénommé opérateur induit  $\hat{\mathbf{m}}_{ind}$ . A partir de ces opérateurs, on détermine des moyennes quantiques et on définit un moment (microscopique) permanent

$$\mathbf{m}^{(0)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mathbf{m}}_0 | \psi^{(0)} \rangle \quad (14)$$

et un moment induit d'ordre p par rapport aux champs

$$\mathbf{m}_{ind}^{(p)} = \sum_{q=1}^p \langle \psi^{(q)} | \hat{\mathbf{m}}_0 | \psi^{(p-q)} \rangle + \sum_{q=1}^{p-1} \langle \psi^{(q)} | \hat{\mathbf{m}}_{ind} | \psi^{(p-q-1)} \rangle \quad (15)$$

La fonction d'onde non perturbée est invariante par changement de microorigine. En effet, elle est solution de l'équation

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial t} = H^{(0)} \psi^{(0)} \quad (16)$$

où l'hamiltonien  $H^{(0)}$  est la somme d'un opérateur énergie cinétique et d'un opérateur d'interaction. Ces deux termes sont invariants par changement d'origine, puisque, dans le premier, n'intervient que l'impulsion et, dans le second, la distance entre particules, distance invariante par changement d'origine.

L'expression de la fonction d'onde perturbée d'ordre p  $\psi^{(p)}$  est donnée par la formule (B-6-c). Compte-tenu de la relation de transformation (B-29-b) lors d'un changement de l'origine et de (3), il est évident que  $\psi^{(p)}$  est invariante par changement de microorigine. On en déduit donc, puisque les fonctions d'onde ne varient pas, que les moyennes quantiques (14) et (15) suivent les mêmes règles de variation que les opérateurs, règles indiquées précédemment au paragraphe **A**.

Examinons comment cette variation intervient respectivement pour les moments permanents et induits, lorsque cette distinction est introduite.

1°) Les moments permanents obéissent aux mêmes règles de variation que celles valables pour les moments totaux. On peut alors se demander quelle est l'origine qui doit être choisie pour que les calculs théoriques fournissent la valeur expérimentalement déterminée. A cette question assez peu soulevée dans la littérature, ANDERSON [5] répond qu'il faut prendre le centre de gravité. Cela paraît justifié dans la mesure où cette origine intervient dans la théorie de la séparation des mouvements de rotation et de vibration de la molécule. La précision actuelle des données expérimentales et des termes calculés ne permet toutefois pas de savoir si un tel choix est justifié par l'expérience.

2°) Les moments induits, différence entre moments totaux et moments permanents, obéissent donc aux mêmes règles de variation que celles suivies par ces deux types de moments. Toutefois, les résultats de l'article B permettent d'apporter des précisions intéressantes au sujet des grandeurs intervenant dans l'expression des densités de charge et de courant induites. Ces grandeurs peuvent être exprimées en fonction des moyennes quantiques des opérateurs multipolaires électriques et magnétoélectriques (cf B-21). Le calcul quantique que nous avons effectué dans l'article B a permis d'obtenir les expressions (B-25) de ces densités en fonction des tenseurs matériels  $\beta$  et  $\Omega$  (B-26), qui possèdent la propriété particulièrement intéressante d'être invariants.

Ceci entraîne que la variation des densités de charge et de courant, lors d'un changement de microorigine est "localisée" entièrement dans la variation du champ électromagnétique. L'usage des densités de charge et de courant permet donc l'obtention de coefficients matériels invariants par changement d'origine, ce qui n'est pas possible à partir des moments induits pris séparément les uns des autres. Ainsi, à l'aide des moments induits, dont les expressions ne font pas intervenir des tenseurs invariants, on peut construire, par combinaison de ces moments, des expressions dans lesquelles les tenseurs sont invariants. On peut aussi exprimer ce résultat en disant que la combinaison du développement multipolaire de l'onde et du développement multipolaire de la molécule, définis dans l'article B, permet l'introduction de ces tenseurs invariants.

Dans le cas de phénomènes induits, il est donc possible d'obtenir des tenseurs  $\beta$  et  $\Omega$  invariants par changement d'origine. Il est intéressant, dans le calcul de certains termes, de pouvoir prendre l'origine en un autre point que le centre de gravité. Outre cet intérêt théorique, nous avons vu dans le paragraphe **III- 1 - B** que l'introduction des tenseurs  $\beta$  et  $\Omega$  est très utile pour regrouper les termes du même ordre par rapport aux vecteurs d'onde, dans l'équation de propagation, alors que le non-regroupement entraîne souvent des erreurs dans l'expression de certains coefficients.



## APPENDICE 8

---

### CORRECTION DE CHAMP LOCAL

ADU-GYAMFI et FELDERHOF [1] ont déterminé la correction de champ local en tenant compte de l'ensemble des multipôles électriques et magnétiques. Nous reprenons ici les grandes lignes de leur travail mais en introduisant éventuellement nos notions, notamment les multipôles magnéto-électriques.

#### A - EQUATIONS MICROSCOPIQUES

Comme nous l'avons rappelé précédemment au chapitre II-4, le champ local peut être défini comme la moyenne statistique du champ microscopique qui est la somme du champ appliqué et du champ créé par l'ensemble des autres molécules du milieu à l'emplacement de la molécule  $k$ . Il est donc nécessaire de déterminer ce champ microscopique qui est solution des équations (I-6-a) et (I-6-b) (ou (II-2) dans notre formulation). Celles-ci, en l'absence de charge et de courant libres et avec la condition  $\dot{\mathbf{R}}_k = 0$ , peuvent être écrites

$$\nabla \cdot \mathbf{e} = - \nabla \cdot \mathbf{P}_m \quad (1-a)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{b} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \mathbf{j}_m \quad (1-b)$$

en introduisant la densité de polarisation électrique microscopique

$$\mathbf{P}_m(\mathbf{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \sum_k \left( \otimes \nabla \right) \vdots \boldsymbol{\mu}_{e,k}^{(n)} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \quad (2-a)$$

et la densité de courant de polarisation microscopique, qui a pour expression, lorsqu'on prend  $\dot{\mathbf{R}}_k = 0$  et que les moments électriques et magnétiques sont séparés

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{pm}(\mathbf{R}) = & \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \sum_k \left( \overset{n-1}{\otimes} \nabla \right) \vdots \frac{\partial}{\partial t} \left[ \mu_{e,k}^{(n)} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \right] \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \sum_k c \nabla \Lambda \left( \overset{n-1}{\otimes} \nabla \right) \vdots \mu_{b,k}^{(n)} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2-b)$$

et qui a pour forme lorsqu'on utilise la notion de moments multipolaires magnétoélectriques

$$\mathbf{j}_{pm}(\mathbf{R}) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \sum_k \left( \overset{n}{\otimes} \nabla \right) \vdots \lambda_k^{(n)} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \quad (2-c)$$

En éliminant le champ magnétique à l'aide de (I-2-a), on établit le système d'équations que doit satisfaire le champ électrique

$$\nabla \cdot \mathbf{e} = - \nabla \cdot \mathbf{p}_m \quad (3-a)$$

$$\nabla \Lambda (\nabla \Lambda \mathbf{e}) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{e}}{\partial t^2} + \frac{\partial \mathbf{j}_m}{\partial t} \quad (3-b)$$

a) Expressions des densités de charge et de courant de polarisation microscopiques

Pour déterminer le champ électrique à partir des deux équations précédentes, il faut connaître la densité de polarisation électrique  $\mathbf{p}_m$  et la densité de courant de polarisation  $\mathbf{j}_{pm}$  en fonction de ce même champ électrique, ce qui rend nécessaire de procéder par approximations successives. On détermine  $\mathbf{p}_m$  et  $\mathbf{j}_{pm}$  à partir de leurs expressions (2) en

remplaçant les termes multipolaires  $\mu_{e,k}^{(n)}$  et  $\mu_{b,k}^{(n)}$  (ou  $\mu_{e,k}^{(n)}$  et  $\lambda_k^{(n)}$  dans notre formalisme) par les moyennes quantiques des opérateurs correspondants. Ces moyennes quantiques sont d'abord calculées en utilisant l'approximation du champ appliqué, c'est-à-dire en considérant que le

champ agissant sur la molécule est le champ appliqué (avec une vitesse de propagation prise égale à celle du milieu) ; si le champ appliqué est une onde plane monochromatique, on a

$$\mathbf{e}(\mathbf{R},t) = \sum_{\epsilon} \mathbf{E}^{\epsilon} \exp -i\epsilon (\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega t) \quad (4)$$

au lieu de la forme plus générale

$$\mathbf{e}(\mathbf{R},t) = \sum_{\epsilon} \mathbf{e}^{\epsilon}(\mathbf{R}) e^{i\epsilon \omega t} \quad (5)$$

Le vecteur d'onde qui intervient dans (4) est le vecteur d'onde dans le milieu. Nous aurons besoin ultérieurement de considérer l'onde se propageant dans le vide avec le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_0$ . Nous noterons le champ correspondant

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_v(\mathbf{R},t) &= \sum_{\epsilon} \mathbf{E}^{\epsilon} \exp -i\epsilon (\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R} - \omega t) \\ &= \sum_{\epsilon} \mathbf{E}_v^{\epsilon} e^{i\epsilon \omega t} \end{aligned} \quad (6)$$

Le champ appliqué peut être noté avec une lettre majuscule, car il peut être considéré indifféremment comme macroscopique ou microscopique.

En utilisant le formalisme que nous avons exposé dans l'article B et en introduisant le développement - par rapport au vecteur d'onde - de la fonction inconnue  $\mathbf{f}^{\epsilon}$  (cf B-30) qui intervient dans l'expression de la fonction d'onde, on obtient

$$\langle \mu_{e,k}^{(n)} \rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\epsilon} \frac{(-c)}{i\epsilon \omega} \beta_k^{n\ell\epsilon} \begin{matrix} \vdots \\ (\otimes i \epsilon \mathbf{k}) \otimes \mathbf{E}^{\epsilon} \exp (-i \epsilon \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k) e^{i\epsilon \omega t} \\ \vdots \end{matrix} \quad (7-a)$$

$$\langle \lambda_k^{(n)} \rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\epsilon} \frac{(-c)}{i\epsilon \omega} \Omega_k^{n\ell\epsilon} \begin{matrix} \vdots \\ (\otimes i \epsilon \mathbf{k}) \otimes \mathbf{E}^{\epsilon} \exp (-i \epsilon \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k) e^{i\epsilon \omega t} \\ \vdots \end{matrix} \quad (7-b)$$

où les tenseurs  $\beta_k^{n\ell\epsilon}$  et  $\Omega_k^{n\ell\epsilon}$  ont les composantes

$$\beta_{k,x_1 \dots x_n y_0 \dots y_\ell}^{n\ell\epsilon} = \langle 0 | \mu_{e k, x_1 \dots x_n}^{(n)} | f_{y_0 \dots y_\ell}^{\epsilon(\ell)} \rangle + \langle f_{y_0 \dots y_\ell}^{\bar{\epsilon}(\ell)} | \mu_{e k, x_1 \dots x_n}^{(n)} | 0 \rangle \quad (8-a)$$

$$\Omega_{k,x_0 \dots x_n y_0 \dots y_\ell}^{n\ell\epsilon} = \langle 0 | \lambda_{ok, x_0 \dots x_n}^{(n)} | f_{y_0 \dots y_\ell}^{\epsilon(\ell)} \rangle + \langle f_{y_0 \dots y_\ell}^{\bar{\epsilon}(\ell)} | \lambda_{ok, x_0 \dots x_n}^{(n)} | 0 \rangle$$

$$- (-1)^\ell \sum_i \frac{e_{ki}^2}{m_{ki} c^2} \frac{1}{n!} \frac{1}{\ell!} \langle 0 | \rho_{x_1 \dots x_n} \rho_{y_1 \dots y_\ell} \delta_{x_0 y_0} | 0 \rangle$$

(8-b)

Dans les expressions (7), le champ se contracte avec l'indice  $y_0$  et

$$\begin{aligned} \delta_{x_0 y_0} &= 1 \text{ si } x_0 = y_0 \\ &= 0 \text{ si } x_0 \neq y_0 \end{aligned}$$

Pour passer de l'approximation du champ appliqué à celle du champ local, c'est-à-dire pour tenir compte des radiations secondaires, les auteurs (voir par exemple [65,1] ) utilisent des expressions que l'on peut considérer comme une généralisation des expressions (7) obtenues en y remplaçant le terme  $(\otimes_i \epsilon \mathbf{k}) \otimes \mathbf{E}^\epsilon \exp(-i \epsilon \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k)$  qui correspond au développement multipolaire de l'onde plane par un terme  $(-1)^\ell (\otimes \nabla) \otimes \mathbf{e}^\epsilon(\mathbf{R}_k)$  qui correspond au développement multipolaire d'une onde monochromatique qui peut ne pas être plane.

$$\mathbf{P}_m(\mathbf{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{(-c)}{i\epsilon\omega} \left( \otimes \nabla \right) \vdots$$

$$\left[ \sum_k \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\epsilon} (-1)^l \beta_k^{n l \epsilon} \vdots \left( \otimes \nabla_{\mathbf{R}_k} \right) \otimes \mathbf{e}^{\epsilon}(\mathbf{R}_k) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) e^{i\epsilon\omega t} \right] \quad (9-a)$$

$$\mathbf{j}_{pm}(\mathbf{R}) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(-c)}{i\epsilon\omega} \left( \otimes \nabla \right) \vdots$$

$$\left[ \sum_k \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\epsilon} (-1)^l \Omega_k^{n l \epsilon} \vdots \left( \otimes \nabla_{\mathbf{R}_k} \right) \otimes \mathbf{e}^{\epsilon}(\mathbf{R}_k) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) e^{i\epsilon\omega t} \right] \quad (9-b)$$

b) Introduction de la densité de polarisation magnétoélectrique microscopique

Pour résoudre le système d'équations (1), ADU-GYAMFI et FELDERHOF ont, antérieurement à notre article B, regroupé les moments électriques et magnétiques, qu'ils avaient laissés initialement séparés, dans un terme analogue à la densité de polarisation magnétoélectrique, ce qui revient à écrire

$$\mathbf{j}_{pm} = \frac{\partial \boldsymbol{\Pi}_m}{\partial t} \quad (10)$$

Notons cependant qu'ADU-GYAMFI et FELDERHOF envisagent  $\boldsymbol{\Pi}_m$  comme un intermédiaire de calcul et non comme une notion fondamentale ; ils ne cherchent pas en dégager l'intérêt pour la définition de tenseurs invariants (cf partie II) et dans l'étude de propagation (cf chapitre III-1).

Comme nous l'avons vu précédemment à propos de la densité de polarisation magnétoélectrique macroscopique (cf chapitre III-2), il est possible de trouver une densité de polarisation magnétoélectrique microscopique  $\boldsymbol{\Pi}_m$  telle que

$$\text{div } \boldsymbol{\Pi}_m = \text{div } \mathbf{P}_m \quad (11)$$

Ce vecteur  $\mathbf{\Pi}_m$  a la forme

$$\mathbf{\Pi}_m(\mathbf{R}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{c}{\omega^2} (\otimes \nabla)^n \vdots \left[ \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_k \sum_{\epsilon} (-1)^{\ell} \Omega_k^{n\ell\epsilon} \vdots (\otimes \nabla_{\mathbf{R}_k})^{\ell} \otimes \mathbf{e}^{\epsilon}(\mathbf{R}_k) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) e^{i\epsilon\omega t} \right] \quad (12)$$

expression que l'on peut encore écrire

$$\begin{aligned} \mathbf{\Pi}_m(\mathbf{R}, t) &= \sum_{\epsilon} \mathbf{\Pi}_m^{\epsilon}(\mathbf{R}) e^{i\epsilon\omega t} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (\otimes \nabla)^n \vdots \mathbf{\Pi}_m^{(n)\epsilon}(\mathbf{R}) e^{i\epsilon\omega t} \end{aligned} \quad (13)$$

avec

$$\mathbf{\Pi}_m^{(n)\epsilon}(\mathbf{R}) = \sum_k \frac{\langle \lambda_k^{(n)} \rangle_{\epsilon}}{i\epsilon\omega} \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \quad (14-b)$$

$$= \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_k \sum_{\epsilon} (-1)^{\ell} \frac{c}{\omega^2} \Omega_k^{n\ell\epsilon} \vdots (\otimes \nabla_{\mathbf{R}_k})^{\ell} \otimes \mathbf{e}^{\epsilon}(\mathbf{R}_k) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}) \quad (14-b)$$

Lorsqu'on introduit cette densité de polarisation magnétoélectrique  $\mathbf{\Pi}_m$ , les équations (1) prennent la forme

$$\nabla \cdot \mathbf{e} = - \nabla \cdot \mathbf{\Pi}_m \quad (15-a)$$

$$\nabla \Lambda (\nabla \Lambda \mathbf{e}) = - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{e}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{\Pi}_m}{\partial t^2} \quad (15-b)$$

$$= \frac{\omega^2}{c^2} (\mathbf{e} + \mathbf{\Pi}_m) \quad (15-c)$$

### c) Détermination du champ microscopique

Pour intégrer les équations (15), ADU-GYAMFI et FELDERHOF utilisent la méthode des fonctions de GREEN. La fonction de GREEN

tensorielle est solution de l'équation

$$\nabla_{\Lambda}(\nabla_{\Lambda} \mathbf{G}^{\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')) - \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{G}^{\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = \delta \delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \quad (16)$$

Des conditions portant sur les champs, appelées "conditions de radiation" [52] expriment le fait que les ondes engendrées par les sources sont divergentes ou retardées. Elles entraînent des conditions sur la fonction de GREEN correspondante (voir par exemple [14]) qui sont appelées également "conditions de radiation".

Il est facile de montrer que le champ électrique  $\mathbf{e}^{\varepsilon}(\mathbf{R})$ , solution des équations (15-a) et (15-c), a pour amplitude

$$\mathbf{e}^{\varepsilon}(\mathbf{R}) = \mathbf{e}_v^{\varepsilon}(\mathbf{R}) + \frac{\omega^2}{c^2} \int \mathbf{G}^{\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \cdot \boldsymbol{\Pi}_m^{\varepsilon}(\mathbf{R}') d\mathbf{R}' \quad (17)$$

On peut vérifier que l'expression (17) est bien solution de (15-c) en appliquant l'opérateur  $\nabla_{\Lambda} \nabla - \frac{\omega^2}{c^2}$  à l'équation (17) et en tenant compte de l'équation différentielle (16) dont  $\mathbf{G}^{\varepsilon}$  est solution.

On peut vérifier que (17) est solution de (15-a) en exprimant la fonction de GREEN tensorielle à partir de la fonction de GREEN scalaire  $g^{\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ . On a [51]

$$\mathbf{G}^{\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = \left(\frac{c}{\omega}\right)^2 \nabla \otimes \nabla g^{\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') + \delta g^{\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \quad (18)$$

La fonction de GREEN scalaire  $g^{\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$  a pour valeur

$$g^{\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = \frac{e^{-i\frac{\varepsilon\omega}{c} |\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}}{4\pi |\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} \quad (19)$$

Cette fonction satisfait l'équation différentielle

$$\left(\nabla \cdot \nabla + \frac{\omega^2}{c^2}\right) g^{\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = -\delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \quad (20)$$

On peut alors vérifier facilement, compte tenu de cette équation et de la relation (18) entre la fonction de GREEN tensorielle et la fonction de GREEN scalaire, que l'expression (17) est bien solution de (15-a).

En utilisant les expressions (13) et (14) de la densité de polarisation magnétoélectrique, on obtient alors pour le champ électrique microscopique en un point R

$$\mathbf{e}^\varepsilon(\mathbf{R}) = \mathbf{E}_V^\varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_k \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{G}^{\varepsilon(n+1)}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_k) \vdots \frac{\langle \lambda_k^{(n-1)} \rangle^\varepsilon}{i\varepsilon\omega} \quad (21)$$

en notant

$$\mathbf{G}^{\varepsilon(n+1)}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_k) = (-1)^{n-1} \frac{\omega^2}{c^2} (\otimes \nabla)^{\otimes n-1} \mathbf{G}^\varepsilon(\mathbf{R} - \mathbf{R}_k) \quad (22)$$

Pour définir le champ local, il est nécessaire de connaître le champ agissant sur la molécule k  $\mathbf{e}_k^\varepsilon(\mathbf{R})$ . Pour le déterminer, on considère habituellement qu'il ne faut pas tenir compte de cette molécule k.

$$\mathbf{e}_k^\varepsilon(\mathbf{R}) = \mathbf{E}_V^\varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{k' \neq k} \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{G}^{\varepsilon(n+1)}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{k'}) \vdots \frac{\langle \lambda_{k'}^{(n-1)} \rangle^\varepsilon}{i\varepsilon\omega} \quad (23)$$

## B - EQUATIONS MACROSCOPIQUES

### a) Champ de MAXWELL

Comme nous l'avons rappelé précédemment dans la première partie, les grandeurs macroscopiques sont obtenues à l'aide de moyennes du type (I-8, I-9). Lorsqu'on effectue ces moyennes sur les équations (15), on obtient les équations

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = - \nabla \cdot \mathbf{\Pi} \quad (24-a)$$

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{E}) = \frac{\omega^2}{c^2} (\mathbf{E} + \mathbf{\Pi}) \quad (24-b)$$

où la densité de polarisation magnétoélectrique macroscopique  $\Pi$  a pour expression, compte tenu de (13) et (14)

$$\Pi(\mathbf{R}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (\otimes \nabla)^n \vdots \Pi^{(n)\varepsilon}(\mathbf{R}) e^{i\varepsilon\omega t} \quad (25)$$

avec

$$\Pi^{(n)\varepsilon}(\mathbf{R}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\varepsilon} \mathcal{N} (-1)^{\ell} \frac{c}{\omega} \Omega^{n\ell\varepsilon} \vdots (\otimes \nabla)^{\ell} \otimes \mathbf{E}^{\varepsilon}(\mathbf{R}) \quad (26)$$

La solution des équations (24) est du même type que la solution (21) obtenue à partir des équations microscopiques (15). Mais il faut tenir compte ici de la singularité de  $\mathbf{G}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$  en  $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$ , alors que la densité de polarisation magnétoélectrique macroscopique est définie comme une fonction continue de  $\mathbf{R}$ . ADU-GYAMFI et FELDERHOF obtiennent alors

$$\mathbf{E}^{\varepsilon}(\mathbf{R}) = \mathbf{E}_{\mathbf{V}}^{\varepsilon}(\mathbf{R}) + \frac{\omega^2}{c} \int_{s(\mathbf{R})}^{\mathbf{V}} \mathbf{G}^{\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \cdot \Pi^{\varepsilon}(\mathbf{R}') d\mathbf{R}' - \frac{1}{3} \Pi^{\varepsilon}(\mathbf{R}) \quad (27)$$

où  $s(\mathbf{R})$  désigne une sphère qui entoure le point  $\mathbf{R}$  et dont le rayon tend vers zéro. Le volume  $\mathbf{V}$  est choisi suffisamment grand pour contenir l'ensemble du système.

Le champ  $\mathbf{E}^{\varepsilon}(\mathbf{R})$ , fourni par la relation (27), est le champ électrique macroscopique en un point du milieu. Puisqu'il est solution des équations de MAXWELL (24), il est désigné par le terme champ de MAXWELL ; comme le montre la relation (27), il a pour valeur la somme du champ appliqué se propageant dans le vide  $\mathbf{E}_{\mathbf{V}}^{\varepsilon}$  et de termes dépendant de la polarisation. Ces termes, dans les exposés les plus courants (voir par exemple [39]) sont dénommés champ dépolarisant .

#### b) Champ local

Pour effectuer le calcul des coefficients matériels, il est nécessaire de connaître le champ qui agit effectivement sur la molécule  $k$ . On pourrait penser qu'il faut utiliser une notion microscopique pour

caractériser ce champ. En fait, dans la littérature, on introduit une notion qui apparaît comme macroscopique : le champ local. Son expression est déterminée soit en raisonnant sur une cavité de faible dimension creusée dans le milieu (voir par exemple [39]), soit à partir d'une expression de type (23) où on ne prend pas en considération le champ produit par la molécule  $k$ . La grandeur macroscopique associée à (23) peut être définie comme une moyenne d'ensemble. On a alors

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_L^\varepsilon &= \hat{\mathbf{e}}_k^\varepsilon = \left\{ \mathbf{e}_k^\varepsilon f \right\} \\ &= \int_{\Gamma} \mathbf{e}_k^\varepsilon(\mathbf{R}_k) f(\mathbf{R}_k, \rho_{ki}, \mathbf{R}_{k'}, \rho_{k'i} \dots ; \mathbf{p}_k, \mathbf{p}_{ki}, \mathbf{p}_{k'}, \mathbf{p}_{k'i} ; t) \\ &\quad d\tau_k \prod_{k' \neq k} d\tau_{k'} \end{aligned} \quad (28-a)$$

$$\begin{aligned} (\otimes \nabla \otimes \mathbf{E}^\varepsilon)_L &= \left\{ \otimes \nabla \otimes \mathbf{e}_k^\varepsilon f \right\} \\ &= \int_{\Gamma} (\otimes \nabla_{\mathbf{R}_k}) \otimes \mathbf{e}_k^\varepsilon(\mathbf{R}_k) f d\tau_k \prod_{k' \neq k} d\tau_{k'} \end{aligned} \quad (28-b)$$

En examinant l'équation ci-dessus, on constate facilement que l'opérateur de moyenne ne commute pas avec la dérivation.

Pour pallier la grande difficulté d'obtenir la fonction de distribution dans l'espace des phases  $f$ , ADU-GYAMFI et FELDERHOF remplacent celle-ci par une fonction correspondant à une distribution de charges uniformes au-delà d'une petite sphère  $s(\mathbf{R})$  de rayon  $\mathbf{R}$  et obtiennent alors comme expression du champ local

$$\mathbf{E}_L^\varepsilon(\mathbf{R}) = \mathbf{E}_V^\varepsilon(\mathbf{R}) + \frac{\omega^2}{c^2} \int_{s(\mathbf{R})}^V \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{G}^{(n+1)\varepsilon}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \prod^{(n-1)\varepsilon}(\mathbf{R}') d\mathbf{R}' \quad (29)$$

De la même façon, ils obtiennent la valeur locale de  $(\otimes \nabla) \otimes \mathbf{E}$

$$\begin{aligned}
 (\otimes \nabla \otimes \mathbf{E})_L &= (\otimes \nabla) \otimes \mathbf{E}_V^\varepsilon \\
 &+ \frac{\omega^2}{c^2} \int_{s(\mathbf{R})}^V \sum_{n=1}^{\infty} \otimes \nabla \otimes \mathbf{G}^{(n+1)\varepsilon}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \vdots \Pi^{(n-1)}(\mathbf{R}') d\mathbf{R}'
 \end{aligned} \tag{30}$$

Comme pour l'expression (28-b), il n'y a pas commutation [65, 1] entre la correction de champ local et la dérivation.

La combinaison des relations (27) et (29) permet d'éliminer le champ appliqué se propageant dans le vide  $\mathbf{E}_V^\varepsilon$  de la définition du champ local (29) et d'exprimer celui-ci en fonction du champ de MAXWELL. ADU-GYAMFI et FELDERHOF obtiennent alors

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}_L(\mathbf{R}) &= \mathbf{E}(\mathbf{R}) - \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q (\otimes \nabla)^q \otimes \mathbf{T}^{(n-q-1)} \right. \\
 &\left. + \frac{\omega^2}{c^2} \sum_{q=1}^{n-2} (-1)^q \delta \otimes (\otimes \nabla)^{q-1} \otimes \mathbf{T}^{(n-q)} \right] \vdots \Pi^{(n-1)\varepsilon}(\mathbf{R})
 \end{aligned} \tag{31-a}$$

$$\begin{aligned}
 (\otimes \nabla \otimes \mathbf{E}^\varepsilon)_L &= (\otimes \nabla) \otimes \mathbf{E}^\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\ell} (-1)^{\ell-k} (\otimes \nabla)^{k-1} \\
 &\otimes (\mathbf{T}^{(\ell-k+n+2)} + \frac{\omega^2}{c^2} \delta \otimes \mathbf{T}^{(\ell-k+n)}) \vdots \Pi^{(n-1)\varepsilon}(\mathbf{R})
 \end{aligned} \tag{31-b}$$

L'expression générale du tenseur  $\mathbf{T}$  est assez compliquée et a été donnée par ADU-GYAMFI et FELDERHOF [1]. Les relations (31) généralisent la correction de LORENTZ (I-29).

### c) Détermination des coefficients matériels corrigés

La détermination des coefficients matériels "corrigés", c'est-à-dire tenant compte du champ local nécessite un calcul par approximations successives. Nous en rappelons brièvement le principe que nous avons mis

en oeuvre dans l'article E a propos du pouvoir rotatoire naturel (phénomène relié à la dispersion spatiale d'ordre 1). On reporte les équations (26) exprimant les termes  $\Pi^{(n)\epsilon}(\mathbf{R})$ , (où l'on considère que les champs et leurs dérivées sont des termes locaux) dans les équations (31). On obtient alors un système d'équations dont les variables sont  $\mathbf{E}_L^\epsilon$  et  $(\otimes \nabla \otimes \mathbf{E}^\epsilon)_L$ . En procédant par approximations successives, on peut déterminer ces grandeurs en fonction du champ de MAXWELL et de ses dérivées.

Une fois établies les expressions de  $\mathbf{E}_L^\epsilon$  et de  $(\otimes \nabla \otimes \mathbf{E}^\epsilon)_L$ , on les reporte dans l'expression (25) où l'on regroupe les termes de même puissance par rapport à  $(\otimes \nabla \otimes \mathbf{E}^\epsilon)^{n+\lambda}$ . On obtient alors l'expression de la densité de polarisation magnétoélectrique (ou des densités de polarisation électrique et magnétique dans le schéma habituel) en fonction de divers coefficients matériels corrigés contractés avec le champ de MAXWELL et ses dérivées spatiales. Le champ de MAXWELL est la valeur du champ en un point du milieu et son expression générale est donnée par (27). Dans le calcul des coefficients, ce n'est pas cette expression qui est utilisée mais la forme simplifiée (I-20), c'est-à-dire la solution de l'équation (24-b) lorsqu'on considère les premiers termes du développement multipolaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. ADU-GYAMFI, B.U. FELDERHOF, *Physica*, 81A, 295 (1975).
2. V.M. AGRANOVICH, V.L. GINZBURG, *Sov.Phys.Uspekhi*, 5, 323 (1962).
3. V.M. AGRANOVICH, V.L. GINZBURG, *Spatial dispersion in crystal optics and the theory of excitons*, (Interscience publishers, John Wiley, New-York, 1966).
4. V.M. AGRANOVICH, V.L. GINZBURG, *Crystal Optics with spatial dispersion*, *in* *Progress in Optics*, 9, 235 (1971).
5. P.W. ANDERSON, *Phys.Rev.*, 80, 511 (1950).
6. P.A. APANASEVICH, N.V. MARTINOVICH, *J.Applied Spectroscopy*, 25, 1151 (1976).
7. D.E. ASPNES, *Am.J.Phys.*, 50, 704 (1982).
8. P.W. ATKINS, R.G. WOOLEY, *Proc.R.Soc. London*, A 319, 549 (1970).
9. N. BLOEMBERGEN, *Nonlinear Optics*, (W.A. Benjamin, 3<sup>e</sup> édition, 1977).
10. M. BORN, E. WOLF, *Principles of Optics*, (Pergamon, New York, 1959).
11. A.D. BUCKINGHAM, M.B. DUNN, *J.Chem.Soc.A*, 1988 (1971).
12. P.N. BUTCHER, *Nonlinear Optical Phenomena* (Ohio State University, 1965).
13. H. CASIMIR *in* *Polarisation, Matière et Rayonnement* (P.U.F., Paris, 1969) p.185
14. CHEN-TO TAI, *Dyadic Green's Functions in Electromagnetic Theory*, (Intext Educational Publishers, 1971).

15. C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU, F. LALOE, Mécanique Quantique, (Hermann et Cie, Paris, 1973).
16. E.U. CONDON, G.H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra (Cambridge U.P., Cambridge, England, 1953).
17. A. CREMIEU, P. SMET, J. TILLIEU, C.R.Acad.Sci., 257, 843 (1963).
18. S.R. DE GROOT, The Maxwell Equations (North Holland, Amsterdam, 1969).
19. S.R. DE GROOT, L.G. SUTTORP, Foundations of Electrodynamics (North Holland, Amsterdam, 1972).
20. C. DUPREZ-QUESNOIT, Thèse de 3è Cycle, Université de Lille (1974).
21. C. DUPREZ-QUESNOIT, C.R.Acad.Sci., B 279, 183 (1974).
22. C. DUPREZ-QUESNOIT, Int.J.Quantum Chem., 11, 381 (1977).
23. E. DURAND, Electrostatique (Masson et Cie, Paris, 1964).
24. E. DURAND, Magnétostatique (Masson et Cie, Paris, 1968).
25. H. EYRING, L.J. WALTER, G.E. KIMBALL , Quantum Chemistry (Wiley, New York, 1954).
26. B.U. FELDERHOF, Physica, 76, 486 (1974).
27. J. FIUTAK, Can. Journ. of Phys., 41, 12 (1963).
28. P.A. FRANKEN, J.F. WARD, Rev.Mod.Phys., 35, 23 (1963).
29. J.W. GIBBS, Amer.J.Sci., 3, 460 (1882).
30. M. GOPPERT-MAYER, Annalen der Physik, 9, 273 (1931).
31. M.P. GROENEWEGE, Mol.Phys., 5, 541 (1962).

32. L.M. HAFKENSHEID, J. VLIENER, *Physica*, 75, 57 (1974).
33. W.P. HEALY, *J.Phys.B*, 7, 1633 (1974).
34. J.J. HOPFIELD, D.G. THOMAS, *Phys.Rev.*, 132, 563 (1963).
35. R.M. HORNREICH, S. SHTRIKMAN, *Phys.Rev.*, 171, 1065 (1968).
36. J.D. JACKSON, *Classical Electrodynamics*, (John Wiley, New York, 1962).
37. J. JERPHAGNON, D. CHEMLA, R. BONNEVILLE, *Adv.Phys.*, 27, 609 (1978).
38. M. KARPLUS, H.J. KOLKER, *J.Chem.Phys.*, 39, 1493 (1963).
39. C. KITTEL, *Introduction à la physique de l'état solide* (Dunod, Paris, 1972).
40. R.S. KNOX, *Theory of excitons* (Academic Press, New York, 1963).
41. L. LANDAU, E. LIFCHITZ  
Version anglaise  
a) *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon Press, London, 1960).  
Version française  
b) *Electrodynamique des milieux continus*, (Mir, Moscou, 1969).
42. F. LEBON, *Phys.Stat.Sol.*, 41, 297 (1970).
43. R. LOCQUENEUX, *Int.J.Quantum Chem.*, 6, 1 (1972).
44. H.A. LORENTZ, *Proc.R.Acad. Amsterdam*, 254 (1902).
45. H.A. LORENTZ, *Encycl.Math.Wiss.*, V 2, 200 (1904).
46. H.A. LORENTZ, *The theory of electrons*, (Dover, New York, 1952).
47. W.J.A. MAASKANT, L.J. OOSTERHOFF, *Mol.Phys.*, 8, 319 (1964).

48. J.P. MATHIEU, Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel (Ed CNRS, Paris, 1946).
49. C. MAVROYANIS, M.J. STEPHEN, Mol.Phys., 5, 629 (1962).
50. P. MAZUR, B.R.A. NIJBOER, Physica, 19, 971 (1973).
51. P.M. MORSE, H. FESHBACH, Methods of theoretical physics II (Mc Graw Hill, New York, 1953).
52. C. MULLER, Foundations of Mathematical Theory of Electromagnetic Waves, (Springer-Verlag, Berlin, 1969).
53. W.K. PANOFSKY, M. PHILLIPS, Classical electricity and magnetism, 2<sup>nd</sup> Ed<sup>n</sup> (Addison-Wesley, 1972).
54. S.I. PEKAR, Sov.Phys.Solid.State, 4, 953 (1962).
55. P. PENFIELD, H. HAUS, Electrodynamics of Moving Media (M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1967).
56. E.A. POWER, T. THIRUNAMACHANDRAN, J.Chem.Phys., 60, 3695 (1974).
57. R.E. RAAB, Mol.Phys., 29, 1323 (1975).
58. L. ROSENFELD, Théorie des électrons (Hermann et Cie, Paris, 1951).
59. U. SCHLAGHECK, Z. Physik, 266, 313 (1974).
60. K. SCHRAM, Physica, 26, 1080 (1960).
61. P. SMET, Int.J.Quantum Chem., 3, 417 (1969).
62. A. SOMMERFELD, Electrodynamics (Academic Press, New York, 1952).

63. A. STAHL, C. UIHLEIN, Optical Boundary Value Problem in Spatially Dispersive Media, *in* Advances in Solid State Physics (Vieweg and Sohn, Munster, Allemagne, 1979) p 159.
64. J.A. STRATTON, Electromagnetic theory, (Mc GRAW HILL, New York, 1941)
65. R.H. TERWIEL, P. MAZUR, Physica, 30, 625 (1964).
66. J. TILLIEU, Ann.phys. (Paris), 2, 631 (1957).
67. J. TILLIEU, J. GUY, C.R.Acad.Sc., 239, 1203 et 1283 (1954).
68. J. VAN KRANENDONK, J.E. SIPE, Foundations of the macroscopic electromagnetic theory of dielectric media, *in* Progress in Optics, 15, 247 (1977).
69. J.H. VAN VLECK, The theory of electric and magnetic susceptibilities, (Oxford University Press, 1932).



## R E S U M E

Les phénomènes électromagnétiques sont interprétés à l'aide de relations constitutives exprimant les excitations électrique et magnétique en fonction des champs. Les coefficients "matériels" qui interviennent dans ces relations, sont calculés habituellement à partir des moyennes quantiques des opérateurs multipolaires électriques et magnétiques, définis à partir d'une origine choisie arbitrairement dans la molécule. Ces coefficients, introduits précédemment dans la littérature, ne sont pas tous invariants par changement de cette origine. Une étude a montré que la difficulté soulevée par la non-invariance de la susceptibilité magnétique dynamique peut être résolue par la non-séparation des moments multipolaires électriques et magnétiques et conduit à une nouvelle définition de l'indice de réfraction. Ces résultats ont conduit à effectuer une étude générale où, à la notion de multipôle électrique, est associée une nouvelle notion, celle de multipôle magnétoélectrique, plutôt que la notion habituelle de multipôle magnétique. Dans cette étude générale, des tenseurs globaux invariants permettant de rendre compte de l'ensemble des phénomènes de l'optique linéaire et non-linéaire pour un cristal moléculaire diamagnétique non-polaire, sont déterminés à l'aide d'une méthode de variation-perturbation. A titre d'application, les tenseurs responsables de la réfraction et de l'effet FARADAY sont déduits des tenseurs globaux. Une comparaison de notre formalisme et des formalismes antérieurs met en évidence que la non-invariance des coefficients définis précédemment dans la littérature provient de l'omission de certains termes.

L'étude générale a été effectuée dans l'approximation du champ appliqué. Il est montré à propos du pouvoir rotatoire naturel, comment un tenseur invariant peut être également défini quand on passe de cette approximation à celle du champ local.

L'utilisation des opérateurs magnétoélectriques conduit à poser quelques questions sur la forme des équations de MAXWELL et sur les concepts d'excitations.

MOTS CLEFS : OPTIQUE NON LINEAIRE  
EQUATION DE MAXWELL  
MOMENT MULTIPOLAIRE ELECTRIQUE  
MOMENT MULTIPOLAIRE MAGNETIQUE  
CONSTANTE OPTIQUE  
INVARIANCE. TRANSLATION