

RECUEIL DES CONFÉRENCES-RAPPORTS
DE DOCUMENTATION
SUR LA PHYSIQUE

JEAN CABANNES

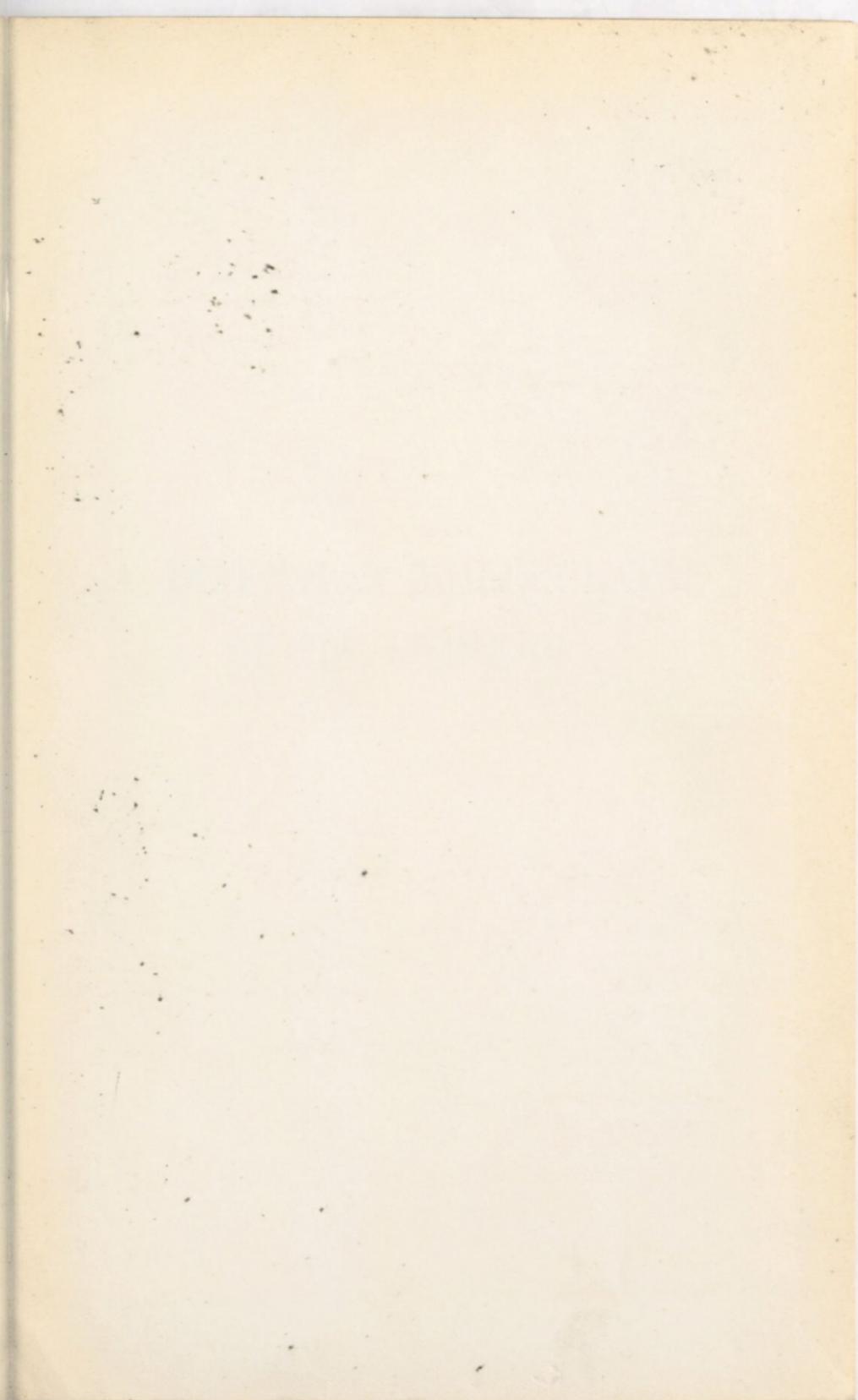
LA
DIFFUSION MOLÉCULAIRE
DE LA LUMIÈRE

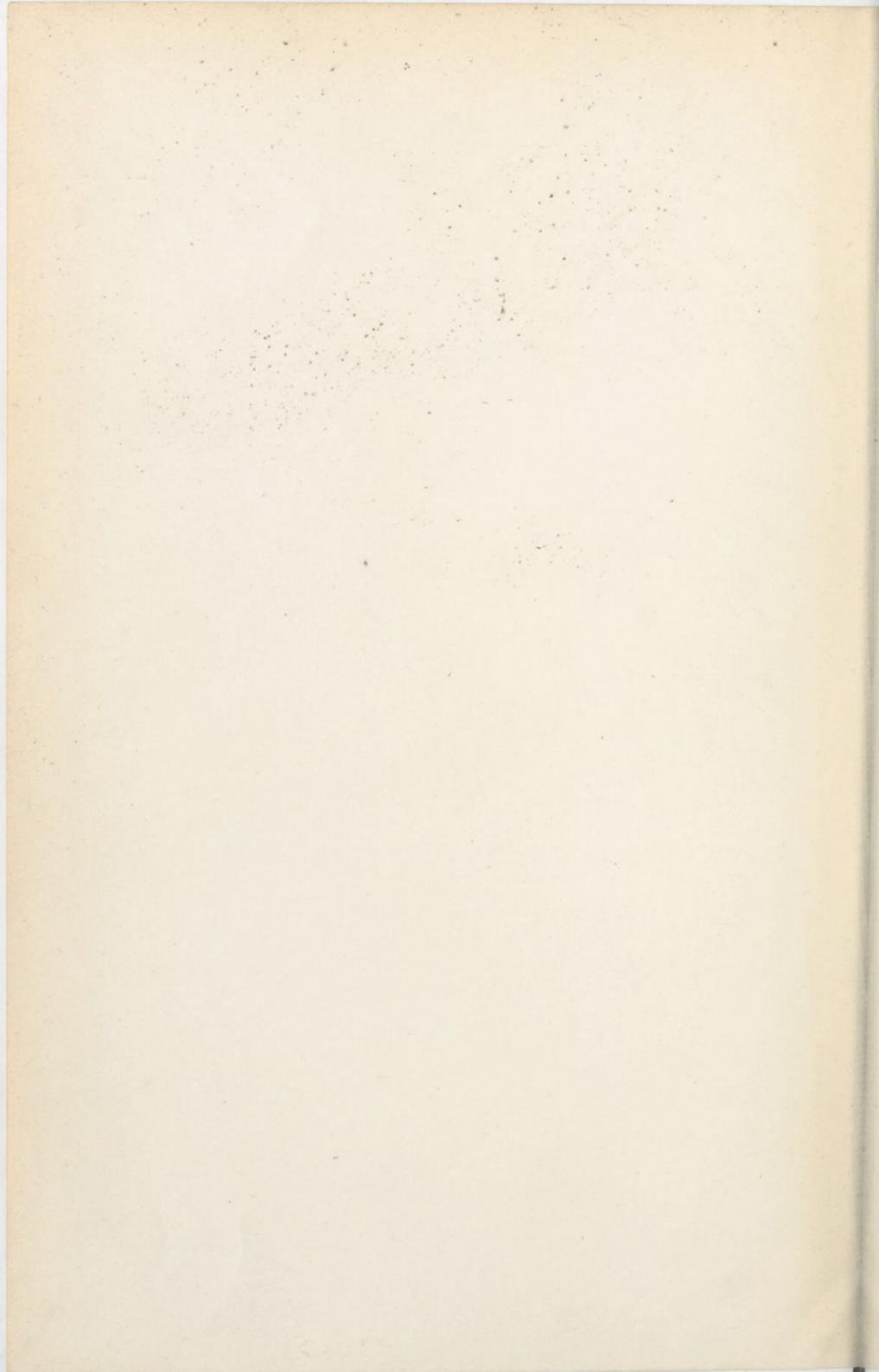
AVEC LA COLLABORATION DE M. YVES ROCARD

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

CONFÉRENCES-RAPPORTS DE DOCUMENTATION SUR LA PHYSIQUE

BLOCH (Eugène). — Les phénomènes thermioniques. Un volume in-8°, 112 pages, 24 figures, cartonné.....	20 fr.
BOSLER (Jean). — L'évolution des étoiles. Un volume in-8°, 104 pages, 19 figures, cartonné.....	20 fr.
BRILLOUIN (Léon). — La théorie des Quanta et l'atome de Bohr. Un volume in-8°, 184 pages, 44 figures, cartonné.....	25 fr.
BROGLIE (Maurice DE). — Les rayons X. Un volume in-8°, 164 pages, 3 planches, cartonné.....	30 fr.
DUNOYER (Louis). — La technique du vide. Un volume in-8°, 225 pages, 8 figures, cartonné.....	25 fr.
GUTTON (Camille). — La lampe à trois électrodes, 2^e édit. Un volume in-8°, 184 pages, 90 figures, cartonné.....	35 fr.
LEBLANC Fils (Maurice). — L'arc électrique. Un volume in-8°, 132 pages, 71 figures, cartonné.....	20 fr.
MAUGUIN (Charles). — La structure des cristaux par les rayons X. Un volume in-8°, 286 pages, 125 figures, cartonné.....	39 fr.
CURIE (M ^{me} Pierre). — L'isotopie et les éléments isotopes. Un volume in-8°, 210 pages, cartonné.....	30 fr.
DAUVILLIER (Alexandre). — La technique des rayons X. Un volume in-8°, 210 pages, cartonné.....	30 fr.
BLOCH (Léon). — Ionisation et résonance des gaz et des vapeurs. Un volume in-8°, 224 pages, cartonné.....	30 fr.
MESNY (René). — Les ondes électriques courtes. Un volume in-8°, 164 pages, 168 figures, cartonné.....	30 fr.
HOLWECK (F.). — De la lumière aux rayons X. Un volume in-8°, 144 pages, 97 figures dont 4 hors texte, cartonné.....	30 fr.
LECOMTE (Jean). — Le spectre infrarouge. Un volume in-8°, 468 pages, 189 figures, cartonné.....	80 fr.
ERRERA (J.). — Polarisation diélectrique. Un volume in-8°, 172 pages, 34 figures, cartonné.....	35 fr.
CABANNES (J.). — La diffusion moléculaire de la lumière dans les fluides.....	65 fr.





LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE
DE LA LUMIÈRE

8° R
31605
(16)



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
FOR THE LIBRARY

RECUEIL DES CONFÉRENCES-RAPPORTS
DE DOCUMENTATION
SUR LA PHYSIQUE

Vol. 16

JEAN CABANNES

LA
DIFFUSION MOLÉCULAIRE
**DE LA LUMIÈRE**

AVEC LA COLLABORATION DE M. YVES ROCARD

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, PARIS (V^e)

—
1929

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS

DEPARTMENT OF PHYSICS





AVANT-PROPOS

La diffusion moléculaire est intimement liée à l'ensemble des phénomènes qui caractérisent la propagation de la lumière dans les milieux matériels (réfraction, absorption, dispersion) ; l'hypothèse des résonnateurs électro-magnétiques de Lorentz met en évidence leur origine commune et les groupe en un même chapitre de l'optique ondulatoire. Tant qu'on reste assez loin des bandes spectrales d'absorption sélective, ce schéma de Lorentz paraît suffire : la théorie électromagnétique classique traduit assez fidèlement les lois de la propagation de la lumière dans les régions de transparence. Il n'y a donc pas à faire intervenir les théories quantiques, à condition de se limiter, comme je le ferai dans ce livre, à l'étude des milieux transparents.

Bien que l'idée d'une diffusion moléculaire des radiations soit relativement récente (Lord Rayleigh, 1899), on se trouve aujourd'hui devant un immense champ de recherches. Sans doute eût-il été facile de jeter sur ce vaste domaine un coup d'œil superficiel ; j'ai jugé préférable de me borner à l'étude plus restreinte, mais aussi plus approfondie, de la *diffusion de la lumière ordinaire au sein des fluides purs transparents*. Les rayons X, les corps cristallisés, les solides amorphes eux-mêmes ont été laissés de côté ; on a réduit aux faits essentiels l'étude des mélanges liquides binaires. J'ai pu entreprendre ainsi, dans un cadre plus étroit, un exposé plus complet et une critique plus serrée des résultats expérimentaux et des formules théoriques. Il m'eût été cependant difficile de mener à bien cette double tâche sans la collaboration de M. Rocard, qui a bien voulu rédiger deux importants chapitres théoriques, pleins de ses travaux personnels. Le lecteur lui en saura gré, et je l'en remercie vivement.

Nous avons évité le plus possible les irritantes discussions de priorité. Depuis que Lord Rayleigh et Smoluchowski aperçurent d'un coup d'œil les faits essentiels, leurs théories primitives furent lentement améliorées par les recherches simultanées de nombreux physiciens, sans qu'on puisse plus particulièrement attribuer à l'un d'entre eux les résultats actuels. On vient de traverser une longue période de tâtonnements ; la plupart des auteurs publièrent successivement une série de mémoires souvent assez contra-

dictoires, et chacun d'eux ne parvient peu à peu à la vérité que grâce au commerce des idées et à l'effort commun.

Il fallait surtout réagir contre la tendance fâcheuse qui nous pousse à accepter de confiance les conclusions des travaux célèbres. Bien des résultats inexacts sont encore admis sans discussion, et, chose plus grave, des raisonnements incorrects sont indéfiniment recommencés. J'ai cherché à tailler dans le bois mort. Malheureusement, après avoir détruit l'erreur, il ne m'a pas toujours été possible d'établir la vérité, et mes conclusions sont souvent négatives. On se trouve en présence d'une science en formation ; il était difficile d'en présenter un solide exposé dogmatique et j'ai dû, à plusieurs reprises, me contenter d'indiquer la route à suivre.

En un mot, ce livre marque modestement une étape. C'est un point de départ pour de nouveaux efforts. Avec l'espoir d'encourager les recherches, j'ai beaucoup insisté sur le peu de valeur de certains résultats expérimentaux, les contradictions théoriques, les écarts entre la théorie et l'expérience. Si j'ai longuement analysé les idées actuelles sur l'anisotropie moléculaire, c'est surtout pour en montrer les points faibles. De son côté M. Rocard a définitivement ruiné les théories de l'opalescence critique. Ailleurs j'ai pris soin d'indiquer aux expérimentateurs les mesures à faire ou à refaire. J'ai multiplié pour eux les renseignements techniques. Les jeunes physiciens qui s'intéressent à l'étude de la diffusion de la lumière me sauront gré de leur éviter ainsi de longs tâtonnements. J'espère qu'ils apercevront le champ immense qui reste à défricher : la certitude d'une abondante moisson est le meilleur encouragement au travail. Mais il n'en est pas moins vrai que les résultats définitivement acquis forment dès aujourd'hui un ensemble grandiose. Peut-être, dans mon désir de préparer l'avenir, n'ai-je pas fait la part assez belle au passé. Le lecteur me le pardonnera.

Mai 1927-mars 1928.

Les chapitres de ce livre sont suivis d'un index bibliographique. Les numéros imprimés en caractères gras renvoient le lecteur à cet index.



INTRODUCTION

EXPOSÉ HISTORIQUE DES RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES SUR LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE DE LA LUMIÈRE PAR LES FLUIDES

1. — Le Bleu du Ciel.

D'où vient la lumière du ciel diurne ? Pourquoi est-elle bleue ? A la première de ces deux questions *distinctes* la réponse est immédiate : il y a quelque part au-dessus de nous des particules matérielles qui *diffusent* la lumière du Soleil. C'est une simple diffusion et non pas une luminescence : toutes les radiations qui manquent dans le spectre solaire manquent aussi dans le spectre du ciel bleu. *Le diffuseur est dans notre atmosphère*, puisque le ciel s'éteint lorsque l'atmosphère pénètre dans le cône d'ombre de la Terre ; c'est d'ailleurs un *constituant permanent* de l'atmosphère, puisque, partout et en tout temps, on retrouve la même voûte bleue, à condition de s'élever au-dessus des poussières et des nuages, de ce que Crova appelait la « vase atmosphérique ».

L'idée d'attribuer le bleu du ciel à une couche de matière très finement divisée, illuminée par le Soleil, interposée entre nos yeux et le noir de l'espace, remonte à Léonard de Vinci.

Mais pourquoi, le Soleil émettant de la lumière blanche, recevons-nous du ciel une lumière bleue ? Pourquoi la répartition des intensités entre les diverses radiations varie-t-elle d'un spectre à l'autre ? Les meilleurs physiciens, comme Newton et Clausius, proposèrent des explications qui ne méritent plus de retenir notre attention. Jusqu'à la fin du XIX^e siècle, faute d'observations précises et de vérifications expérimentales, l'imagination se donna libre cours. On trouvera résumées dans une conférence de Nichols (16), publiée en 1908, les connaissances acquises à cette époque avec une liste bibliographique très complète. Rappelons seulement qu'on a fait intervenir parfois, à tort, en dehors des particules diffusantes, la présence

d'un gaz bleu, l'ozone, par exemple, agissant à la manière d'un verre bleu à travers lequel apparaîtrait le ciel. Mais un tel milieu laisserait filtrer les radiations bleues ; il absorberait, pour les transformer en chaleur, le jaune et le rouge, et cela d'autant mieux qu'il serait traversé sous une épaisseur plus grande. Les astres enverraient donc à leur lever et à leur coucher une lumière plus bleue qu'à leur culmination. Or, on sait qu'au contraire le Soleil et la pleine Lune apparaissent d'autant plus rouges qu'ils sont plus près de l'horizon. *Ce n'est donc pas le rouge ou le jaune qu'absorbe surtout l'atmosphère, c'est le bleu.* Cette absorption n'est d'ailleurs qu'apparente : *la lumière absorbée est réémise par diffusion* dans toutes les directions. Le gaz bleu, s'il existe (1), ne peut donc jouer qu'un rôle secondaire dans la coloration du ciel.

2. — Les Milieux troubles.

Il fallait chercher pourquoi les particules atmosphériques transmettent d'autant moins de lumière (et en diffusent d'autant plus) que la longueur d'onde est plus petite. Tyndall les comparait aux pierres d'un rivage, qui laissent passer les grosses vagues de la mer sans troubler leur propagation régulière, tandis qu'elles renvoient dans toutes les directions les petites rides qui se forment par temps calme à la surface de l'eau. Si donc les dimensions des particules sont inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (2), elles troubleront d'autant plus la propagation régulière de l'onde incidente que cette onde sera plus courte. Si la longueur de l'onde incidente diminue, l'importance de l'obstacle augmente. C'est le phénomène très général de la diffusion de la lumière par les *milieux troubles*.

Lorsqu'on éclaire des particules en suspension dans un milieu homogène, chacune d'elles diffuse une faible fraction de la lumière incidente. Si les particules, extrêmement nombreuses, sont trop petites pour pouvoir être perçues individuellement, même avec les éclairagements les plus intenses, on dit qu'elles forment un milieu trouble. Un tel milieu, éclairé par un faisceau naturel de lumière blanche, diffuse une lumière bleue polarisée. *Il suffit donc de supposer les particules atmosphériques très petites, sans avoir à préciser leur nature, pour expliquer au moins en première approximation la couleur et la polarisation du ciel.*

Cette théorie de la diffusion du rayonnement solaire, suggérée par Brücke

(1) On sait que l'atmosphère contient en moyenne une épaisseur d'ozone voisine de 0,3 cm évalués sous la pression atmosphérique. Nous avons montré, Dufay et moi, jusqu'à quel point cette couche pouvait agir sur la couleur du ciel (22).

(2) Il s'agit évidemment de particules qui ne présentent pas de propriétés sélectives dans la région spectrale considérée, comme les brouillards de Tyndall (12) ou de Bock (15). Les propriétés optiques des verres colorés aux oxydes de Garnett (124) ou des pellicules métalliques de Wood (126) ne sont pas aussi simples.

en 1852 (11), fut définitivement établie par les célèbres expériences de Tyndall (1869) et l'œuvre théorique de Lord Rayleigh (1871). Cependant elle commençait à peine à s'imposer en 1900, tant il est long et difficile de faire connaître et de faire accepter la vérité scientifique.

Le point de départ de Tyndall fut une série de recherches sur les actions chimiques produites par la lumière dans les gaz (12). La lumière de l'arc électrique est concentrée dans un tube cylindrique rempli du gaz à étudier, ayant environ un mètre de long et sept centimètres de diamètre. Pour obtenir une réaction visible, on choisit des gaz qui donnent par décomposition des particules solides ou liquides. Ces particules, fortement éclairées par la lumière qui les a produites, s'illuminent sur tout le trajet du faisceau incident. L'aspect change progressivement à mesure que les particules grossissent, mais au début, quelle que soit la nature du brouillard formé, il est bleu et plus ou moins polarisé suivant l'angle sous lequel on l'observe. Observé à 90°, il est à peu près éteint par un nicol dont la petite diagonale est dans le plan des deux rayons incident et diffusé. La vibration diffusée latéralement est donc normale à ce plan. On retrouve dans ces expériences la couleur et la polarisation du ciel pur. Puis, à mesure que les particules grossissent, la lumière devient plus intense et plus blanche, la polarisation diminue, comme dans un ciel brumeux. On n'arrive plus à éteindre le faisceau diffusé latéralement, par rotation du nicol, mais la couleur change avec son orientation, et, lorsque la petite diagonale du nicol est dans le plan des deux rayons, on retrouve un bleu très pur (bleu résiduel). Enfin, troisième phase, les dimensions des particules augmentant encore, la rotation du nicol ne produit plus aucun effet sur la couleur et l'intensité de la lumière blanche diffusée.

Ces expériences réussissent avec la vapeur de sulfure de carbone, les nitrites d'amyle et de butyle, les iodures d'allyle et d'isopropyle, etc... C'est le nitrite de butyle qui donna à Tyndall les meilleurs résultats : un courant d'air, après avoir traversé bulle à bulle un ballon de nitrite liquide, pénètre dans le tube d'observation préalablement vidé. On s'arrête à une pression de quelques millimètres de mercure. On introduit ensuite, sous une pression de quelques centimètres de mercure, de l'air ayant barboté dans une solution d'acide chlorhydrique. On éclaire le gaz ; à condition de se placer dans l'obscurité, on voit apparaître peu à peu le faisceau de lumière, rendu visible par les gouttelettes ultra-microscopiques qu'il produit et qui le diffusent. Pendant les dix ou quinze premières minutes, il est d'un bleu « qui rivalise avec le plus pur ciel d'Italie ».

Tyndall admit que, pendant cette première phase, les dimensions des particules n'atteignaient qu'une faible fraction des longueurs d'onde les

plus courtes du spectre visible (γ). Enfin il conclut ainsi : « That *water-particles...* would produce the same effects, does not admit of reasonable doubt. And that they must exist in this condition in the higher regions of the atmosphere is, I think, certain. At all events, no other assumption than this is necessary to completely account for the firmamental blue and the polarisation of the sky. »

3. — Les Loix de Lord Rayleigh.

Deux ans plus tard Lord Rayleigh (13) donnait une théorie mathématique de la diffusion de la lumière par les milieux troubles

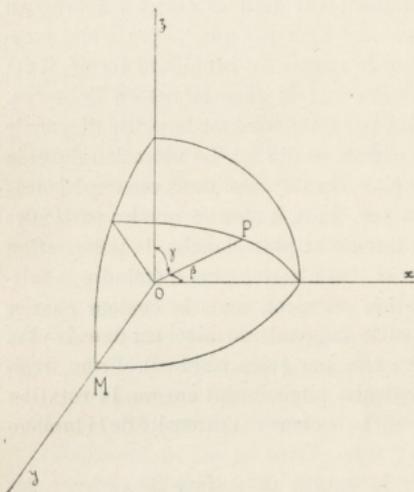


FIG. 1.

qui se ramène à quelques loix faciles à établir. Considérons une *particule isotrope et sphérique* O éclairée par le rayon polarisé Ox , en lumière monochromatique (fig. 1). Soit

$$Z = A \sin \frac{2\pi t}{T},$$

la vibration lumineuse incidente, au point O . On peut admettre, sans préciser le mécanisme des échanges d'énergie, que la particule devient le centre d'un phénomène vibratoire de même période T que la vibration incidente et qu'elle émet à son tour de la lumière dans toutes les directions. Les loix de Lord Rayleigh s'en déduisent immédiatement.

1° *Intensité relative et polarisation de la lumière diffusée dans les différentes directions.*

La vibration diffusée dans le plan xOy normal à Oz ne peut être que rectiligne et parallèle à Oz . Soit $z = \frac{a}{r} \sin \left(\frac{2\pi t}{T} - \varphi \right)$ sa valeur au point M

($\overline{OM} = r$) de Oy . Au point P ($\widehat{POz} = \gamma$) de la sphère de centre O pas-

(1) L'étude optique des milieux troubles s'est beaucoup développée (127) depuis Tyndall, mais elle ne rentre pas dans le cadre de ce livre. Il faut se rappeler cependant qu'elle a permis de découvrir et de comprendre les loix de la diffusion moléculaire de la lumière, de même que la biréfringence électrique ou magnétique des liqueurs mixtes a guidé les physiciens dans l'étude de la biréfringence électrique ou magnétique des corps purs.

sant par M, sa valeur s'obtient en projetant z sur le plan d'onde normal à OP , ce qui donne, pour l'éclairement au point P, $\frac{a^2 \sin^2 \gamma}{r^2}$. Cet éclairement est maximum et égal à $\frac{a^2}{r^2}$ lorsque le point P est dans le plan xOy ; il n'y a pas de diffusion suivant Oz ; enfin la polarisation est toujours complète. Si l'on reçoit un faisceau de lumière naturelle, on peut remplacer la vibration incidente par deux vibrations rectangulaires incohérentes et d'égale amplitude. On trouve immédiatement que l'éclairement au point P a pour expression $\frac{a^2 (1 + \cos^2 \beta)}{r^2}$, avec $\widehat{POx} = \beta$. La diffusion est maxima et égale à $\frac{2a^2}{r^2}$ dans la direction de la source de lumière et dans la direction opposée; elle est minima et égale à $\frac{a^2}{r^2}$ dans le plan yOz ; seule la lumière diffusée latéralement est complètement polarisée. Si l'on calcule le flux de lumière diffusé par la particule O, on trouve $\frac{8\pi a^2}{3}$ dans le cas où la lumière incidente est polarisée rectilignement, et $\frac{16\pi a^2}{3}$ dans le cas de la lumière naturelle, que nous avons implicitement supposée deux fois plus intense.

2° *Variation de la diffusion en fonction de la longueur d'onde. Loi en λ^{-4} .*

Pour expliquer la couleur bleue de la lumière diffusée, il suffit d'introduire quelques hypothèses simples. Les anciennes théories mécaniques de la dispersion, comme les théories électroniques conduisent à poser :

1° Que le résonateur O exécute des oscillations sinusoïdales entretenues par le rayonnement primaire $A \sin \frac{2\pi t}{T}$;

2° Que l'amplitude a de la vibration diffusée est proportionnelle à celle de l'accélération du résonateur.

Admettons, en outre, qu'il soit légitime de négliger dans l'équation du mouvement de O les termes d'amortissement (par rayonnement ou par dégagement de chaleur), et que la période propre du résonateur soit très petite par rapport à T. On a dans ce cas

$$\frac{a^2}{A^2} = \frac{16\pi^4}{T^4} \cdot k,$$

le coefficient k étant indépendant de la période de la lumière incidente. L'intensité de la lumière diffusée varie donc en raison inverse de la quatrième

puissance de la période, c'est-à-dire de la longueur d'onde dans le vide.

3° *Expression de l'intensité lumineuse diffusée par un milieu trouble.*

L'amplitude de la vibration diffusée z est proportionnelle à l'amplitude A de la vibration excitatrice Z . Son dénominateur contient r (loi de la conservation du flux diffusé) et λ^2 ; son numérateur doit donc être du 3^e degré par rapport à la longueur qu'il reste à introduire dans l'expression, c'est-à-dire le diamètre de la particule. La valeur de z est donc proportionnelle au volume V de la particule, et l'on peut écrire

$$z = b A \frac{V}{r \lambda^2} \sin \frac{2 \pi}{T} \left(t - \frac{r}{c} \right),$$

c désignant la vitesse de la lumière dans le vide, où l'on suppose les parti-

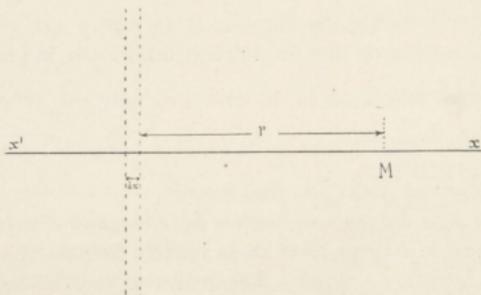


FIG. 2.

cules réparties à raison de n par cm^3 ; b est un nombre à déterminer. On cherche à l'évaluer en fonction du retard $\delta = (\mu - 1) dx$ introduit dans la propagation de la lumière par une couche dx de ces particules, parallèle aux ondes incidentes. La méthode des zones de Fresnel donne b immédiatement. L'effet total de la couche dx , au point M (fig. 2), est égal à celui que produirait un élément plan, d'aire λr , normal au rayon $x' M$, à la distance $r + \frac{\lambda}{4}$ du point M. Cet élément contient $n \lambda r dx$ particules, d'où le champ \vec{Z}_1 produit en M par la couche dx

$$\begin{aligned} Z_1 &= \left[b A \frac{V}{r \lambda^2} \sin \frac{2 \pi}{T} \left(t - \frac{r + \lambda/4}{c} \right) \right] n \lambda r dx \\ &= -b A \frac{n V dx}{\lambda} \cos \frac{2 \pi}{T} \left(t - \frac{r}{c} \right), \end{aligned}$$

qui s'ajoute au champ primitif \vec{Z} . On peut d'ailleurs écrire, dans le cas où la diffusion est faible et l'absorption négligeable,

$$Z + Z_1 = A \sin \frac{2\pi}{T} \left(t - \frac{r}{c} - \frac{\delta}{c} \right),$$

l'effet de la couche dx se réduisant à l'introduction du retard δ .

On en tire

$$b = \frac{2\pi(\mu - 1)}{nV};$$

expression dans laquelle le dénominateur nV est le rapport entre le volume réellement occupé par les particules et celui qui leur est offert. Pour chaque espèce de particules, la quantité $\frac{\mu - 1}{nV}$ est donc constante.

L'intensité de la lumière diffusée par une particule dans une direction γ a donc pour expression

$$r^2 a^2 = A^2 \frac{4\pi^2(\mu - 1)^2}{n^2 \lambda^4} \sin^2 \gamma,$$

et les n particules que contient l'unité de volume diffusent n fois plus de lumière. Si la lumière incidente est naturelle, soit toujours A^2 l'intensité du rayonnement incident (éclairage produit par le faisceau sur un plan normal au rayon). Chaque centimètre cube du milieu trouble éclairé se comporte comme une faible source de lumière dont l'intensité, dans la direction β , a pour expression

$$I = A^2 \frac{2\pi^2(\mu - 1)^2}{n\lambda^4} (1 + \cos^2 \beta).$$

C'est la formule bien connue de Lord Rayleigh.

4. — La Diffusion moléculaire de la Lumière dans les Gaz.

Il restait à préciser la nature des particules diffusantes dans l'atmosphère. Les gouttelettes d'eau de Tyndall paraissaient inventées pour les besoins de la cause (1).

(1) On sait aujourd'hui déterminer la quantité d'eau variable que contient l'atmosphère en étudiant l'intensité des bandes d'absorption sélective en fonction de la distance zénithale du Soleil (20). Fowle a pu montrer que cette quantité d'eau (qui se trouve, sinon à l'état de molécules isolées, du moins à l'état de groupements moléculaires contenant à peine une soixantaine de molécules en moyenne) intervenait peu dans la diffusion de la lumière par l'atmosphère.

Lord Rayleigh eut le génie de trouver l'explication la plus simple (1899) (87) : puisque l'air est d'autant plus bleu qu'il est plus pur, c'est l'air lui-même qui diffuse la lumière. On aboutit ainsi directement à cette conception qu'un gaz pur n'est pas un milieu parfaitement homogène, qu'il contient d'une manière permanente des particules diffusantes, petits obstacles matériels qui renvoient la lumière dans toutes les directions. Ces particules sont évidemment, dans le cas de l'air, les molécules d'azote, d'oxygène et d'argon. *On arrive au phénomène de la diffusion moléculaire de la lumière qui fait l'objet de ce livre.* Il fournit une des preuves les plus immédiates et les plus frappantes de la réalité des molécules.

La formule de Lord Rayleigh, que l'on vient de démontrer dans le cas où les particules diffusantes sont des poussières solides ou des gouttelettes liquides, ne contient explicitement ni le volume de la particule, ni ses constantes optiques. Aussi Lord Rayleigh, généralisant le problème hardiment, a-t-il pu se demander si elle ne serait pas encore applicable au cas d'un gaz, dont les molécules, disséminées dans le vide, réaliseraient un milieu trouble (1). Les données qu'on possédait en 1899 sur la transparence de l'atmosphère et le nombre des molécules contenues dans 1 cm³ de gaz lui permirent de vérifier qu'on pouvait attribuer le bleu du ciel à une diffusion de la lumière par les molécules elles-mêmes. Les observations d'Abbot et Fowle sur l'absorption atmosphérique confirmèrent ces prévisions : *au-dessus du mont Wilson, par beau temps, pendant les années 1910-1911, le nombre des centres diffusants fut trouvé égal au nombre des molécules gazeuses.*

Cependant des expériences de laboratoire étaient indispensables pour faire admettre définitivement l'explication de Lord Rayleigh.

Tyndall n'avait jamais pensé à une diffusion moléculaire de la lumière ; un corps parfaitement pur, d'après lui, aurait été *optiquement vide*. Dans son mémoire de 1869 il souligne la phrase suivante : « When the air was so sifted as to entirely remove the visible floating matter, it no longer exerted any sensible action upon the light, but behaved like a vacuum. » Il écrit plus tard (14) : « I found (1872) that London air, after it had been filtered by

(1) La démonstration donnée plus haut de la formule de Lord Rayleigh est due à Schuster (2). Elle suppose uniquement que les particules sont petites par rapport à la longueur d'onde, et assez peu nombreuses pour que l'indice de réfraction du milieu reste voisin de l'unité. Mais elle laisse arbitraire la nature de ces particules, et l'on peut étendre sans crainte aux cas des molécules d'un gaz la formule ainsi établie. Au contraire la démonstration primitive de Lord Rayleigh faisait intervenir l'indice de réfraction de la particule, qu'on supposait très voisin de celui du milieu environnant. Or, si l'on peut parler de l'indice d'une molécule, il est certainement très supérieur à l'unité, de sorte que les calculs de Lord Rayleigh ne paraissent pas valables. J'ai pu montrer cependant en 1921 la validité de ces calculs (38) : les petites particules de Lord Rayleigh rayonnent comme des doublets électriques, et les molécules aussi, quoique pour des raisons différentes, ce qui justifie complètement l'assimilation proposée par l'auteur.

Pour tout ce qui est relatif à l'histoire des théories, on se reportera à l'étude bibliographique si vivante de Rocard (109).

passing through densely packed cotton wool... showed, when examined by a concentrated luminous beam, no trace of mechanically suspended matter. The particular portion of space occupied by such a beam was not to be distinguished from adjacent space (1). »

Mais, en 1913, toutes les théories imaginées pour expliquer la propagation de la lumière dans les milieux matériels dits homogènes laissaient prévoir une diffusion de l'énergie lumineuse conforme aux lois de Lord Rayleigh (2). Le calcul montrait que, malgré sa très faible intensité, la lumière diffusée par quelques millimètres cubes d'air pouvait parfaitement impressionner la rétine ou la plaque photographique. *La principale difficulté était d'éliminer du champ d'observation toute lumière étrangère.* Telles sont les conditions dans lesquelles j'entrepris, à Marseille, en novembre 1913, sous la direction de Ch. Fabry, l'étude expérimentale de la diffusion de la lumière par les gaz. Les expériences confirmèrent les vues théoriques et j'ai pu reproduire ainsi pour la première fois le bleu du ciel au laboratoire (27). *Si on dirige un rayon de Soleil dans un récipient rempli d'un gaz quelconque, les molécules éclairées émettent une faible lumière bleue qu'on peut observer visuellement, photographier, analyser à travers un prisme biréfringent ou avec un spectroscope.* L'observation est encore possible — mais plus difficile — avec une source artificielle, comme l'arc au charbon ou la lampe à vapeur de mercure en quartz. Un peu plus tard, sans avoir connu mes expériences, Smoluchowski (28) et R. J. Strutt (fils de Lord Rayleigh) (29) abordaient le même sujet et arrivaient aux mêmes conclusions. Quelques expériences de contrôle exécutées par R. W. Wood (30) et R. Gans (39) confirmèrent les résultats obtenus.

Plus récemment, à Calcutta, Raman et ses collaborateurs ont entrepris l'étude générale de la diffusion moléculaire de la lumière par les fluides (liquides, vapeurs et gaz) ; ils ont publié depuis 1922 de très nombreux travaux théoriques et expérimentaux et obtenu d'importants résultats.

Moi-même, en 1922, j'ai pu reprendre à Montpellier les recherches commencées à Marseille, et je les ai depuis lors continuées sans interruption avec le concours de mes élèves.

5. — La Diffusion moléculaire de la Lumière dans les Liquides.

La diffusion de la lumière par les gaz une fois admise, il faut bien admettre aussi la diffusion de la lumière par les liquides. Lord Rayleigh

(1) C'est donc à tort que certains auteurs appellent « phénomène de Tyndall » la diffusion moléculaire de la lumière, à laquelle doit rester attaché le nom de Lord Rayleigh.

(2) La théorie moléculaire de la réfraction, de la réflexion, de l'absorption et de la diffusion de la lumière a été successivement étudiée par Planck, Lorentz (89), Natanson (94), Smoluchowski (88), Einstein (90), Lundblad (92), etc. [voir Rocard (109)];

montra cependant que la théorie simple qu'il avait établie, ne s'appliquait pas aux liquides (93). Dans un gaz parfait il considérait les molécules, *points lumineux indépendants les uns des autres*, comme des sources de lumière incohérentes dont les intensités s'ajoutent ; dans les liquides il faut chercher comment interfèrent les petites ondes émises par chaque électron ; on trouve que l'intensité diffusée par une masse donnée du fluide diminue lorsqu'on passe de l'état gazeux à l'état liquide. Mais *l'intensité diffusée par un volume donné est cependant beaucoup plus grande à l'état liquide qu'à l'état gazeux*.

Il ne s'agit plus, avec les liquides, de phénomènes à peine perceptibles, mais tellement visibles que bien des expérimentateurs ont sans doute pris autrefois pour de la fluorescence, ou attribué à des particules étrangères, une diffusion qui était due en grande partie aux molécules du liquide. Les auteurs optimistes, comme Tyndall et Spring, qui ont cru préparer des liquides optiquement vides, n'avaient pas pris toutes les précautions nécessaires ; la lumière réémise par le liquide disparaissait dans la lumière plus intense que renvoyaient les parois solides, comme disparaissent dans le ciel diurne les astres de la nuit.

L'eau diffuse, en chiffres ronds, 200 fois plus de lumière que l'air dans les conditions normales ; le benzène, 2.000 fois plus. Si, par un beau jour d'été, on concentre les rayons du Soleil avec une lentille de 50 cm de distance focale, ouverte à F/10, dans une cuve de benzène placée au foyer de la lentille, le faisceau apparaît comme un filet de lumière bleue dont la brillance vaut 5×10^{-3} bougie : cm^2 . Or, la brillance d'une feuille de papier blanc recevant 25 lux (comme les pages des livres que nous lisons le soir) n'atteint pas 10^{-3} bougie : cm^2 . Les difficultés d'observation n'existent donc pas ; ce qui rend les expériences difficiles, c'est uniquement la purification parfaite des liquides, en vue d'éliminer toute trace de fluorescence ou de diffusion étrangères (1).

Dès 1869 Lallemand (59) attribuait aux propriétés du liquide lui-même la production du « cône de lumière », visible sur fond noir dans les liquides les mieux distillés. Mais plus tard Spring (1899) décrivit deux méthodes pour obtenir de l'eau optiquement vide, et la question fut provisoirement enterrée. En 1904 Lobry de Bruyn et Wolff (60) confirmèrent en partie les vues de Spring en préparant des solutions diluées de chlorure de sodium et d'autres sels, où ils n'observèrent point de lumière diffusée. Ils trouvèrent

(1) Il faut rappeler que, si Spring a cru obtenir de l'eau optiquement vide, la lumière bleue intense que réémet une cuve de benzène éclairée par le Soleil ne lui avait pas échappé, et qu'il n'était jamais parvenu à la supprimer. Mais, trompé par la différence entre la couleur de la lumière incidente et celle de la lumière diffusée, il crut à un effet de fluorescence.

cependant que les solutions de saccharose, de raffinose et d'acide phosphomolybdique ne peuvent pas être rendues optiquement vides par les méthodes employées, et ils conclurent que *les solutions « véritables » des substances à poids moléculaire élevé sont susceptibles de provoquer la diffusion de la lumière.*

Vers 1912, quelques expériences étaient faites au laboratoire de F. B. Kenrick, à Toronto, sur des solutions de liquides partiellement miscibles, au voisinage du point de saturation. On pensa que la raison de la difficulté qu'on avait à sursaturer ces solutions provenait de ce que des particules étrangères servaient de noyaux pour la formation de la seconde phase. W. H. Martin chercha à éliminer ces particules par les méthodes de purification de Spring et constata qu'il lui était impossible d'arriver à un liquide optiquement vide. Il conclut (61) que la lumière diffusée par l'eau et l'alcool — les deux liquides les plus étudiés — provenait en partie seulement des particules étrangères ; *après purification les liquides diffusaient encore de la lumière, et cette diffusion résiduelle était indépendante du mode de purification adopté.* C'est donc Martin, qui, le premier, mit en évidence, pendant l'hiver 1912-1913, la diffusion moléculaire de la lumière par les liquides. Depuis lors il en a continué systématiquement l'étude expérimentale. Les résultats acquis par Martin, Raman et d'autres sont déjà considérables. Les fluides purs dans les conditions les plus variées de température et de pression, les mélanges de deux liquides, les solutions aqueuses des sels ont été successivement étudiés.

6. — L'Opalescence critique.

Lorsqu'on approche du point critique l'intensité de la lumière diffusée augmente énormément : la diffusion devient, dans le cas de l'éther, 750 fois plus grande que dans le liquide à 35°C, et 20.000 fois plus grande que dans la vapeur saturante à 35°C. La brillance du cône de lumière peut dépasser une bougie par centimètre carré. Aussi l'opalescence critique était-elle connue depuis longtemps lorsqu'on observa pour la première fois la diffusion moléculaire de la lumière dans les liquides et dans les gaz. Mais les deux phénomènes ont une même cause : la structure moléculaire de la matière et les fluctuations dans la répartition des molécules ; ce sont deux effets de même nature, qui ne se distinguent que par leur plus ou moins grande intensité. Dès 1908, H. Kamerlingh Onnes et W. H. Keesom (78) faisaient des mesures absolues sur l'opalescence de l'éthylène au voisinage du point critique, et ces premières expériences donnaient déjà une valeur assez exacte du nombre des molécules diffusantes.

7. — Théories générales.

Au voisinage du point critique, la compressibilité est si grande que deux régions contiguës du fluide, de densités notablement différentes, sont pourtant presque en équilibre l'une avec l'autre. Dès lors, grâce à l'agitation moléculaire, continuellement, ici et là, des amas de molécules se forment puis disparaissent, et ces fluctuations de densité, calculées par Smoluchowski (88), troublent le milieu fluide et produisent l'opalescence critique. Mais les fluctuations, conséquences de l'agitation moléculaire, vont se retrouver, à un degré moindre, à toutes les températures et sous toutes les pressions, et la théorie établie par Einstein en 1910 pour expliquer l'opalescence critique (90) s'étend à tous les états fluides de la matière. Elle donne, dans le cas des gaz parfaits, la formule de Lord Rayleigh. Cette confirmation élucidait un point délicat : elle prouvait qu'il est légitime, comme le supposait un peu arbitrairement Lord Rayleigh, d'ajouter les intensités diffusées par les molécules prises individuellement. J'ai retrouvé plus tard cette même conclusion en faisant la théorie électronique de la diffusion moléculaire : il suffit d'évaluer la résultante des forces électriques envoyées en un point par toutes les molécules du gaz pour obtenir par un calcul correct la formule de Lord Rayleigh.

Mais les théories primitives de Lord Rayleigh et d'Einstein ne sont pas exactement vérifiées par l'expérience. A mesure que les résultats expérimentaux devenaient plus nombreux et plus précis, il a fallu perfectionner les théories. Ce fut le travail de ces dix dernières années. Les divers chapitres de ce livre montreront les progrès parallèles de l'étude au laboratoire et des essais théoriques.

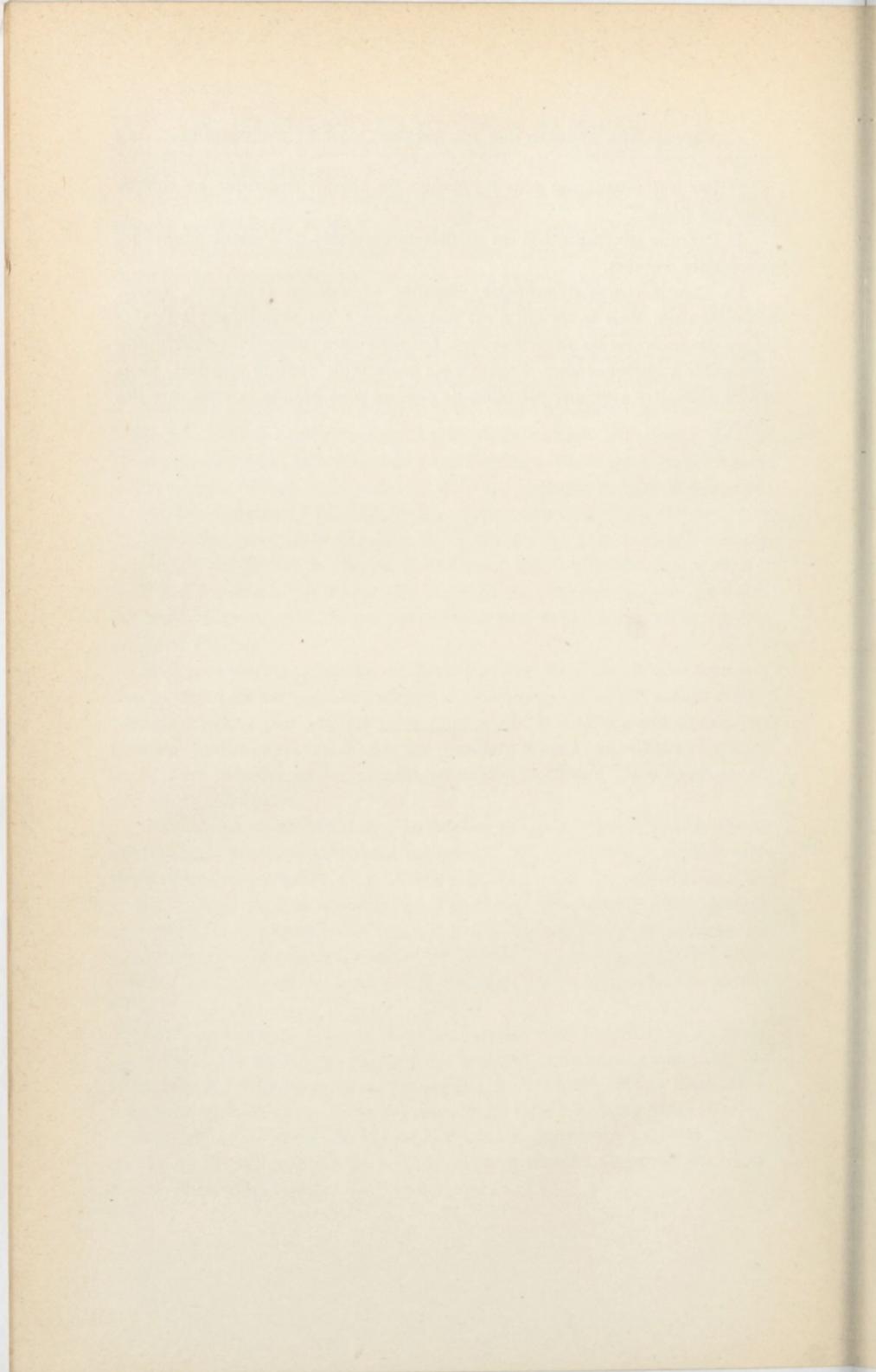
Suivant les idées primitives, la lumière diffusée à 90° du faisceau incident devait être complètement polarisée ; or, l'expérience montre une dépolarisation partielle. On rétablit l'accord dans le cas des gaz en tenant compte de l'anisotropie des molécules. La formule ainsi corrigée représente la diffusion de la lumière par un gaz transparent quelconque avec une assez grande exactitude, et l'étude des gaz a pu donner déjà d'importants renseignements sur le nombre et la structure des molécules.

Malheureusement, avec les liquides, l'accord n'est pas rétabli complètement par la correction d'anisotropie. C'est que la théorie des liquides est beaucoup plus incertaine que celle des gaz. L. Brillouin (96) et Gans (100) l'ont envisagée du point de vue thermodynamique ; V. King (101), Ramanathan (99) et Rocard (109), du point de vue moléculaire. La théorie moléculaire de Rocard apporte des modifications profondes aux résultats de la théorie thermodynamique d'Einstein-Gans :

1° Par une évaluation plus rigoureuse du champ électrique en chaque point du fluide ;

2° Par une généralisation du modèle moléculaire qu'avaient adopté les précédents auteurs.

La théorie thermodynamique, élégante, et sûre en apparence, voilait ces difficultés. Mais le travail n'est pas achevé. C'est maintenant à l'expérience de confirmer les vues nouvelles. Les retouches successives qu'il faudra faire subir à quelques-unes d'entre elles pour tenir compte des faits nous feront connaître avec une précision de plus en plus grande la structure des liquides.



PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

THÉORIE ÉLECTROMAGNÉTIQUE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR UNE MOLÉCULE ISOLÉE

1. — Généralités sur la Propagation d'une Onde lumineuse plane dans le Vide.

Une onde lumineuse est une onde électromagnétique. Soit 3 axes de coordonnées rectangulaires fixes $O_1 x y z$ et un train d'ondes planes, monochromatiques, polarisées dans le plan $x O_1 y$, qui se propagent dans le vide suivant $O_1 x$ avec la vitesse $C = 3 \times 10^{10}$ cm : sec. Le champ électrique à l'instant t , dans l'onde d'abscisse x , est un vecteur sinusoïdal

$$\vec{Z} = \vec{Z}_m \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right)$$

dirigé suivant l'axe $O_1 z$, c'est-à-dire situé dans le plan de l'onde et normal au plan de polarisation. On reconnaît dans ce vecteur la *vibration lumineuse* de Fresnel. T et λ représentent la période et la longueur d'onde dans le vide de la radiation lumineuse.

Ce train d'onde transporte de l'énergie, qui se propage le long du rayon de lumière $O_1 x$ avec la vitesse c . L'énergie qui traverse en une seconde une aire S normale au rayon vaut $\frac{c}{8\pi} Z_m^2 S$; elle se trouve évaluée en ergs par seconde si Z_m est évalué en unités électrostatiques (*c. g. s. E. S.*) et S en centimètres carrés. On dit que l'*intensité du rayonnement* dans le vide est proportionnelle au carré de l'amplitude Z_m de la vibration lumineuse. S'il s'agit d'une radiation visible on aura l'*éclairage* en unités photométriques (en phots, par exemple) en divisant le nombre $\frac{c}{8\pi} Z_m^2$ (relatif à l'unité de surface) par l'équivalent mécanique du phot.

Cet équivalent varie naturellement avec la radiation reçue; il est minimum pour la radiation $\lambda = 5550 \text{ \AA}$ et vaut alors $1,6 \times 10^4$ erg par seconde.

Pour passer à une autre radiation il suffit de diviser cette valeur minimum par le coefficient de luminosité de la nouvelle radiation (3).

On voit ainsi comment se relie, dans la théorie électromagnétique de la lumière, les grandeurs photométriques mécaniques et électriques.

2. — Importance du Modèle moléculaire à Electrons fixes.

Une molécule se compose d'un ou plusieurs atomes, ou, plus exactement, d'un certain nombre de *noyaux*, chargés d'électricité positive, entourés d'un plus grand nombre d'*électrons*, dits périphériques, portant chacun la charge négative $-e = -4,774 \times 10^{-10}$ c. g. s. E. S. La molécule est neutre, c'est-à-dire que la charge totale des noyaux positifs est égale, en valeur arithmétique, à la charge totale des électrons périphériques.

Si l'on cherche à faire intervenir les forces *de nature connue* (forces d'inertie, forces électrostatiques, forces magnétiques) qui peuvent grouper en une molécule indépendante les noyaux et les électrons des atomes constitutants, on trouve que l'équilibre stable du système compliqué qui constitue la molécule n'est possible que si les électrons exécutent certains mouvements périodiques sur des orbites différentes. On aboutit aux *modèles dynamiques* de Bohr, Rutherford, Sommerfeld, Debye, qui ont permis d'expliquer, avec le succès qu'on connaît, dans les cas simples, l'émission des spectres de raies, l'effet Stark et l'effet Zeemann.

Mais l'introduction d'un modèle dynamique conduit à des calculs inextricables dès que la molécule contient plusieurs atomes de rang élevé. D'autre part, même dans le cas le plus simple de la molécule d'hydrogène, il n'existe pas encore de modèle dynamique qui donne, pour la diffusion de la lumière, des valeurs numériques en accord avec les valeurs mesurées. On doit donc s'arrêter *provisoirement* aux *modèles statiques* du type Lewis-Langmuir. Ils suffisent d'ailleurs pour l'instant à expliquer la plupart des lois où interviennent les propriétés chimiques (périodicité des éléments, valence, stéréochimie, structure cristalline, etc.) ; on peut donc *en première approximation* les introduire dans la théorie de tous les phénomènes physiques qui sont liés à la structure chimique de la molécule (réfraction et dispersion de la lumière, pouvoir rotatoire naturel, biréfringences électrique et magnétique, polarisation rotatoire magnétique, etc.). Or, la diffusion de la lumière, dont la théorie se rattache à celles de la réfraction et de la dispersion, fait partie de cette série de phénomènes.

En définitive, on est amené à classer en *deux groupes* bien distincts les propriétés optiques de la matière. D'une part l'*émission de lumière*, accompagnée d'une véritable transformation de l'atome, dont l'énergie interne diminue ; pour en expliquer les lois, et celles de l'absorption sélective de la

lumière qui en est la contre-partie, on doit nécessairement faire intervenir les modèles dynamiques et les échanges d'énergie par quanta. D'autre part l'action des molécules sur la propagation de la lumière en dehors des raies d'absorption, qu'on peut expliquer, à l'aide des anciennes théories de la lumière (élastique ou électromagnétique) et sans faire intervenir la mécanique des quanta, en assimilant les molécules à des résonateurs que ferait vibrer l'onde incidente. La lumière ne semble pas produire dans ce cas d'importantes modifications intra-atomiques, et c'est sans doute la raison pour laquelle il n'est pas nécessaire ici de connaître exactement la dynamique intérieure à l'atome. Il reste bien entendu que les modèles purement statiques sont inconcevables (à moins d'y introduire un peu arbitrairement des forces de nature inconnue) (1) ; ce ne sont que des schémas très simplifiés. Comme le fait remarquer de Mallemann, un modèle moléculaire se présente comme un élément de coordination impliquant l'existence de relations numériques entre des phénomènes en apparence distincts. En prenant comme point de départ la molécule à particules fixes nous relierons entre eux tous les phénomènes qui accompagnent la propagation de la lumière dans un milieu transparent.

Nous admettrons donc que les divers éléments qui composent la molécule (noyaux positifs et électrons périphériques) sont liés d'une manière plus ou moins rigide à des positions d'équilibre invariables (2) ; un changement dans la distribution de ces points d'équilibre transformerait la molécule primitive en une molécule d'espèce chimique différente. L'ensemble de ces points est en quelque sorte assimilable aux points matériels d'un corps solide : on peut leur adjoindre d'une manière invariable un trièdre de coordonnées rectangulaires $Ouvw$. La position du point O et l'orientation des axes $Ouvw$ définissent la position et l'orientation de la molécule. Il y a, dans ce modèle moléculaire, un centre N des charges positives et un centre S des charges négatives. Ces deux points peuvent ne pas coïncider : la molécule est alors tout à fait analogue à un aimant permanent avec ses deux pôles ; c'est une *molécule hétéropolaire* ; elle possède un moment électrique permanent. La molécule est dite *homopolaire* lorsque les deux centres N et S coïncident.

(1) J.-J. Thomson a conçu un modèle d'atome dans lequel, en modifiant hardiment la loi de Coulomb, on peut maintenir les électrons en équilibre statique avec les noyaux (9). La loi de Coulomb serait vraie lorsqu'il s'agit de deux électrons ; mais, lorsqu'il s'agit d'un électron, en présence du système complexe qui constitue le noyau, Thomson introduit dans l'expression de la force un terme négatif, variant en raison inverse du cube de la distance, tel que l'attraction se change en répulsion lorsque la distance devient très petite, de l'ordre de quelques angströms. Ce modèle relie clairement un grand nombre de phénomènes chimiques.

(2) Cette rigidité n'est pas absolue ; l'étude des chaleurs spécifiques d'un gaz montre que les atomes peuvent vibrer dans la molécule, et Rocard (109) a signalé l'importance de ces vibrations intramoléculaires au point de vue de la diffusion de la lumière.

3. — Action sur la Molécule d'une Force électrique constante. Moment électrique induit. Anisotropie optique de la Molécule. Modèle de Langevin. Les Paramètres A, B, C.

Une force électrique constante \vec{Z} polarise la molécule, qui acquiert un moment électrique induit. On imagine facilement le mécanisme suivant lequel la molécule se polarise. Soit J l'une des particules constituantes, noyau ou électron, de charge e , (fig. 3); cette particule se déplace en J'; en J il n'y a plus rien : on peut donc y supposer une charge e , neutralisée par une

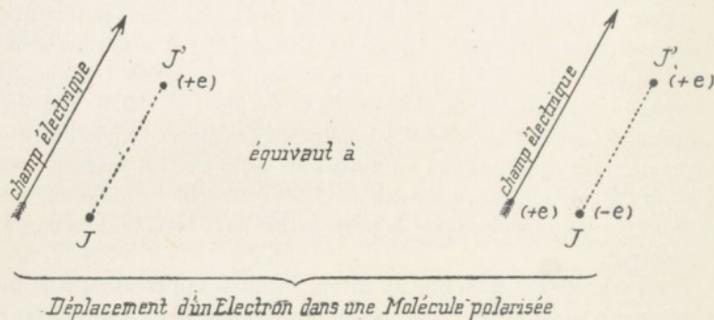


FIG. 3.

charge $-e$. Le déplacement de la particule équivaut donc à l'introduction d'un petit doublet supplémentaire \vec{JJ}' qui aurait son pôle e en J', son pôle $-e$ en J, et dont le moment électrique serait $e \cdot \vec{JJ}'$. Cette remarque faite, on peut calculer la force \vec{F} qui s'exercera sur une particule quelconque I : ce sera d'abord \vec{Z} , puis la résultante des actions de tous les doublets supplémentaires \vec{JJ}' . Cette force \vec{F} écartera la particule I de sa position d'équilibre primitive jusqu'à ce que la force de rappel, de plus en plus intense à mesure que l'écart MM' augmente, fasse enfin équilibre à \vec{F} . Ainsi se déplacent, d'une part les particules positives, d'autre part les particules négatives, ce qui change les positions des centres N et S, et crée le moment induit (1). N vient en N' ; S, en S' ; le moment permanent était $\vec{SN} \cdot \Sigma e_i$; le moment induit est la somme géométrique des deux vecteurs $\vec{S'N'} \cdot \Sigma e_i$ et $\vec{NN'} \cdot \Sigma e_i$.

(1) Le moment induit est donc, d'une manière générale, la somme géométrique d'un moment nucléaire et d'un moment électronique.

Soit (U, V, W) les composantes de la force extérieure \vec{Z} et (P, Q, R) celles du moment induit, dans le système de coordonnées $Ouvw$. Il est utile de montrer comment se calculent (P, Q, R) en fonction de (U, V, W) . Nous envisagerons les deux cas les plus simples.

Premier cas. — *La force de rappel qui tend à ramener une particule à sa position d'équilibre primitive est indépendante de la direction du déplacement.* — Soit k le coefficient de rappel. La particule J , dont la charge électrique est e_j et dont les coordonnées sont (u_j, v_j, w_j) , fait apparaître, en se déplaçant, le doublet $(e_j \Delta u_j, e_j \Delta v_j, e_j \Delta w_j)$ qui produit au point $I(u_i, v_i, w_i)$, à la distance r_{ij} , le champ électrostatique dont les composantes (U_{ij}, V_{ij}, W_{ij}) sont données par les expressions classiques et faciles à obtenir :

$$(I) \quad r_{ij}^3 U_{ij} = \frac{3e_j(u_j - u_i)}{r_{ij}^5} [(u_j - u_i) \Delta u_j + (v_j - v_i) \Delta v_j + (w_j - w_i) \Delta w_j] - e_j \Delta u_j,$$

ou

$$(I') \quad U_{ij} = e_j \Delta u_j \left[\frac{3(u_j - u_i)^2}{r_{ij}^5} - \frac{1}{r_{ij}^3} \right] + e_j \Delta v_j \frac{3(u_j - u_i)(v_j - v_i)}{r_{ij}^5} + e_j \Delta w_j \frac{3(u_j - u_i)(w_j - w_i)}{r_{ij}^5},$$

avec V_{ij} et W_{ij} par permutations circulaires.

La particule I (charge e_i) s'écarte donc de sa position d'équilibre sous l'action simultanée de la force \vec{Z} (U, V, W) et de toutes les forces (U_{ij}, V_{ij}, W_{ij}) que nous venons d'évaluer. D'où les équations d'équilibre

$$(2) \quad \begin{cases} k_i \Delta u_i = e_i (U + \Sigma U_{ij}) \\ k_i \Delta v_i = e_i (V + \Sigma V_{ij}) \\ k_i \Delta w_i = e_i (W + \Sigma W_{ij}) \end{cases}$$

les sommes Σ étant étendues à toutes les valeurs de j , sauf $j = i$. En remplaçant (U_{ij}, V_{ij}, W_{ij}) par leurs expressions en fonction de $(e_j \Delta u_j, e_j \Delta v_j, e_j \Delta w_j)$ et en écrivant les équations analogues relatives aux n particules qui constituent la molécule, on obtient un système de $3n$ équations linéaires à $3n$ inconnues ($e_i \Delta u_i$, etc.). On en tire $\Sigma e_i \Delta u_i = P$; $\Sigma e_i \Delta v_i = Q$; $\Sigma e_i \Delta w_i = R$, c'est-à-dire les composantes du moment induit de la molécule.

¹⁰ Ces 3 composantes sont des fonctions linéaires de U, V, W . Cela provient de ce que nous n'avons envisagé que des déplacements très petits par rapport

aux distances qui séparent les particules, ce qui nous a permis de poser la force de rappel proportionnelle à l'écart.

On peut donc écrire

$$(3) \quad \begin{cases} P = A_u U + B_v V + C_w W \\ Q = A_v U + B_v V + C_v W \\ R = A_w U + B_w V + C_w W \end{cases}$$

Les coefficients A_u, B_v, C_w sont les *coefficients longitudinaux*, que nous écrirons pour simplifier A, B, C . Les six autres quantités sont les *coefficients transversaux* ;

2° Avec le modèle moléculaire adopté (modèle à électrons fixes maintenus en équilibre dans la molécule par un champ de forces isotropes), les six coefficients transversaux sont égaux deux à deux. On peut poser :

$$(4) \quad B_u = A_v = C', \quad C_v = B_w = A', \quad A_w = C_u = B'.$$

On dit que les coefficients transversaux satisfont à l'égalité symétrique. En effet le système (2) peut s'écrire

$$(2') \quad \begin{cases} k_i \Delta u_i - \Sigma \alpha_{ij}'' \Delta u_j - \Sigma \alpha_{ij}'' \Delta v_j - \Sigma \alpha_{ij}'' \Delta w_j = e_i U \\ k_i \Delta v_i - \Sigma \beta_{ij}'' \Delta u_j - \Sigma \beta_{ij}'' \Delta v_j - \Sigma \beta_{ij}'' \Delta w_j = e_i V \\ k_i \Delta w_i - \Sigma \gamma_{ij}'' \Delta u_j - \Sigma \gamma_{ij}'' \Delta v_j - \Sigma \gamma_{ij}'' \Delta w_j = e_i W, \end{cases}$$

avec les relations symétriques

$$\alpha'' = \beta'', \quad \beta'' = \gamma'', \quad \gamma'' = \alpha'',$$

qui entraînent les relations symétriques (4) précédemment écrites.

Si l'on prend comme axes de coordonnées les axes principaux des ellipsoïdes

$$(5) \quad A U^2 + B V^2 + C W^2 + 2 A' V W + 2 B' W U + 2 C' U V = \Omega,$$

et si l'on continue à désigner par (U, V, W) les composantes de la force \vec{Z} dans le nouveau système de coordonnées, on a

$$(6) \quad P = A U, \quad Q = B V, \quad R = C W.$$

Au point de vue optique la molécule a les mêmes éléments de symétrie que les ellipsoïdes (5). Il y a trois directions rectangulaires qui jouissent de la

propriété fondamentale suivante : si le champ électrique de l'onde incidente est dirigé suivant l'une d'entre elles, le moment induit dans la molécule est parallèle au champ. Ce sont les *directions principales* de la molécule. En général ces trois directions ne jouent pas le même rôle : si l'on fait successivement agir l'unité de champ suivant chacune d'entre elles, les moments induits prennent les valeurs *différentes* A, B, C. L'inégalité des coefficients A, B, C caractérise l'anisotropie optique de la molécule. La molécule est isotrope lorsque $A = B = C$. Ces coefficients portent le nom de *réfractivités principales* (p. 109) ou de coefficients d'élasticité (de Malleman) ; on peut les considérer comme les composantes d'un *tenseur électrostatique* (1).

La molécule à trois plans de symétrie rectangulaires, à laquelle nous aboutissons, est généralement connue sous le nom de *molécule de Langevin* (2).

L'étude précédente montre la très grande généralité du modèle moléculaire de Langevin. *On comprend ainsi que les formules déduites de l'hypothèse, au premier abord un peu arbitraire, d'une molécule dont la symétrie serait celle d'un ellipsoïde (et même d'un ellipsoïde de révolution) aient été généralement bien vérifiées par l'expérience.*

En particulier une molécule formée d'atomes *isotropes* que polarise un champ électrique, et dont les moments induits réagissent les uns sur les autres, est une molécule de Langevin. Par exemple, si nous supposons les atomes isotropes et rigidement liés, la molécule CCl_4 a la symétrie d'une sphère ; la molécule CHCl_3 , celle d'un ellipsoïde de révolution ; enfin, si étonnant que cela puisse paraître au premier abord, les molécules les plus complexes (hydrocarbures à longues chaînes, acides gras, éthers-sels) ont, pour les propriétés optiques, la symétrie d'un ellipsoïde à axes inégaux. Contrairement à ce qu'on a pu croire au début des recherches sur la diffu-

(1) On introduit quelquefois les différences

$$\delta_1 = B - C, \quad \delta_2 = C - A, \quad \delta_3 = A - B,$$

ou encore

$$\delta^2 = \frac{(B - C)^2 + (C - A)^2 + (A - B)^2}{2(A + B + C)^2};$$

δ^2 est l'anisotropie moléculaire. C'est cette quantité que fait connaître l'étude de la polarisation de la lumière diffusée ou celle de la biréfringence électrique. Dans le cas où $B = C$, on peut écrire

$$\delta = \frac{A - B}{A + 2B}$$

La signification de cette quantité apparaît clairement ; elle est positive si $A > B$ (ellipsoïdes allongés) ; négative, si $A < B$ (ellipsoïdes aplatis).

(2) En réalité, le modèle introduit par Langevin dans sa théorie du magnétisme avait un axe de révolution. Mais la molécule à trois axes inégaux diffère assez peu du cas particulier envisagé d'abord par Langevin pour que nous puissions désigner — suivant l'usage — les deux modèles par le même nom. D'ailleurs les propriétés optiques, envisagées seules, ne permettent pas de distinguer la molécule à axe de révolution de la molécule à trois axes inégaux.

sion moléculaire de la lumière, l'anisotropie optique n'est pas nécessairement liée à la forme de la molécule. Ainsi le méthane et ses homologues supérieurs, qui ont été étudiés jusqu'à l'octane normal, présentent tous la même anisotropie optique, très faible, malgré l'allongement de plus en plus grand de la chaîne des carbones ou le nombre des ramifications (1), tandis que la molécule de benzène, dont la forme est assez ramassée, présente une anisotropie optique beaucoup plus grande que les hydrocarbures à chaînes ouvertes de la série grasse. Ce résultat expérimental s'explique facilement avec les modèles moléculaires envisagés : deux doublets éloignés, n'ayant pas d'action mutuelle sensible, ne peuvent pas contribuer à augmenter l'anisotropie de la molécule ; seules interviennent les actions mutuelles des électrons les plus voisins.

Deuxième cas. — Le champ des forces de rappel qui agissent sur une particule J est anisotrope. On admettra simplement que le déplacement reste très petit et que *les forces de rappel dérivent d'un potentiel*. Soit

$$(7) \quad \Delta \Omega = A (\Delta u)^2 + A' (\Delta v)^2 + A'' (\Delta w)^2 + 2 B (\Delta v) (\Delta w) \\ + 2 B' (\Delta w) (\Delta u) + 2 B'' (\Delta u) (\Delta v)$$

le travail effectué contre les forces de rappel pendant le déplacement $(\Delta u, \Delta v, \Delta w)$. Pour chaque valeur attribuée à $\Delta \Omega$, l'équation (7) représente une surface équipotentielle. C'est un ellipsoïde, la position initiale de la particule étant, par hypothèse, une position d'équilibre stable. Le rayon vecteur $\vec{JJ'}$ représente le déplacement ; la force de rappel en J' est normale à l'ellipsoïde. Ces deux vecteurs n'ont même direction que lorsque J' coïncide avec un des 3 sommets de l'ellipsoïde ; on définit ainsi les trois directions principales J ξ η ζ relatives à la particule J : ce sont les directions des axes de l'ellipsoïde ; nous les prendrons comme axes de coordonnées invariablement liés à la particule. Les coefficients de rappel suivant ces 3 axes, k_1, k_2, k_3 , sont les 3 coefficients principaux.

Le déplacement de la particule I a pour composantes, suivant les axes principaux relatifs à cette particule,

$$(8) \quad \begin{cases} k_1 \Delta \xi_i = e_i [(U + \Sigma U_{ij}) \cos u \xi + (V + \Sigma V_{ij}) \cos v \xi + (W + \Sigma W_{ij}) \cos w \xi] \\ k_2 \Delta \eta_i = e_i [(U + \Sigma U_{ij}) \cos u \eta + (V + \Sigma V_{ij}) \cos v \eta + (W + \Sigma W_{ij}) \cos w \eta] \\ k_3 \Delta \zeta_i = e_i [(U + \Sigma U_{ij}) \cos u \zeta + (V + \Sigma V_{ij}) \cos v \zeta + (W + \Sigma W_{ij}) \cos w \zeta] \end{cases}$$

(1) Les propriétés cristallographiques dépendent au contraire directement de l'arrangement des atomes dans la molécule. Ainsi le méthane et le tétraméthylméthane cristallisent dans le système cubique ; l'éthane, dans le système hexagonal ; le pentane normal, dans le système rhombique ; l'hexane normal, probablement dans le système monoclinique (125). Les molécules du méthane et du tétraméthylméthane forment seules un réseau cubique.

D'où les composantes suivant les axes Ouv relatifs à la molécule :

$$\begin{aligned}
 (8') \quad \Delta u_i &= \Delta \xi_i \cos u \xi + \Delta \eta_i \cos u \eta + \Delta \zeta_i \cos u \zeta \\
 &= e_i (U + \Sigma U_{ij}) \left(\frac{\cos^2 u \xi}{k_1} + \frac{\cos^2 u \eta}{k_2} + \frac{\cos^2 u \zeta}{k_3} \right) \\
 &+ e_i (V + \Sigma V_{ij}) \left(\frac{\cos u \xi \cos v \zeta}{k_1} + \frac{\cos u \eta \cos v \eta}{k_2} + \frac{\cos u \zeta \cos v \zeta}{k_3} \right) \\
 &+ e_i (W + \Sigma W_{ij}) \left(\frac{\cos u \xi \cos w \zeta}{k_1} + \frac{\cos u \eta \cos w \eta}{k_2} + \frac{\cos u \zeta \cos w \zeta}{k_3} \right),
 \end{aligned}$$

avec Δv_i et Δw_i par permutations circulaires.

En portant dans ces 3 équations les valeurs des (U_{ij}, V_{ij}, W_{ij}) tirées des équations (1) et en écrivant les 3 $(n - 1)$ équations analogues relatives aux $(n - 1)$ autres particules, on arrive, comme dans le premier cas, à un système de 3 n équations linéaires à 3 n inconnues $(e_i, \Delta u_i, \dots)$, et l'on en tire le moment induit de la molécule $\sum_1^n e_i \Delta u_i = P$, etc... Les composantes P, Q, R sont encore des fonctions linéaires du U, V, W , mais les coefficients transversaux ne satisfont plus à l'égalité symétrique. Une telle molécule, dont les éléments sont maintenus en équilibre par un champ anisotrope de forces élastiques, ne peut pas être représentée en général par le modèle de Langevin. On est donc en droit de conclure que le succès du modèle à trois axes principaux provient de ce que l'anisotropie des atomes est généralement négligeable. Cependant une molécule à atomes anisotropes peut être du type de Langevin, à condition que l'édifice moléculaire ait la symétrie requise. C'est par exemple le cas de la molécule de tétrachlorure de carbone, même si les atomes de carbone et de chlore sont anisotropes, pourvu que l'une des droites $C - Cl$, joignant le noyau de l'atome de carbone au noyau de l'un des atomes de chlore, puisse être considérée comme un axe ternaire.

4. — Vibrations forcées d'une Molécule éclairée.

Si la force \vec{Z}_i , au lieu d'être constante, est une fonction sinusoïdale du temps, il faut ajouter aux premiers membres des équations (2) ou (8) un terme d'inertie. On ajoutera par exemple le terme $m \frac{d^2}{dt^2} \Delta \xi_i$ (m désignant la masse de la particule I) au premier membre de la première des équations (8). En régime permanent les déplacements sont fonctions sinusoïdales du temps, et ce terme devient $-\frac{4 \pi^2 m}{T^2} \Delta \xi_i$, d'où les équations

$$\Delta \xi_i = \frac{e_i}{k_1 - \frac{4 \pi^2 m}{T^2}} [(U + \Sigma U_{ij}) \cos u \xi + \dots], \text{ etc...}$$

ou, en introduisant la pulsation propre de la particule, $\omega_1 = \frac{h_1}{m}$ et la pulsation $\omega = \frac{4\pi}{T}$ de la lumière excitatrice,

$$\Delta \xi_i = \frac{e_i}{m(\omega_1^2 - \omega^2)} [(U + \Sigma U_{ij}) \cos u \xi + \dots], \text{ etc...}$$

On peut comparer le déplacement $\Delta \xi'$ d'un noyau au déplacement $\Delta \xi''$ d'un électron en faisant le rapport

$$\frac{\Delta \xi'}{\Delta \xi''} = \frac{n'e}{m'} \cdot \frac{I}{\omega'^2 - \omega^2} \cdot \frac{m''}{-e} \cdot (\omega''^2 - \omega^2),$$

où $-e$ est la charge d'un électron ; $+n'e$, la charge du noyau considéré ; ω' et ω'' , les pulsations propres du noyau et de l'électron. La première est située dans l'infrarouge ($\omega' < \omega$) ; la seconde, dans l'ultra-violet en général ($\omega'' > \omega$) ; on peut donc simplifier en écrivant, en première approximation,

$$\frac{\Delta \xi'}{\Delta \xi''} = \frac{n'm''}{m'} \cdot \frac{\omega'^2}{\omega^2} = \frac{n'm''}{m'} \left(\frac{\lambda}{\lambda''} \right)^2.$$

Le rapport entre la masse m' du noyau et la masse de l'atome d'hydrogène est sensiblement égal à la masse atomique de l'atome dont on étudie le noyau, ou encore à deux fois le nombre atomique n' . Mais la masse de l'atome d'hydrogène vaut 1.845 fois celle d'un électron, d'où

$$\frac{n'm''}{m'} = \frac{I}{2 \times 1.845} = \frac{I}{3.690}.$$

En supposant $\frac{\lambda}{\lambda''}$ voisin de 3, on arrive, pour le noyau, à un déplacement 400 fois plus petit que pour l'électron, c'est-à-dire négligeable. Le centre des charges positives est donc sensiblement immobile ; *seul se déplace, sous l'action de l'onde lumineuse, le centre des charges négatives.*

Pour chaque électron le coefficient $\frac{e}{m' \omega'^2}$ vaut

$$9.573 \cdot c \cdot \frac{I}{1.845} \cdot \frac{\lambda'^2}{4\pi^2 c^2} = 10^{-21} \text{ c. g. s. E. S.},$$

si l'on prend $\lambda' = 0,15 \mu$. Imaginons la molécule placée sur un rayon solaire filtré de manière à ne donner que les radiations de l'intervalle 0,45 — 0,55 μ .

Fontenay-aux-Roses. — 1929.

Imprimerie des *Presses Universitaires de France*. — Louis Belenand. — 1.131.

Participant d'une démarche de transmission de fictions ou de savoirs rendus difficiles d'accès par le temps, cette édition numérique redonne vie à une œuvre existant jusqu'alors uniquement sur un support imprimé, conformément à la loi n° 2012-287 du 1^{er} mars 2012 relative à l'exploitation des Livres Indisponibles du XX^e siècle.

Cette édition numérique a été réalisée à partir d'un support physique parfois ancien conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal. Elle peut donc reproduire, au-delà du texte lui-même, des éléments propres à l'exemplaire qui a servi à la numérisation.

Cette édition numérique a été fabriquée par la société FeniXX au format PDF.

La couverture reproduit celle du livre original conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal.

*

La société FeniXX diffuse cette édition numérique en vertu d'une licence confiée par la Sofia – Société Française des Intérêts des Auteurs de l'Écrit – dans le cadre de la loi n° 2012-287 du 1^{er} mars 2012.

Avec le soutien du

