Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 3 (1950)
Heft: 6

Artikel: La diffusion de la lumière par les colloïdes
Autor: Wyk, Antoine-J.-A. van der
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739467

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR LES COLLOÏDES

PAR

Antoine-J.-A. van der WYK

(Avec 2 fig.)

I. Introduction et Revue.

Lorsqu'un pinceau de lumière traverse un milieu matériel, une partie de cette lumière quitte latéralement le pinceau qui devient visible. Cette diffusion latérale peut toujours être observée, quelque soit le solide, liquide ou gaz traversé par le pinceau incident, mais elle est en général particulièrement intense dans les systèmes colloïdaux. Une partie de cette lumière est due à des causes telles que la fluorescence et l'effet Raman et sa longueur d'onde n'est en général pas égale à celle de la lumière monochromatique incidente. L'autre partie consiste en radiation d'une longueur d'onde égale ou en tous cas presque égale à celle de la lumière incidente. C'est cette dernière partie qui, dans les solutions colloïdales, est prépondérante dans la plupart des cas; c'est la seule qui nous occupera ici.

L'étude de cette lumière, dite de Tyndall, a, ces dernières années, retrouvé un regain d'intérêt, car en principe elle permet de déterminer le nombre et les dimensions des particules qui en sont la cause: molécules dans un gaz, particules dans une solution colloïdale, jusqu'aux gouttelettes dans un brouillard ou même poussière cosmique dans les espaces interstellaires. Il n'est donc pas étonnant que la diffusion de la lumière a suscité un très grand nombre de travaux depuis l'époque (1871) où J. W. Strutt (Lord Rayleigh) [1] en a donné une première interprétation quantitative. Cependant il a fallu attendre

trente-cinq ans avant que Mie [2], dans un travail célèbre, mit les conceptions de Lord Rayleigh sur des bases plus solides, et encore une fois autant pour arriver à une évaluation numérique complète [3] des équations de Mie, qui se rapportent, comme celles de Rayleigh, essentiellement à la diffusion de la lumière par une seule particule isolée. Dans l'intervalle, Einstein [4] et Smoluchowski [5] avaient élaboré une théorie sur la base de ce qu'on appelle actuellement la thermodynamique statistique et qui attribue la diffusion de la lumière à des fluctuations de la composition (densité ou concentration) d'un milieu constitué par un très grand nombre de particules. Cette manière de voir a été reprise par Cabannes [6], Rocard [7], Ramanathan [8] pour l'étude des phénomènes dans les gaz et les liquides; il faut encore citer ici le remarquable travail de Zernike [9]. Ces dernières années, Debye [10] et Doty [11] et d'autres ont essayé d'utiliser les conceptions d'Einstein afin de déterminer les masses des particules dans les solutions et notamment dans des solutions de molécules géantes, tandis que, antérieurement à ces derniers, Putzeys et Brosteaux [12] ainsi que Staudinger [13] utilisèrent, dans le même but, les notions primitives de Rayleigh sans, apparemment, se soucier des travaux de Mie et aussi de Gans [14].

Les conceptions très différentes ont provoqué, dans de nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux, une telle profusion de polémiques qu'il est bien difficile de ne pas y perdre toute vue d'ensemble. D'une part, les théories dites thermodynamiques sont relativement simples, encore que leurs résultats numériques ne concordent point, « mais les difficultés qui tiennent à la nature du problème ne disparaissent pas... elles sont simplement voilées par l'élégance des méthodes... » (Cabannes). Cela est si vrai pour les publications modernes que, dans un travail récent de Debye [15], il est impossible de distinguer entre des molécules dissoutes et les régions dans lesquelles leur concentration est accidentellement très élevée par suite des fluctuations. Si cette imprécision n'empêche peut-être pas une détermination du poids moléculaire, elle nuit certainement à la compréhension des résultats obtenus et à la confiance qu'ils méritent.

D'autre part, les théories dites moléculaires, du genre Rayleigh-Mie, reposent sur des hypothèses qu'on ne peut plus accepter actuellement; des notions telles que le rayon ou la surface d'une molécule n'ont que la valeur de grandeurs de substitution dès que l'on tient compte des données de la mécanique ondulatoire d'après lesquelles la densité des enveloppes électroniques diminue exponentiellement avec la distance du noyau de l'atome. Ici encore, cela n'empêche peut-être pas d'arriver à des résultats convenables, mais tout l'édifice théorique acquiert un caractère hypothétique et la sûreté des conclusions que l'on en déduit s'en trouve affectée. Mais cela n'est peut-être pas le plus grand inconvénient des théories moléculaires. Dès que l'on a affaire à des particules, dont, à la fois, les dimensions ne sont pas négligeables par rapport à la longueur d'onde de la lumière employée et l'indice de réfraction (quelle que soit la signification physique de cette expression dans ces conditions-là) diffère appréciablement de celle du dissolvant, on est obligé de laisser de côté la théorie trop simple de Rayleigh et d'appliquer la théorie, en apparence rigoureuse, de Mie. Or l'emploi de cette théorie se heurte à plusieurs obstacles.

En premier lieu, les difficultés mathématiques sont plutôt formidables; elles ont été levées du point de vue numérique par les travaux de van de Hulst et de LaMer et collaborateurs [3]. Il vaut la peine de relever que tous les essais d'évaluation antérieurs sont, d'après ces mêmes auteurs, entachées d'erreurs graves; malgré la victoire sur les obstacles formels, l'interprétation conceptuelle des résultats reste d'une extrême difficulté.

En second lieu, la théorie de Mie est basée sur l'hypothèse « qu'à la surface des particules, l'indice de réfraction subit un saut », c'est-à-dire qu'elle passe d'une manière discontinue de la valeur n_1 du dissolvant, à la valeur n_2 qui caractérise la substance qui constitue la particule considérée. Les deux parties de cette hypothèse: la discontinuité de l'indice de réfraction et la valeur de cette dernière à l'intérieur d'une petite particule ne correspondent pas à la réalité; elles constituent des approximations acceptables pour des particules de grandes dimensions.

En effet, l'impossibilité de l'existence d'une discontinuité de l'indice a été démontrée depuis fort longtemps, notamment par Drude [16]; de nombreux auteurs (voir par exemple aussi dans Ostwald) [17] ont insisté sur ce fait, mais il ne semble pas que l'on en ait déduit jusqu'ici une conclusion. D'autre part on sait pertinemment que les constantes optiques de lames minces ne sont point les mêmes que celles de lames dont l'épaisseur est grande par rapport à la longueur d'onde. Nous verrons plus loin que ces deux objections peuvent être éliminées très simplement.

Si donc l'équation de Rayleigh représente la limite pour des particules de dimensions négligeables par rapport à la longueur d'onde, les relations de Mie, malgré leur apparente rigueur apparaissent comme rigoureuses seulement pour des longueurs d'onde négligeables devant les dimensions des particules.

Pour bien d'autres raisons encore faut-il ne pas attribuer une trop grande précision aux relations de Mie. Cet auteur remarque lui-même que ses calculs se rapportent à des sphères parfaites et qu'il les applique à des suspensions d'or dont les particules sont probablement polyédriques. Comme la théorie de Mie consiste à chercher les vibrations électriques et magnétiques sur la surface d'une sphère soumise aux champs de l'onde incidente, on ne peut que s'étonner, à première vue, du degré de l'accord avec l'expérience qu'il obtient. D'ailleurs, d'après Wo. Ostwald [18], l'expérience ne semble point confirmer les déductions en ce qui concerne le degré de polarisation de la lumière diffusée.

Finalement, et à la différence des théories « thermodynamiques » (dans lesquelles cette difficulté est « voilée », pour citer Cabannes), la théorie de Mie comme aussi celle de Rayleigh, n'ont trait qu'à la diffusion de la lumière par une seule particule isolée tandis que dans un néphélomètre on ne peut observer que le résultat produit par un très grand nombre de particules: il n'est pas du tout évident comment il faut superposer les ondes des particules individuelles. Nous montrerons qu'il y a là un très gros obstacle que l'on rencontre également dans d'autres domaines de l'optique. Dans le cas d'un gaz dilué ou d'un brouillard, dans lesquels les particules se meuvent d'une

manière parfaitement chaotique, indépendantes les unes des autres, on doit additionner les intensités de toutes les ondes (provenant des particules individuelles) dont les phases n'ont plus aucune relation entre elles. J'ai été fort surpris de trouver que Cabannes, dans son excellent livre, n'est apparemment pas de cet avis, car à la page 6 il cherche les zones de Fresnel du volume illuminé, ce qui revient à additionner les amplitudes des ondes élémentaires. Aussi arrive-t-il à une formule « de Rayleigh » dans laquelle l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à l'inverse du nombre de particules illuminées, conclusion inacceptable s'il en fût.

D'autres auteurs (Gans, Zocher [19]) ont laissé subsister la conception originale de Rayleigh et ont additionné les intensités des ondes élémentaires, ce qui conduit à la proportionnalité directe de l'intensité au nombre de particules. Si cette manière de voir est certainement justifiée dans le cas d'un gaz dilué (cas auquel Rayleigh était intéressé au premier chef), il devient beaucoup plus difficile de décider de quelle manière il faut effectuer l'addition dans le cas d'une solution colloïdale ou d'objets tels que le verre rubis ou le sel gemme coloré. Dans des systèmes pareils, de cohésion relativement grande, on ne peut guère postuler une indépendance des mouvements des particules diffusantes, ni leur distribution parfaitement chaotique. Effectivement, l'expérience montre que dans des systèmes pareils, la diffusion de la lumière peut parfaitement diminuer lorsque le nombre de particules diffusantes augmente.

Pour conclure cette analyse forcément incomplète des résultats acquis jusqu'ici, il n'est peut-être pas superflu de remarquer que dans aucune théorie on ne tient compte de la lumière diffusée sous forme de « radiations incohérentes » (effet Raman, etc.). Cela est très certainement justifié en première approximation, mais seulement tant que la lumière diffusée est relativement intense; si celle-ci est faible, par suite de la petitesse de la différence $n_2 - n_1$ entre les indices de réfraction des deux composants, on risque d'introduire une erreur considérable qu'il est difficile de corriger. Rappelons ici que c'est précisément en admettant que $n_2 - n_1 \longrightarrow 0$ que Debye et Debye [20] ont établi des relations entre l'intensité et la direction de

la lumière diffusée par une solution de grandes molécules et la forme de ces molécules ; ce sont les auteurs eux-mêmes qui mettent en garde contre une application imprudente de leurs formules.

Il nous semble que l'analyse de l'état actuel montre que nos connaissances dans le domaine de la diffusion de la lumière sont loin d'être satisfaisantes ; la même conclusion se dégage de l'excellent résumé publié en 1945 par Zimm, Stein et Doty [21], dans lequel on rencontre des expressions comme « the use of a rather drastic approximation » ou « only a rather unsatisfactory statement may be made » à propos des bases mêmes de la théorie. La tendance actuelle semble aller dans la direction d'un optimisme que rien ne justifie et qui pourrait porter préjudice à des développements ultérieurs, et cela non seulement dans le domaine particulier qui nous occupe. L'exemple suivant en est une illustration.

La théorie de Rayleigh prévoit que l'intensité de la lumière diffusée croît comme la sixième puissance du rayon des particules diffusantes. Plus de quarante ans après la publication de cette « loi », en 1924, W. Ostwald (loc. cit [17], page 84) constate qu'*aucune* vérification expérimentale de cette théorie n'a été faite. Par contre, Ramanathan [8] indique que l'application de la théorie d'Ornstein et Zernike [9] à ses mesures de l'intensité diffusée au point critique par l'éther, le conduit à une valeur de 46 Å pour le rayon d'action de cette molécule. Cabannes (loc. cit. [6], page 292), en 1929, juge cette valeur beaucoup trop élevée, opinion à laquelle nous nous rallions sans réserve car, soit du volume spécifique du liquide, soit des distances interatomiques et intermoléculaires expérimentalement bien connues, on peut déduire un diamètre d'environ 5,5 Å. D'autre part, les mesures de Cabannes (loc. cit. [6], page 154) sur l'argon à 27° C. et sous pression normale, conduisent à un diamètre atomique, en utilisant l'équation classique de Rayleigh, d'environ 35 Å, soit environ dix fois trop grand. Notons que le facteur 10 dans le résultat se répercute par un facteur de un million dans l'intensité observée. Il ne s'agit donc point d'un facteur ½ oublié par Rayleigh ainsi que par un certain nombre d'auteurs, et qui ne fut retrouvé qu'en 1929 par Stiles [22] (voir à ce sujet le travail de Sinclair [23]).

Nous nous contenterons de cet exemple; on en trouve d'autres tout aussi significatifs si l'on compare les théories diverses entre elles ou avec l'expérience ayant trait à l'influence de la longueur d'onde ou de la concentration sur l'intensité diffusée. Ce n'est pas, à notre avis, en ignorant systématiquement les divergences constatées que l'on peut espérer de faire des progrès.

Dans ce qui précède, nous avons essayé de démontrer la nécessité de reprendre tout le problème par la base. Cela ne veut pas dire que les résultats obtenus jusqu'à ce jour sont sans valeur ou erronés: cela veut dire qu'ils sont, en partie, incompréhensibles.

II. Théorie élémentaire.

Le but de la théorie que nous proposons est de fournir une explication aussi simple que possible des phénomènes de la diffusion dans un cas particulier choisi de façon à réduire au minimum les calculs et qui se base sur des faits observés plutôt que sur des principes généraux combinés à des hypothèses *ad hoc*. Nous allons donc renoncer à une généralité et à une rigueur, d'ailleurs illusoires dans une large mesure, dès qu'il s'agit de la réalité.

Lorsque l'on examine dans l'« ultra »-microscope des particules en suspension, toutes les particules semblent émettre de la lumière, chaque élément de volume de chaque particule nous apparaît comme une source lumineuse. Si on emploie une lumière monochromatique, ces sources secondaires émettent une lumière de la même couleur que celle de la lumière incidente. Calculons l'émission d'une de ces sources élémentaires dans une direction faisant un angle 2δ avec la direction I_0 de propagation de la lumière incidente.

Choisissons le centre de la particule comme origine (fig. 1), OZ comme direction de propagation du faisceau incident, et l'axe X de façon que le plan ZX est parallèle à la direction d'observation I choisie. L'oscillation reçue du point O sur un plan π à grande distance R et normal sur I peut s'écrire:

$$S = \frac{S_0}{R} \sin 2\pi \frac{t}{\tau} \; ; \qquad \tau = \text{période}$$

L'oscillation provenant d'un point P arrive sur le même plan π avec un certain retard γ, de sorte que:

$$S_P = \frac{S_0}{R} \sin 2\pi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{\gamma}{\lambda}\right)$$

Le retard est égal à la somme des projections de r sur $I_0 = Z$ et la projection de r sur I, r étant le rayon vecteur OP formant

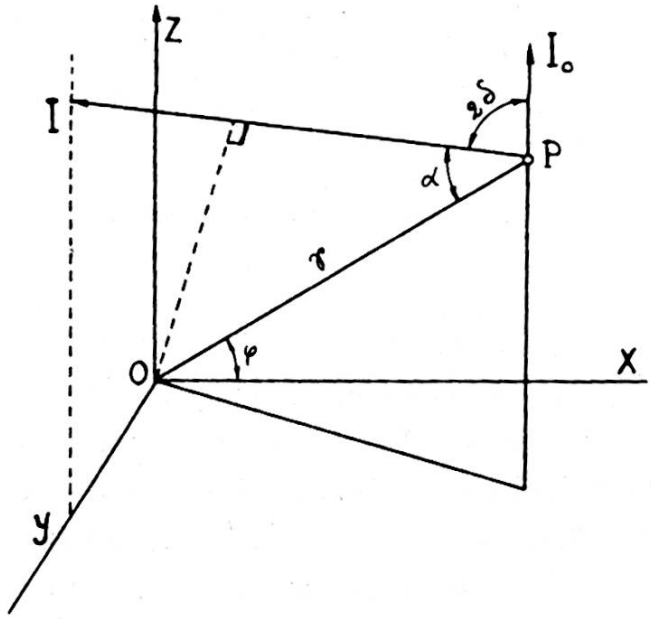

Fig. 1.

avec les axes les angles quelconques φ, ψ, $\varkappa$. Nous avons:

angles avec	OX	OY	OZ
du vecteur r	φ	ψ	$\varkappa$
du rayon I	$\left(\frac{\pi}{2} + 2\vartheta\right)$	$\frac{\pi}{2}$	2ϑ

L'angle entre r et I est donc donné par

$$\cos\alpha = \cos\varphi \cos\left(\frac{\pi}{2} + 2\vartheta\right) + \cos\varkappa \cos 2\vartheta$$

Donc

$$\gamma = r(\cos\varkappa + \cos\alpha) = r\cos\varkappa + r(\cos\varkappa \cos 2\vartheta - \cos\varphi \sin 2\vartheta)$$

Remarquons que

$$r\cos\varkappa = z \qquad \text{et} \qquad r\cos\varphi = x$$

d'où

$$\gamma = z(1 + \cos 2\vartheta) - x \sin 2\vartheta$$

Posons

$$\frac{2\pi}{\lambda}(1 + \cos 2\vartheta) = A \qquad \text{et} \qquad \frac{2\pi}{\lambda} \sin 2\vartheta = B$$

et on obtient

$$\frac{2\pi\gamma}{\lambda} = Az - Bx$$

La particule étant provisoirement supposée homogène, l'amplitude reçue sur le plan π à la (grande) distance R provenant d'un élément de volume $dV = dx \,.\, dy \,.\, dz$ est donnée par

$$dS = \frac{S_0}{R} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{\gamma}{\lambda}\right) . \, dV$$

et l'amplitude résultante de tous les éléments de volume d'un parallélipipède 2X . 2Y . 2Z autour de O par

$$\int\int\int dS = S = \frac{S_0}{R} \int\int\int \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{\gamma}{\lambda}\right) dV$$

Or

$$\sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{\gamma}{\lambda}\right) = \sin 2\pi \frac{t}{\tau} \cos 2\pi \frac{\gamma}{\lambda} - \cos 2\pi \frac{t}{\tau} \sin 2\pi \frac{\gamma}{\lambda}$$

Il y a donc deux intégrations à faire entre les limites — X à + X, — Y à + Y et — Z à + Z. En substituant la valeur trouvée pour γ:

1° $$\int\int\int \cos 2\pi \frac{\gamma}{\lambda} dV = \int\int\int \cos (Az - Bx) \, dx \cdot dy \cdot dz =$$

$$= 8Y \frac{\sin AZ}{A} \frac{\sin BX}{B}$$

2° $$\int\int\int \sin 2\pi \frac{\gamma}{\lambda} \, dV = 0$$

L'oscillation résultante est donc

$$S = \frac{S_0}{R} \frac{8Y}{AB} \sin AZ \, . \sin BX \, \sin 2\pi \frac{t}{\tau}$$

L'intensité observée est le carré de l'amplitude et donc:

$$\frac{S_0^2}{R^2} \cdot \frac{64 Y^2}{A^2 B^2} \sin^2 AZ \cdot \sin^2 BX \qquad (1)$$

Ce résultat nous apprend que *l'intensité de la lumière diffusée est une fonction périodique des dimensions de la particule* si celle-ci est homogène, non absorbante, et de petites dimensions. Ce résultat, conforme aux expériences de V. LaMer [24] sur des suspensions de soufre, est analogue à celui de Mie. La restriction à des particules petites ne veut pas dire que leurs dimensions soient petites par rapport à la longueur d'onde, mais que la quantité de lumière diffusée est faible par rapport à la quantité de lumière reçue par chaque particule. Cette condition est toujours satisfaite pour des particules transparentes dans une suspension colloïdale.

Si les dimensions sont petites par rapport à la longueur d'onde, ou plus exactement, si $\frac{2\pi}{\lambda} X$ et $\frac{2\pi}{\lambda} Y$ sont inférieurs à 0,1, on obtient un autre résultat intéressant, car alors on peut remplacer sans erreur appréciable les sinus par les arcs et l'on obtient:

$$I = \frac{S_0^2}{R^2} 64 X^2 Y^2 Z^2 = \frac{S_0^2}{R^2} \cdot V^2 \qquad (2)$$

ce qui montre que *l'intensité diffusée par une particule dont les dimensions sont inférieures à* $\lambda/10\pi$ *ou environ* $1/30$ *de la longueur d'onde, est proportionnelle au carré de son volume, quelle que soit sa forme* et (au facteur de polarisation près) dans toutes les directions. Si l'on éclaire avec de la lumière naturelle, on sait que le facteur de polarisation a la valeur classique

$$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\vartheta) \ .$$

Le résultat est intéressant, non seulement parce que nous retrouvons le même résultat que Rayleigh et aussi que Mie, mais encore parce qu'il nous permet de déterminer une *limite de validité* $\frac{\lambda}{10\pi}$ de l'équation de Rayleigh au sujet duquel on trouve dans la littérature des indications variant entre λ et

λ-20 sans qu'il soit possible de trouver d'où les différents auteurs ont déduit leur valeur. Ce n'est pas dans les déductions de Rayleigh lui-même, car le volume de la particule y intervient à la suite de considérations dimensionnelles.

La figure 2 illustre les résultats ci-dessus. Leur obtention a été si facile surtout parce que nous avons choisi une particule

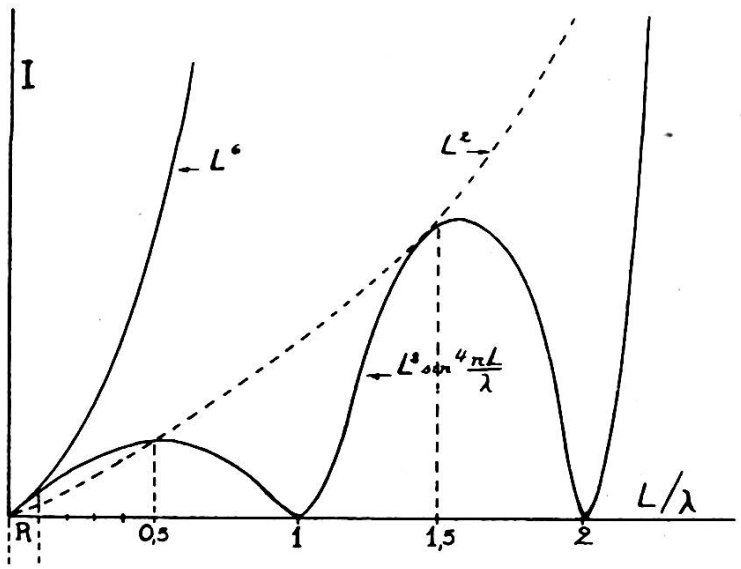

Fig. 2.

orthogonale avec les axes parallèles aux axes de coordonnées. Toute autre forme conduit à des difficultés de calcul qui sont d'ordre purement géométrique, sans aucun rapport aux conceptions physiques. Le fait que nos résultats concordent si étroitement avec ceux de Mie pour une particule sphérique semblent bien indiquer que la forme choisie (qui d'ailleurs n'est ni moins ni plus arbitraire que la forme sphérique choisie par Mie) n'introduit pas des difficultés fondamentales. Pour ce qui suit, nous allons même faire un pas de plus et raisonner sur des petits cubes de côté L, et nous allons fixer pour l'angle 2δ la valeur 90°, ce qui se justifie expérimentalement. Ainsi la figure 2 est dessinée pour un petit cube observé à 90°; on aura donc $A = B = \frac{2\pi}{\lambda}$ et l'équation (1) devient:

$$I = \frac{S_0^2}{R^2} \frac{\lambda^4}{\pi^4} L^2 \sin^4 \frac{\pi L}{\lambda} \qquad (3)$$

la lumière incidente étant supposée polarisée avec le vecteur électrique perpendiculaire aux directions d'incidence et d'observation. Il est maintenant possible de calculer la variation de l'intensité diffusée avec la longueur d'onde. Une différenciation facile donne:

$$\frac{\partial I}{\partial \lambda} = \frac{2 L^2 S_0 \lambda^2}{\pi^4 R^2} \left[\lambda \left(2 S_0 + \lambda \frac{\partial S_0}{\partial \lambda} \right) \sin \frac{\pi L}{\lambda} - \pi S_0 L \cos \frac{\pi L}{\lambda} \right] \sin^3 \frac{\pi L}{\lambda}$$

Sans qu'il soit nécessaire de faire d'autres hypothèses sur la valeur de S_0 ou sa variation avec λ sauf qu'elles restent finies (ce qui semble évident), on constate donc que I *doit être une fonction périodique de la longueur d'onde*, car elle s'annule périodiquement avec le dernier facteur. C'est précisément ce qu'a observé V. LaMer [24] dans un travail récent. Sa figure représente en réalité log I mais cela ne change que les ordonnées de sa courbe, et non pas la périodicité. Antérieurement Heller [25] a cru obtenir une chute monotone de l'exposant de λ, de la valeur classique de 4 à la valeur 2; ces mesures n'ont pas été étendues à un domaine suffisamment grand. La représentation de I en fonction de λ^n est inadéquate; sa valeur ne peut pas être obtenue de la théorie avant d'avoir des renseignements sur la grandeur S_0.

III. Extension a des particules plus grandes.

Lorsque l'on observe dans l'ultra-microscope des suspensions de particules de plus en plus grandes l'image change graduellement et au lieu de petits disques lumineux on observe d'abord un affaiblissement au centre, puis seuls les surfaces diffusent encore de la lumière. Nous allons prendre ce fait expérimental comme point de départ d'une extension de la théorie dans le domaine microscopique.

Si les particules deviennent de plus en plus grandes, on ne peut plus considérer chaque élément de volume comme une source secondaire; ces sources sont maintenant localisées dans les surfaces. Nous admettrons explicitement que la couche superficielle qui est le siège de cette émission de lumière ait

une épaisseur finie D et qu'elle est caractérisée par la présence d'un gradient de l'indice de réfraction qui passe à l'intérieur de cette couche de la valeur n_1 qui caractérise le liquide dispersant, à la valeur n_2 caractéristique de la substance qui forme la particule. Pour simplifier, nous admettrons provisoirement que le gradient est constant, la variation de l'indice donc linéaire et symétrique.

Comme nous l'avons déjà relevé dans la première partie de ce travail, l'existence d'une couche de transition d'épaisseur finie a été admis par un grand nombre d'opticiens. Le pouvoir diffusant des surfaces liquides a été démontré expérimentalement par les travaux de Raman et Ramdas [26]; nous laisserons de côté l'explication que ces auteurs ont cru pouvoir donner. L'essentiel, pour nous, est que même des surfaces grandes montrent cette diffusion que l'on observe aisément avec des objets microscopiques en les éclairant latéralement. Le reste du système: intérieur des particules et liquide ne montrent pas de diffusion, à tel point que l'observation ne nous renseigne pas si nous avons sous le microscope un liquide qui contient des gouttelettes d'huile, par exemple, ou des bulles d'air. La diffusion de la lumière n'est donc pas sensible au signe du gradient de l'indice. A l'aide des développements précédents, il est facile d'obtenir l'expression de l'amplitude diffusée sous 90° par un cube dont les arêtes sont orientées suivant OX, OY, OZ. Elle est égale à la différence des amplitudes diffusées par un cube g d'arête (L + D) et celle d'un cube p d'arête (L — D) de même centre. Nous avons pour les amplitudes

$$\Sigma_g - \Sigma_p = \Sigma = \frac{S_0}{R}\frac{\lambda^2}{\pi^2}\left[(L + D)\sin^2\frac{\pi}{\lambda}(L + D) - \right.$$
$$\left. - (L - D)\sin^2\frac{\pi}{\lambda}(L - D)\right]$$

ce qui donne, après quelques transformations faciles, pour l'amplitude résultante

$$\Sigma = \frac{S_0}{R}\frac{\lambda^2}{\pi^2}\left[L\sin\frac{2\pi L}{\lambda}\sin\frac{2\pi D}{\lambda} + D\left(1 - \cos\frac{2\pi L}{\lambda}\cos\frac{2\pi D}{\lambda}\right)\right]$$

Toute une série d'observations de nature très variable permettent d'estimer (nous reviendrons sur ce point), que la valeur

de D est de l'ordre de $\lambda/100$. Il en résulte que le deuxième terme de la parenthèse est négligeable devant le premier, si L est grand par rapport à D. On obtient alors pour l'intensité diffusée sous 90°:

$$I = \frac{S_0^2}{R^2} \frac{\lambda^2}{\pi^2} \cdot 4 L^2 D^2 \sin^2 \frac{2 \pi L}{\lambda} \qquad (4)$$

tandis que, pour L négligeable devant D, on obtient pour l'amplitude:

$$\Sigma = \frac{S_0}{R} \frac{\lambda^2}{\pi^2} D \left(1 - \cos \frac{2 \pi D}{\lambda}\right)$$

et D étant de toute façon assez petit, on trouve pour l'intensité:

$$I = 4 \frac{S_0^2}{R^2} D^6 \ . \qquad (5)$$

Les deux équations (4) et (5) sont remarquables pour deux raisons. D'abord on est frappé par l'apparition du facteur 4. Un grand cube ne diffuse pas la lumière incidente comme s'il était composé par deux pellicules diffusantes D indépendantes. En effet, l'addition des intensités diffusées par deux plaques $L \times L \times D$ a la même expression que (4) ci-dessus, mais avec le facteur 2 au lieu de 4, et $\sin \frac{\pi L}{\lambda}$ au lieu de $\sin \frac{2 \pi L}{\lambda}$. L'analogie avec la théorie de Mie est pour le moins curieuse: on sait, d'après cette théorie, qu'une très grande sphère doit diffuser une quantité de lumière égale à deux fois celle qui tombe sur sa section géométrique.

L'équation (5) est encore remarquable si on la compare à l'équation (2). On voit que la première prévoit encore la proportionnalité de l'intensité diffusée avec la sixième puissance d'une longueur, mais celle-ci ne représente plus le carré du volume. La racine sixième de la quantité de dimension l^6, qui intervient dans la formule de Rayleigh, est (à un facteur numérique $\sqrt[3]{2} = 1{,}26$ près) l'épaisseur de la pellicule dans laquelle le gradient de l'indice a une valeur sensible et nous avons déjà vu qu'elle est très probablement bien supérieure au diamètre que l'on peut attribuer à un atome d'argon ou à une molécule d'éther. Les résultats apparemment bizarres de Ramanathan

et de Cabannes trouvent ainsi une explication simple et l'ordre de grandeur trouvé par eux est en bonne harmonie avec les estimations que nous avions faites à partir de valeurs empruntées à de tout autres domaines.

L'introduction de l'hypothèse de la pellicule diffusante permet ainsi d'expliquer certaines particularités dans le domaine de la diffusion de la lumière, comme elle peut le faire aussi dans d'autres cas. Ceux-ci, ainsi que des essais pour étayer notre théorie, feront l'objet d'autres publications.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. W. Strutt, *Phil. Mag.*, *41*, 107, 1871.
2. G. Mie, *Ann. der Physik*, *25*, 37, 1908.
3. V. LaMer, *O.S.R.D. Report n° 1857* (1943); C. van de Hulst, *Rech. astron. Observ. Utrecht*, *11*, 1, 1946.
4. A. Einstein, *Ann. der Physik*, *33*, 1275, 1910.
5. M. Schmoluschowski, *Ann. der Physik*, *25*, 205, 1908.
6. J. Cabannes, *La diffusion moléculaire de la lumière*, Presses Univ. Paris, 1929.
7. Y. Rocard, Thèse, Paris, 1928.
8. K. R. Ramanathan, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, *102*, 151, 1922.
9. F. Zernike, Thèse, Amsterdam, 1915; *Arch. Neerland.*, *14*, 43, 1946.
10. P. Debye, *Rep. Cornell University*, 1945.
11. P. M. Doty, B. H. Zimm et H. Mark, *J. Chem. Physics*, *13*, 159, 1945.
12. J. Putzeys et J. Brostaux, *Farad.*, *31*, 1314, 1935.
13. H. Staudinger, *J. makromolek Chemie*, *1*, 185, 1943.
14. R. Gans dans *Wien-Harms Handbuch Exp. physik*, *19*, 1928; *Physik Z.*, *37*, 19, 1936.
15. P. Debye, *J. physical and Coll. Chem.*, *51*, 18, 1947.
16. P. Drude, *Lehrbuch der Optik*, Leipzig, Hirzel, 1900.
17. W. Ostwald, *Farbe und Licht in Kolloiden*, Steinkopf, Dresden, 1924, pp. 67-70.
18. —— *Ibid.*, p. 253.
19. H. Zocher dans *Kolloidchemisches Taschenbuch*, Akad. Verl. ges., 1935, p. 84.
20. P. Debye et P.-P. Debye, *J. applied Physics*, *15*, 338, 1944.
21. B. H. Zimm, R. S. Stein et P. Doty, *Polymer Bull.*, *1*, 90, 1945.
22. W. S. Stiles, *Phil. Mag.*, *7*, 204, 1929.
23. D. Sinclair, *J. opt. Soc. Amer.*, *37*, 475, 1947.
24. V. LaMer, *J. Phys. Colloid Chem.*, *52*, 65, 1948.
25. W. Heller et E. Vassy, *J. chem. Physics*, *14*, 565, 1946.
26. C. V. Raman et K. Ramdas, *Phil. Mag.*, *3*, 220, 1927.